

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН**

**Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева**

Институт геологии и нефтегазового дела им. К. Турысова

Кафедра химической и биохимической инженерии

ИСАЕВА САБИНА НЕМАТУЛЛАКЫЗЫ

**Исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-
гидроксиэтилакрилата для применения в качестве депрессорной присадки
для высокопарафинистых нефтей**

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**Специальность 7М07109 - «Химическая инженерия углеводородных
соединений»**

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт геологии и нефтегазового дела им. К. Турысова

УДК 628.31

На правах рукописи

Исаева Сабина Нематуллакызы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации	Исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата для применения в качестве депрессорной присадки для высокопарафинистых нефтей
Направление подготовки	7M07109 - «Химическая инженерия углеводородных соединений»

Научный руководитель
Ph.D

Амитова А.А.

«05» июня 2021

Рецензент

Лектор кафедры «ХиТОВПСиП»

КазНУ имени аль-Фараби

Рахметуллаева Р.К.

«07» июня 2022

Нормоконтролер

PhD Амитова А.А.

«05» июня 2022

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой Химическая и биохимическая инженерия,

PhD

Амитова А.А.

«10» июня 2022

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

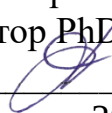
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт геологии и нефтегазового дела им. К. Турысова
Кафедра химической и биохимической инженерии

7M07109 – Химическая инженерия углеводородных соединений

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
Химическая и биохимическая
инженерия
Доктор PhD

 Амито́ва А.А.
«20» мая 2022

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Исаевой Сабине Нематуллакызы

Тема: Исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата для применения в качестве депрессорной присадки для высокопарафинистых нефтей

Утверждена приказом Ректора Университета № _____

Срок сдачи законченной диссертации 13 июня 2022 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: данные полученные в ходе прохождения научно-исследовательской работы магистранта

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) *Синтез сополимеров на основе 2- гидроксизтилакрилата*
- б) *Изучение физико- химических свойств полученных сополимеров*
- в) *Исследование основных характеристик высокопарафинистой нефти месторождений Республики Казахстан*
- г) *Исследование эффективности депрессорных свойств синтезированных сополимеров и сравнительный анализ с существующей промышленной депрессорной присадкой*

Рекомендуемая основная литература: 62 источника

ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименования разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Статус
---	---	--------

Литературный обзор	21 февраля 2022	Выполнено
Экспериментальная часть	2 мая 2022	Выполнено
Результаты и их обсуждение	28 мая 2022	Выполнено

Подписи

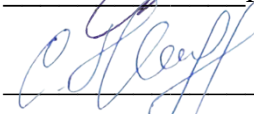
консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, ФИО (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Литературный обзор	Амитова А.А. PhD	22/02/2022	
Экспериментальная часть	Амитова А.А. PhD	3/05/2022	
Результаты и их обсуждение	Амитова А.А. PhD	30/05/2022	
Нормоконтроль	Амитова А.А. PhD	5/06/2022	

Научный руководитель

 Амитова А.А.

Задание принял к исполнению обучающийся

 Исаева С.Н.

Дата

«22» февраля 2022 г.

АННОТАЦИЯ

Тема: «Исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата для применения в качестве депрессорной присадки для высокопарафинистых нефтей».

Ключевые слова: сополимеры, высокопарафинистая нефть, депрессорная присадка, эффективность.

Цель: Синтез и исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата для применения в качестве депрессорной присадки для высокопарафинистых нефтей.

Задачи:

- 1) Синтез сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата и метилакрилата различного состава;
- 2) Исследование физико-химических свойств полученных сополимеров;
- 3) Исследование основных характеристик Акшабулакской нефти;
- 4) Оценка эффективности депрессорных свойств синтезированных сополимеров и сравнительный анализ с существующей промышленной депрессорной присадкой.

Результаты: Проведен синтез сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата и метилакрилата состава 90:10, 80:20, 70:30 мол.%. Проведена оценка синтезированных сополимеров в качестве депрессорной присадки в высокопарафинистых нефтях и сравнительный анализ с существующей промышленной депрессорной присадкой.

ABSTRACT

Title: «Study of physical and chemical properties of copolymers based on 2-hydroxyethylacrylate for use as a pour-point depressant for highly paraffinic crude oils».

Key words: copolymers, highly paraffinic crude oil, pour-point depressant, effectiveness.

Research objective: Synthesis and study of the physical and chemical properties of 2-hydroxyethylacrylate based copolymers for use as a pour point depressant for highly paraffinic crude oils».

Research tasks:

- 1) Synthesis of 2-hydroxyethyl acrylate and methacrylate-based copolymers of various compositions;
- 2) Study of the physical and chemical properties of copolymers;
- 3) Study of the main characteristics of Akshabulak oil;
- 4) Evaluation of the effectiveness of the depressant properties of the synthesized copolymers and a comparative analysis with the existing industrial pour point depressant.

Results: Synthesis of copolymers based on 2-hydroxyethyl acrylate and methyl acrylate composition 90:10, 80:20, 70:30 mol.%. was carried out. The synthesized copolymers were evaluated as a pour point depressant in highly paraffinic oils and a comparative analysis with the existing industrial pour point depressant was carried out.

АНДАТПА

Тақырыбы: «Жоғары парафинді мұнай үшін депрессант ретінде қолдану үшін 2-гидроксиэтилакрилат негізіндегі сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу».

Түйінді сөздер: сополимерлер, жоғары парафинді мұнай, депрессант қоспасы, тиімділігі.

Мақсаты: 2-гидроксиэтилакрилат негізіндегі сополимерлердің синтезі және физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.

Тапсырмалар:

- 1) 2-гидроксиэтилакрилат және әртүрлі құрамды метилакрилат негізіндегі сополимерлердің синтезі;
- 2) Сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу;
- 3) Ақшабұлақ мұнайының негізгі сипаттамаларын зерттеу;
- 4) Синтезделген сополимерлердің депрессиялық қасиеттерінің тиімділігін бағалау және қолданыстағы өнеркәсіптік құю нүктесін депрессантпен салыстырмалы талдау.

Нәтижелер: 2-гидроксиэтилакрилат және метилакрилат құрамы 90:10, 80:20, 70:30 моль.% негізіндегі сополимерлердің синтезі жүргізілді. Синтезделген сополимерлер жоғары парафинді мұнай дағы құю температурасын төмендеткіш ретінде бағаланды және қолданыстағы өнеркәсіптік құю нүктесін депрессантпен салыстырмалы талдау жүргізілді.

РЕФЕРАТ

Магистерская работа содержит 58 стр, 27 рисунков, 7 таблиц и 62 источников.

Объекты исследования или разработки: сополимеры ГЭА-МА состава 90:10, 80:20, 70:30 мол.%, Акшабулакская нефть.

Ключевые слова: сополимеры, высокопарафинистая нефть, депрессорная присадка, эффективность.

Цель: Синтез и исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата для применения в качестве депрессорной присадки для высокопарафинистых нефтей.

СОДЕРЖАНИЕ

Нормативные ссылки	10
Обозначения и сокращения	11
Введение	12
1. Литературный обзор	13
1.1 Проблемы при транспортировке высокопарафинистых нефтей	13
1.2 Способы улучшения низкотемпературных свойств нефти	16
1.3 Депрессорные присадки на основе полимеров	18
1.4 Полимеры на основе 2-гидроксиэтилакрилата	22
2. Экспериментальная часть	27
2.1 Исходные вещества и растворители	27
2.2 Синтез сополимеров ГЭА-МА	27
2.3 Физико-химические методы исследования	27
2.4 Методика определения реологических свойств нефти	28
3. Результаты и обсуждения	33
3.1 Синтез и исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата	33
3.2 Исследование влияния термообработки на реологические параметры нефти Акшабулак	36
3.3 Изучение влияния темпа охлаждения на хладо-текучие свойства нефти месторождения Акшабулак	42
3.4 Исследование эффективности сополимеров на основе 2- ГЭА-МА в качестве депрессорной присадки в высокопарафинистой Акшабулакской нефти	44
3.5 Исследование стабильности реологических параметров Акшабулакской нефти обработанной реагентами ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 и коммерческой присадкой	48
Заключение	53
Список использованных источников	54

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.32-2001. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.1-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

ГОСТ 11851-85. Нефть. Метод определения парафина.

СТ РК АСТМ Д 5853-2010. Стандартный метод испытаний для определения температуры потери текучести сырой нефти (приказом КТРМ МИиНТ РК от 30.12.2010 г. №602-од).

СТ РК АСТМ Д 445-2011. Метод определения кинематической вязкости в прозрачных и непрозрачных жидкостях (расчет динамической вязкости) (приказом КТРМ МИиНТ РК от «12» августа 2011 года № 411-од).

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения
ВА – винилацетат
ГЭА – 2-гидроксиэтилакрилат
ГЭМА – гидроксиэтилметакрилат
ДАЭГ – диакрилат этиленгликоля
ДМФА – диметилформамид
ДП – депрессорная присадка
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
ИКСФ – ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием
ММ – молекулярная масса
ИМС – исходная мономерная смесь
КП – коммерческая присадка
МА – метилакрилат
ММТ – монтмориллонит
МЭГХ – монометиловый эфир гидрохинона
НДП – нанокompозитная депрессорная присадка
НПЗ – нефтеперерабатывающий завод
ПМА – Полиметакрилаты
пЭВА – поли(этилен-со-винилацетат)
СПЛ – сополимер(ы)
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
 $T_{пт}$ – температура потери текучести
 $T_{птт}$ – температура плавления твердых парафинов
ЯМР – Ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Отложение парафинов на стенках скважин и трубопроводов представляет большую проблему при добыче нефти и газа [1]. При транспортировке парафинистой нефти по трубопроводу, когда температура парафинистой нефти падает ниже температуры появления парафина, парафин непрерывно выпадает в осадок из нефтяной фазы, что оказывает ряд негативных воздействий на работу трубопровода и даже вызывает полную закупорку в тяжелых условиях [2]. Твердые парафины являются основным компонентом некоторых углеводородов, добываемых из специальных резервуаров (например, сланцевых), а также являются основным компонентом дизельного топлива и других продуктов нефтепереработки [3]. Основными компонентами парафина являются линейные и разветвленные молекулы углеводородов, которые обычно имеют более 16 атомов углерода и менее 40 атомов углерода. n-алканы с более высоким молекулярным размером будут превращаться в парафин при более высоких температурах. Образование парафина снизит производительность, а также приведет к закупорке трубопроводов. Низкотемпературные свойства текучести парафинистых нефтей считаются определяющим фактором при трубопроводном транспорте. Полимерные присадки, известные как депрессорные присадки (ДП), были разработаны для контроля характера роста кристаллов парафинов с целью улучшения текучести парафинистых нефтей на холоду. В последние десятилетия полимерные депрессорные присадки имеют очень важное практическое применение для снижения температуры застывания и улучшения текучести парафинистой сырой нефти, тем самым снижая стоимость транспортировки парафинистой сырой нефти по трубопроводу. На данный момент депрессорные присадки местного производства изготавливаются в малом количестве, вследствие чего увеличивается импорт дорогостоящей продукции ДП. Таким образом, возникает необходимость разработки и производства продукции, способствующей регулировке низкотемпературных и реологических свойств высокопарафинистых нефтей.

Данная исследовательская работа направлена на изучение свойств сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата для применения в качестве депрессорной присадки для высокопарафинистых нефтей.

Были поставлены следующие задачи:

- 1) Синтез сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата и метилакрилата состава 90:10, 80:20, 70:30 мол.%;
- 2) Исследование физико-химических свойств полученных сополимеров;
- 3) Исследование основных характеристик Акшабулакской нефти;
- 4) Оценка эффективности депрессорных свойств синтезированных сополимеров и сравнительный анализ с существующей промышленной депрессорной присадкой.

1. Литературный обзор

1.1 Проблемы при транспортировке высокопарафинистых нефтей

Транспортировка нефти является одной из основных проблем помимо добычи в нефтяной промышленности [4]. Проблема перетока нефти в холодное время года по трубопроводу без теплосетей является актуальной проблемой для Казахстана и Кумкольского района в частности. Казахстанские нефтяные месторождения в основном имеют парафинистую нефть, которая образует отложения и создает реологические проблемы при транспортировке [5]. В то же время при транспортировке казахстанской нефти по трубопроводу на большие расстояния происходит выпадение парафинов, что может привести к закупорке трубопровода, вызвать дополнительные перепады давления, что еще больше удорожает транспортировку, а в ряде случаев требует больших затрат на ремонт [6-10].

Накопление парафина является сложной и очень трудной проблемой в нефтяной промышленности на протяжении десятилетий. Осаждение парафинов в трубопроводах при температуре помутнения или температуре появления парафинов и ниже может привести к гелеобразованию, которое препятствует потоку, вызывая значительное неньютоновское поведение и увеличивая эффективную вязкость по мере того, как температура парафинистой сырой нефти приближается к температуре застывания.

Кристаллы парафина растут по мере снижения температуры, создавая кристаллическую сетку, которая начинает улавливать молекулы жидкого углеводорода до тех пор, пока нефть не перестанет течь [4-6]. Отложение парафина приводит к сокращению добычи с точки зрения обслуживания и удаления уже образовавшихся отложений, увеличению стоимости производства и транспортировки нефтепродуктов и, главным образом, вызывает ряд проблем с транспортировкой в регионах, где рабочие температуры являются или становятся сезонно очень низкими [7,8].

Нефтяные месторождения Средней Азии очень разнообразны по своему химическому составу. Содержание асфальтенов, парафинов и смол в виде твердой дисперсионной фазы в этих нефтях может достигать 4, 23 и 80% соответственно. Эти нефти можно представить как коллоидную систему с коагуляционной структурой. Структурно-механические свойства отдельных нефтей Средней Азии проявляются даже в области температур до 60°C. Существуют сложности при сборе данных о нефти внутри промысловых резервуаров и транспорте по магистральным нефтепроводам [9].

Существует ряд теорий температуры застывания нефти. 3 основных могут быть разделены. Они перечислены ниже.

Мицеллярная теория рассматривает смесь углеводородов как сильно связанную жидкость, в которой прочная ассоциация молекул приводит к образованию мицелл [10]. Считается, что появление мицелл возможно при температурах, значительно превышающих температуру затвердевания смеси углеводородов. При понижении температуры мицеллы иммобилизуют

значительную часть углеводородов, что приводит к потере подвижности системы независимо от отделения твердой фазы от раствора.

Теория сольватации утверждает взаимодействие кристаллов алканов нормального строения с окружающей углеводородной средой: при понижении температуры вокруг формирующихся кристаллов алканов за счет ориентационных эффектов молекулы жидкой фазы образуют сольватную оболочку. Последний обездвиживает часть дисперсионной среды, что приводит к потере подвижности системы.

Теория кристаллизации, простейшая по своей мотивации, исходит из того, что затвердевание нефтепродуктов происходит за счет образования кристаллической фазы – при понижении температуры выделяются твердые кристаллы нормальных алканов, которые, слипаясь, образуют пространственную сетку (каркас), связывающую жидкую фазу в зазорах псевдорешетки [11].

Возникновение и развитие этих теорий во многом обусловлено природой и особенностями тех образцов углеводородных смесей, которые непосредственно исследовались. В настоящее время большинство исследователей при изучении низкотемпературных свойств нефтей используют кристаллизационную теорию затвердевания нефтей и нефтепродуктов.

Парафиновые отложения приводят к блокировке пласта при интенсификации притока и препятствовали низкотемпературной откачке нефти [12]. Реагенты для снижения температуры застывания / улучшения текучести используются в качестве химических добавок при транспортировке сырой нефти при температурах ниже их температуры появления парафина. Добавление в нефть депрессорных реагентов ослабляет прочность связи между отдельными элементами кристаллической структуры парафинов, что приводит к снижению температуры застывания и улучшению реологических свойств системы.

Парафин – не единственный компонент сырой нефти. Другие компоненты сырой нефти, такие как асфальтены, смолы, более легкие дистилляты, полярные ароматические соединения и т. д., также следует рассматривать как важные факторы, определяющие поведение сырой нефти. Асфальтены представляют собой очень крупные гетерогенные молекулы с конденсированными ароматическими ядрами, которые могут связываться с образованием коллоидных частиц, сильно влияющих на вязкость нефтяной среды и влияющих на кристаллизацию парафина [13].

На отложение парафина влияют несколько факторов. Например, температура стенки трубы (температура охлаждающей жидкости на входе), состав сырой нефти, температура сырой нефти, температура окружающей среды, расход и давление.

Отложение парафина увеличивается с увеличением разности температур между объемом парафинового раствора и холодной поверхностью. Осаждение парафина происходит только тогда, когда температура поверхности ниже как температуры раствора, так и температуры помутнения раствора. Влияние

холодной поверхности стенки трубы (температуры теплоносителя на входе) на отложение парафина изучено и описано во многих работах, где рассматривается как один из основных факторов, влияющих на отложение парафина. [14,15] Основной вывод в этих работах заключался в том, что температура теплоносителя на входе играет важную роль в процессе парафиноотложения: снижение температуры теплоносителя на входе приведет к увеличению парафиноотложения, даже если температура сырой нефти выше, чем температура появления парафина.

Также указано, что состав сырой нефти является одним из основных факторов, существенно влияющих на отложение парафинов и отвечающих за снижение температуры застывания и вязкости. В состав сырой нефти входит смесь молекул различной природы: есть легкие молекулы, такие как метан, ответственные за образование твердых гидратов при высоком давлении и низкой температуре, и тяжелые молекулы, такие как длинные линейные алканы и изопарафины, склонные к фазовому переходу при низкой температуре в фазу как макро-, так и микрокристаллических примесей. Также наблюдается сдвиг в сторону более полярных соединений из-за появления ароматических соединений и присутствия гетероатомов (кислорода, серы и азота) во фракциях, известных как смолы и асфальтены [16-18], которые в своем литературном обзоре отмечают, что количество на отложение парафина влияет концентрация парафина, легких фракций и зародышеобразователей или ингибирующих материалов в сырой нефти.

При ламинарном потоке отложение парафина увеличивается с уменьшением скорости потока. Это можно объяснить наличием большого количества частиц, которые оседают на поверхности. По мере увеличения скорости потока до турбулентных режимов отложение парафина уменьшается из-за увеличения сдвиговой дисперсии. Таким образом, осаждение постепенно уменьшается по мере увеличения турбулентности и скорости потока. В турбулентном течении на всех стадиях преобладает сдвиговая дисперсия. Поведение потока в текущем потоке описывается числом Рейнольдса; выше 2000 часто считается турбулентным потоком. Природа кристаллов воска заключается в том, чтобы прилипать к поверхности трубы с хорошей адгезией между ними; поэтому увеличение скорости потока приводит к разрушению кристаллов парафина на более мелкие частицы, снижая скорость осаждения парафина и предотвращая его за счет сведения к минимуму прилипания парафина к стенке трубы.

Давление падает при добыче нефти из пласта в наземные сооружения. Более легкие углеводороды в пласте, как правило, первыми покидают пласт при падении давления; следовательно, растворимость воска уменьшается. Температура появления парафинов увеличивается с увеличением давления, превышающего давление в точке насыщения, для постоянного состава. Это явление означает, что увеличение давления вокруг однофазной жидкости (выше давления в точке насыщения) усугубляет отложение парафина. Ниже точки насыщения ситуация иная, когда нефть имеет двухфазный состав. Температура появления парафинов уменьшается с увеличением давления до

давления точки насыщения за счет растворения легких углеводородов обратно в жидкую фазу.

Очевидно, что при осаждении кристаллы парафина прилипают к поверхности трубы, таким образом, отложение может также зависеть от свойств поверхности. Когда парафиновый воск оседает на поверхности, он удерживается на месте силами адсорбции. Эти адсорбционные силы зависят от свободной поверхностной энергии как парафина, так и поверхности. Отложения не прилипают к самим металлам, а удерживаются на месте благодаря шероховатости поверхности [19]. Прямой зависимости между отложением парафина и шероховатостью поверхности нет. Однако клеевой состав на поверхности должен быть пропорционален общей площади контакта и, следовательно, связан с шероховатостью поверхности [20]. Молекулы воска движутся навстречу друг другу за счет диффузии и прилипают к стенке. Скорость адгезии во многом определяется разницей температур между стенкой и жидкостью [21]. Внутренние поверхности труб с низким коэффициентом трения также препятствуют отложению, если не отложению, так как кристаллы парафина могут прилипать к стенкам труб только при наличии у них достаточно большого коэффициента трения. Прочность сцепления отложений восковых пробок не имеет большого значения, если они плохо прилипают к стенке трубы. Полевые отчеты показывают, что адгезионная прочность парафиновых отложений, по крайней мере, равна их когезионной прочности, и они прочно прилипают к стенке трубы. Однако при нанесении чистого макрокристаллического воска на стенку стальной трубы в лаборатории это не так. Воск настолько плохо прилипает к стали, что требуется небольшое усилие.

Кристаллизация парафина представляет собой кинетический процесс, начало которого можно описать классической теорией гомогенного зародышеобразования. Несмотря на то, что была проделана большая работа по подходу к отложению парафинов как к термодинамической проблеме, моделирование, основанное на кинетике образования отложений, широко не изучалось. Пасо стремился устранить непонимание процессов кристаллизации и гелеобразования, а также предположение о том, что кинетика отложения парафина не ограничивает скорость отложения, предположение, которое может привести к предсказанию отложения парафина в тех случаях, когда стабильный гель не может форма. Он использовал модельные жидкости, состоящие из *n*-парафиновых компонентов, растворенных в нефтяных минеральных маслах, и применил теорию гомогенного зародышеобразования и кристаллизации, а также дифференциальную сканирующую калориметрию для измерения начала кристаллизации и скорости кристаллизации.

1.2 Способы улучшения низкотемпературных свойств нефти

Казахстанская нефть считается парафинистой с содержанием парафинов до 30% (в зависимости от региона). Высокомолекулярные парафины, смолы и ароматические соединения при низкой температуре начинают создавать

центры кристаллизации и образуют твердые агломераты, которые будут осаждаться из потока и вызывать проблемы с обеспечением потока.

Одним из способов решения проблемы перетока является теплоснабжение, на магистральных трубопроводах устанавливаются обогреватели вдоль трубопровода. Подогревательные станции располагаются вдоль трубы и помогают поддерживать температуру нефти, достаточную для зимней транспортировки. Помимо нагрева, скребки также используются для механической очистки от отложившегося парафина [12].

Разбавление нефти более легкой или растворителем также может рассматриваться как вариант при транспортировке тяжелой нефти. Основной проблемой является источник более легкой нефти, если таковой имеется, и возможная дестабилизация асфальтенов. Таким образом, этот вид взаимодействия должен быть изучен до того, как произойдет какое-либо смешивание.

Другим подходом к работе с тяжелой и сверхтяжелой нефтью является эмульгирование с водой для снижения вязкости жидкости и, таким образом, снижения нагрузки на насосы и увеличения потока нефти в трубопроводе. Эмульсии можно разделить на 3 типа: масло в воде (м/в), вода в масле (в/м) и масло в воде в масле (м/в/м). Масло в воде является наиболее эффективным типом эмульсии для снижения вязкости тяжелой нефти. Например, этот метод используется для транспортировки тяжелой битумной нефти под названием Orimulsion и используется венесуэльской компанией Petroleos de Venezuela в качестве запатентованной технологии. Он использует поверхностно-активное вещество для эффективного создания эмульсии типа масло/вода.

Однако такая технология не может быть использована в Казахстане из-за низких температур в зимнее время и того, что нефть, транспортируемая по магистральным трубопроводам, является товарной с потребностью не более 0,5% обводненности. Итак, в наших условиях остается 2 возможных пути транспортировки нефти.

Подогрев нефти при транспортировке не всегда выгоден с точки зрения температуры застывания пробы нефти. Таким образом, транспортная организация должна тщательно выбирать температуру нагрева. Повышение температуры предварительного подогрева в настоящее время не всегда экономически оправдано из-за высоких энергозатрат. Нагрев трубопроводов, содержащих сырую нефть, потребляет значительное количество электроэнергии, что в конечном итоге увеличивает стоимость проекта транспортировки, а возобновление работы трубопроводов после приостановки может быть проблемой. Таким образом, химическая обработка может быть использована в качестве альтернативы для обогрева трубопровода по трассе.

Для повышения эффективности и безопасности трубопроводов, транспортирующих высокопарафинистую сырую нефть, наиболее часто используемым методом является предварительная обработка высокопарафинистой сырой нефти полимерными депрессантами температуры застывания. Обычно депрессорные присадки (ДП) используются для контроля температуры застывания и отложения парафинов. Их основными

компонентами являются полимерные соединения, которые используются для модификации кристаллов парафина и предотвращения образования кристаллической сетки, которая затем затвердевает в нефти. Полимеры ДП прикрепляются к кристаллу парафина, выделенному из гомогенной пробы нефти, и модифицируют его, делая невозможным дальнейший рост кристалла.

Высокопарафинистая сырая нефть состоит из значительного количества парафина ($C_{16} \sim C_{40}$), (обычно ≥ 5 мас.%). Парафиновый воск обладает характеристиками растворения при более высоких температурах и осаждения при более низких температурах, особенно ниже температуры появления парафина. Эти осажденные кристаллы воска имеют пластинчатую или игольчатую форму и склонны к агломерации, что приводит к образованию трехмерных сетей в трубопроводах, вызывая снижение текучести сырой нефти. Явления отложения парафина уменьшают эффективный диаметр трубопровода, а также могут вызвать полномасштабную закупорку трубопровода в условиях суровых низких температур, останавливая работу трубопровода [22]. Поэтому улучшение трубопроводного транспорта и улучшение реологических свойств сырой нефти являются основными направлениями нефтяной промышленности.

1.3 Депрессорные присадки на основе полимеров

В последние годы разработаны эффективные депрессорные присадки для различных видов нефтепродуктов; некоторые из этих добавок уже производятся в промышленных масштабах. Технология депрессорной присадки (ДП) улучшает текучесть сырой нефти при более низких температурах за счет добавления химических добавок, таких как полимеры гребенчатого типа: полиакрилаты и сополимеры алкилмалеинового ангидрида, которые изменяют структуру и морфологию кристаллов парафина, что приводит к меньшей агломерации кристаллов парафина. Он имеет дополнительные преимущества, заключающиеся в простоте эксплуатации, минимальных затратах и в отсутствии дополнительной обработки сырой нефти. Поэтому технология ДП считается простым и эффективным методом транспортировки сырой нефти [23]

Полимеры широко используются в современном мире из-за их низкой стоимости и простого процесса производства, что находит широкое применение в нефтепромыслах. Одним из основных применений полимеров является разработка полимерных добавок для нефтепромысловых работ и транспортных целей [24, 25, 26, 27]. Обычные полимерные депрессорные присадки синтезируют с использованием гомо- и сополимеров различных мономеров. Их взаимодействие с молекулами сырой нефти включает механизмы поверхностной адсорбции, зародышеобразования и совместной кристаллизации, тем самым изменяя рост и морфологию кристаллов парафина. Молекулы ДП часто содержат два основных фрагмента: полярные фрагменты и неполярные фрагменты. Неполярные фрагменты представляют собой длинные алкильные цепи, которые могут взаимодействовать с

парафиновыми восками посредством нуклеации, адсорбции или кокристаллизации. Полярные фрагменты, такие как винилацетат (ВА) и малеиновый ангидрид (МА), могут прерывать рост кристаллов воска и модулировать морфологию кристаллов воска. На сегодняшний день полимерные ДП можно классифицировать на два типа: линейные сополимеры и гребенчатые сополимеры. Для линейных сополимеров, таких как поли(этилен-со-винилацетат) (ЭВА), длинные алкильные цепи расположены в позвоночнике; для гребенчатых сополимеров, таких как полиметилакрилат, поли(стирол-ко-октадецилмалеимид) и акрилатные сополимеры, длинные алкильные цепи в основном расположены в боковой цепи. Гребенчатые полимерные ДП были широко изучены из-за их превосходной способности разрушать температуру застывания и универсальной молекулярной.

Начаты серьезные исследования в области разработки полимерно-неорганических нанокомпозитов или наногибридных материалов. Ранее были разработаны нанокомпозитные депрессоры, показавшие значительное снижение температуры застывания сырой нефти и улучшение реологических характеристик. Один тип наногибридной депрессорной присадки был приготовлен на основе органически модифицированного нано-SiO₂ в этилене и винилацетате, и его влияние было оценено на свойства текучести на холоду модельного парафинистой нефти (содержание парафина 25 мас.%). Содержание винилацетата (ВА) в ЭВА повлияло на взаимодействие модифицированных наночастиц с ЭВА. Таким образом, было использовано оптимизированное значение 32% ВА в ЭВА, чтобы обеспечить наилучшее улучшение потока для модели парафинистой нефти при концентрации наногбрида 500 ppm. Наблюдалось значительное снижение температуры застывания с 34°C до 5°C. Возможный механизм такого резкого улучшения заключается в том, что наногибридный ДП действует как центр зародышеобразования, способствуя кристаллизации парафина, что приводит к образованию кристаллов парафина компактного размера и тем самым вызывает более слабую сетчатую структуру парафина [28]. Другой нанокомпозит, а именно НДП, на основе монтмориллонита (ММТ) и ЭВА, был нанесен на парафинистую сырую нефть (содержание парафина = 30,9%), и он показал улучшенную текучесть. НДП при добавлении в сырую нефть показал существенное снижение температуры застывания на 14°C и снижение вязкости до 87,4% при минимальной дозировке около 50 частей на миллион. Механизм действия для этого восстановления заключается в том, что ЭВА сокристаллизуется с цепями парафина и изменяет форму и размер кристаллов парафина, в то время как наночастицы обеспечивают гетерогенные центры зародышеобразования для осаждения кристаллов парафина. Наночастицы также вызвали зарядку молекул парафина, что приводило к существенному электростатическому отталкиванию [29].

В других работах Yao et al. [30] провели обширные исследования по применению нанокомпозитов поли(октадецилакрилат)/глина в качестве ДП для парафинистых образцов сырой нефти (содержание парафина ~15–16,5 мас.%). Нанокомпозиты были приготовлены с помощью методов смешивания

растворителей или смешивания в расплаве, и было обнаружено, что нанокompозитные ДП были диспергированы в масляной фазе в виде микроразмерных частиц композита, которые могут действовать как шаблоны зародышеобразования воска, а затем приводить к более крупным и более крупным частицам. морфология кристаллов компактного парафина, которая была подтверждена детальным микроскопическим исследованием образцов сырой нефти и сырой нефти, легированной депрессором, что еще больше улучшило реологические свойства высокопарафинистой сырой нефти. Были разработаны многочисленные полимерные нанокompозиты с использованием метода полимеризации *in situ*, такие как GO/поли(Сп-акрилат), полистирол/графен [31], поли(метилметакрилат)/расширенный графит[32] и др.

Метакрилатные полимеры широко используются как в качестве депрессорных присадок (ДП), так и в качестве присадок, улучшающих индекс вязкости (VII) для смазочных масел.

Известно, что эффективность депрессоров этого типа связана с длиной алкильных боковых цепей входящих в их состав сложных эфиров метакрилата, а также зависит от природы нефти. Полиметакрилаты (ПМА) с относительно короткими алкильными группами (от 10 до 14 атомов углерода) эффективны в качестве депрессорных присадок в нефти с низкой температурой застывания, содержащих в основном парафины с короткой цепью, в то время как в нефти с высокой температурой застывания, содержащих длинные н-парафины, требуются длинноцепочечные парафины. (от 16 до 20°C) полиметакрилатов. Полимеры простых эфиров или гомополимеры являются плохими депрессорами, и, следовательно, два или более эфира метакрилата, имеющие алкильные группы от 1 до 22 атомов углерода, используются в различных комбинациях. Литературные сообщения указывают предпочтительные значения средней боковой цепи в диапазоне от 12,6 до 14,8 атомов углерода. Аналогичным образом, VII на основе ПМА для использования в моторных маслах (часто с депрессорными свойствами) чаще всего представляют собой 5 сополимеры трех сложных эфиров метакриловой кислоты, т. е. алкилметакрилата с короткой, средней и длинной цепью. Соотношение трех мономеров обычно выбирают таким образом, чтобы средняя длина алкильной боковой цепи, 1, составляла около девяти атомов углерода, при этом предпочтительная комбинация определяется свойствами взаимодействия парафинов. Для обеспечения депрессорных свойств в состав этих присадок должны входить метакрилаты, имеющие линейные алкильные группы не менее чем с 14 атомами углерода. Также были заявлены недиспергирующие и диспергирующие VII, обладающие свойствами ДП, на основе сополимеров метакрилатов с акрилатами или с ними. Было показано, что сополимеры метакрилата и стирола также можно использовать в качестве депрессоров, но их оптимальная депрессорная активность обнаруживается при большей средней длине боковой цепи, 1, в диапазоне от 13 до 17.

Из-за сложности явлений механизм депрессии температуры застывания до сих пор остается спорным. До настоящего времени термодинамическими

исследованиями было продемонстрировано, что причиной понижения температуры застывания является сокристаллизация добавки с наиболее высокоплавкими парафинами. диапазоны температур таллинга воска и полимера перекрываются. Важные шаги к пониманию того, как функционируют ДП, также были предприняты с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурного исследования бинарных смесей модельных парафинов и ПМА. Выявлено, что только часть боковых цепей ПМА свободна для участия в кристаллизации, т. е. метиленовые группы, расположенные дальше от основной цепи. Частичная сокристаллизация в таких смесях была отмечена только тогда, когда кристаллизующаяся часть алкильных групп была достаточно длинной, чтобы быть близкой к размеру молекул парафина[33].

Как указывалось выше, самый последний интерес к депрессантам температуры застывания обнаружен в поли(метакрилатных) полимерах. Действительно, метакрилатно-акрилатные полимеры, по-видимому, являются самым популярным классом депрессантов температуры застывания, используемых в настоящее время. На коммерческой основе доступна линия поли(метакрилатных) депрессантов температуры застывания от компании Rohm and Haas под торговым названием Acryloid. Также доступны аналогичные продукты от Техасо под торговым обозначением TLA, за которым следует числовой суффикс или ТС, за которым следует числовой суффикс.

Существует также существенная патентная активность, связанная с депрессантами температуры застывания, которые содержат поли(метакрилатные) композиции. Таким образом, патенты US3607749 и US4203854A [34] раскрывают поли(метакрилат) как улучшители индекса вязкости, но без каких-либо данных об их низкотемпературных характеристиках. В частности. US3607749 раскрывает смесь высокомолекулярного полиметакрилата с низкомолекулярным полиметакрилатом в качестве улучшителя индекса вязкости.

Патент №4073738 раскрывает использование депрессорной присадки, которая включает алкилакрилат или алкилметакрилат, где боковая цепь алкильной группы может иметь от 8 до 30 атомов углерода и предпочтительно от 8 до 22 атомов углерода [35]. Патент США 4088589 раскрывает комбинацию депрессорных присадок, одна из которых может представлять собой маслорастворимый полимер алкилакрилата или метакрилата, который содержит боковую цепь, содержащую от 10 до 18 атомов углерода в алкильной группе [36].

Патент US2655479A [37] Munday и др. направлен на полиэфирные депрессанты и особенно касается средней длины боковой цепи акрилатных полимерных депрессантов. В колонке 3, начиная со строки 49, патент гласит, что полимеры одиночных эфиров или гомополимеров не являются хорошими депрессантами температуры застывания, но что сополимеры, как правило, являются хорошими депрессантами температуры застывания. В колонке 4, начинающейся со строки 44, указано, что необходимо, чтобы средняя длина

боковой цепи находилась в диапазоне от примерно 11,0 до примерно 13,5 атомов углерода на моль мономера. Однако этот патентообладатель использует комбинацию только двух полимеров для получения этой длины боковой цепи, и результаты являются неудовлетворительными.

DE2047448A1 [38] раскрывает присадки для снижения вязкости в сырой нефти на основе парафина. Добавки представляют собой смеси поливиниловых эфиров и этилен-винилацетатных сополимеров.

Особенно выгодные депрессанты температуры застывания могут быть получены путем получения указанных сополимеров трансплантата на основе сополимеров этилен-винилового эфира с использованием алкил(мет)акрилатов, имеющих углеродные радикалы от C_{18} до C_{22} . Такие продукты, однако, имеют тот недостаток, что их растворы в углеводородах, особенно упомянутые концентраты, могут затвердевать в процессе охлаждения до комнатной температуры. Соответственно, они сначала должны быть расплавлены для использования, что означает дополнительную работу для пользователя.

Одним из наиболее важных коммерческих полимеров являются полиакрилаты и полиметакрилаты. Эти названия используются для ряда полимеров, полученных в реакции радикальной полимеризации акриловых соединений, т.е. акриловой и метакриловой кислот и их производных: сложных эфиров, нитрилов и амидов [39]. Мономеры / сомономеры, используемые для производства акриловых полимеров (полиакрилатов), основаны на структуре акриловой кислоты, в то время как в случае метакриловых полимеров (полиметакрилатов) структура основана на метакриловой кислоте, которая является метилпроизводным акриловой кислоты [40]. Их структурные формулы показаны на рисунке 1.1.

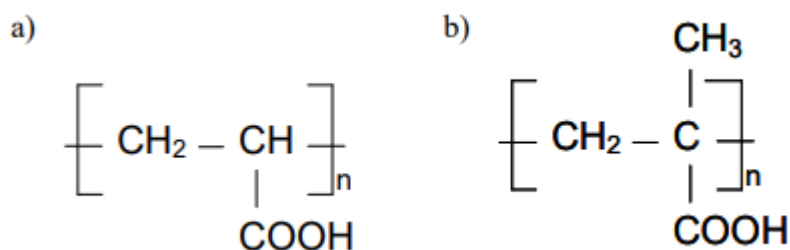


Рисунок 1.1 – Структурная формула а) полиакрилата и б) полиметакрилата.

1.4 Полимеры на основе 2-гидроксиэтилакрилата

2-гидроксиэтилакрилат – ГЭА) - гидрофильный мономер акрилового типа., широко применяемых при получении водорастворимых полимеров, привитых полимеров и гидрогелей.

ГЭА представляет собой асимметрично замещенный этилен, имеющий следующую формулу:

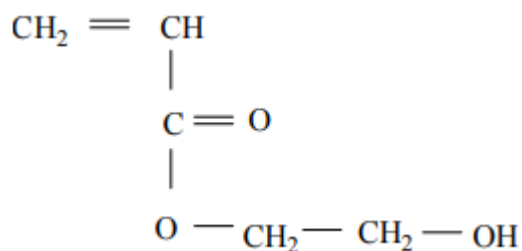


Рисунок 1.2 – Структурная формула 2-гидроксиэтилакрилата.

Мономер кипит при 82°C, имеет плотность 1,106 г / мл при 25°C и температуру вспышки 99°C. ГЭА-это прозрачный, бесцветный, опасный загрязнитель окружающей среды и токсичная жидкость с проникающим и неприятным запахом. Он стабилизирован 200-400 ppm монометилового эфира гидрохинона (МЭГХ), и его приходится обрабатывать в холодных условиях.

Коммерческий ГЭА может быть синтезирован в одну стадию из метилакрилата или акриловой кислоты путем реакции переэтерификации с этиленгликолем или оксидом этилена:

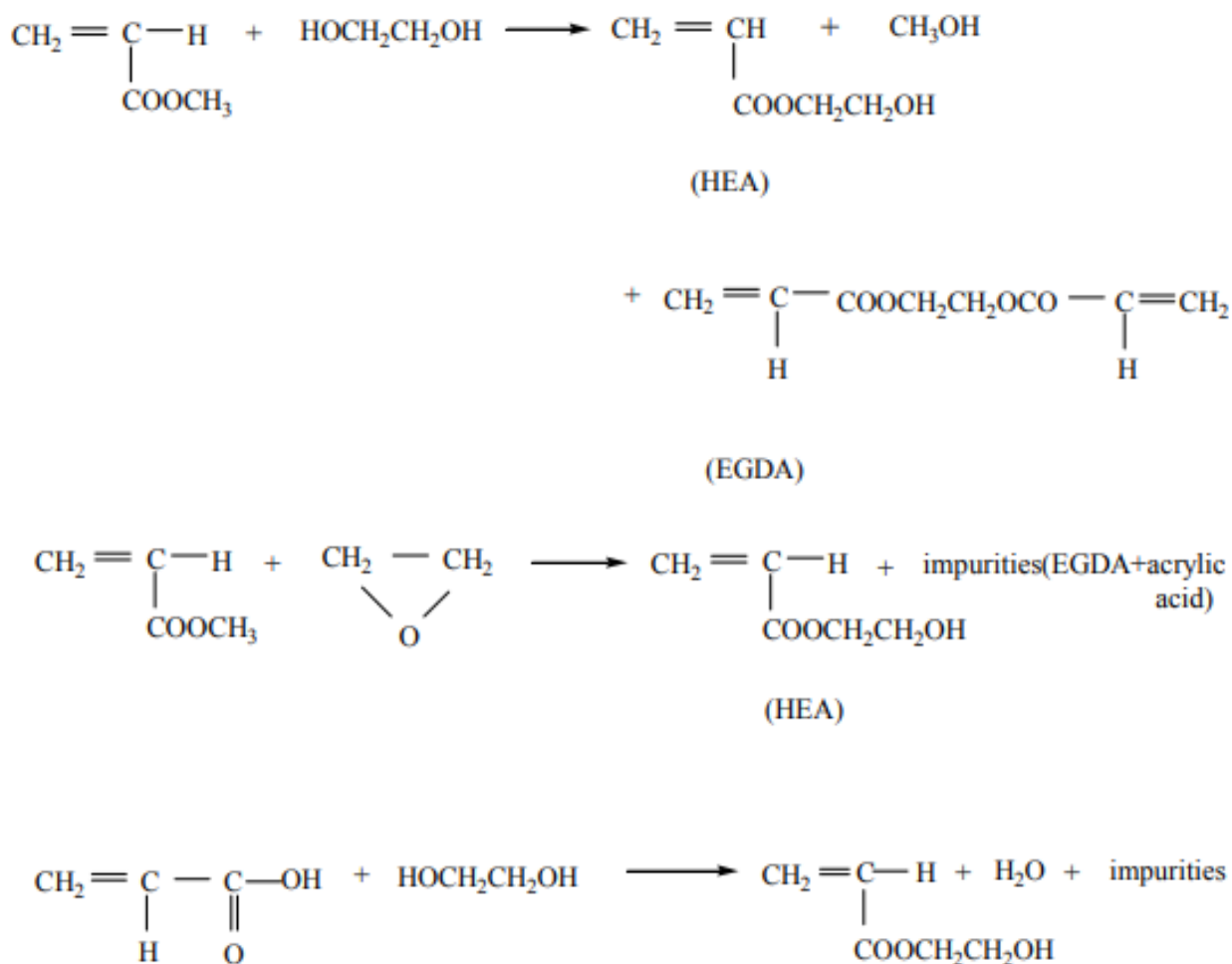


Рисунок 1.3 – Реакция синтеза 2-ГЭА.

Коммерческий мономер ГЭА всегда содержит примеси, такие как этиленгликоль, акриловая кислота и диакрилат этиленгликоля (ДАЭГ). Особенно наличие ДАЭГ приводит к сшиванию, а в присутствии большого количества акриловой кислоты никакой полимеризации не наблюдается. Полимеризация неочищенного или плохо очищенного мономера может быть либо медленной и неполной, либо приводит к образованию нерастворимых твердых веществ. Поэтому очень важно, чтобы мономер был очищен перед полимеризацией.

Многие авторы отмечают, что на основе ГЭА можно получить различные полимеры. Sawran совместно с коллегами [41] продемонстрировал способ сшивания ГЭА с помощью УФ-излучения на целлюлозу. Полученные таким образом СПЛ исследовались ИК-спектроскопией с преобразованием Фурье, методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ФОК) и методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Показано, что полученная СПЛ обладает высокой устойчивостью к температурному воздействию и высокой прочностью по сравнению с исходными компонентами.

Ли и его коллеги [42] с помощью линейного соотношения энергии сольватации качественно описали свойства адгезивов для трансдермальных веществ на основе ГЭА и определили параметр взаимодействия между адгезивом и молекулой лекарства.

Ю Джин и его коллеги [43] исследовали физико-химическую характеристику смеси гидрогеля, синтезированной методом сополимеризации фотиницилирования глицид-метакрилового производного гиалуроната с ГЭА. Для полученных гидрогелей коэффициент диффузии воды и беноата натрия в геле уменьшается по мере увеличения содержания ГЭА в сополимере. Степень набухания такого гидрогеля не уменьшается даже при многократно повторяющихся циклах процесса набухания-усыхания. В связи с этим перспективно их применение не только в фармацевтике, но и во многих отраслях промышленности.

Соса и его коллеги [44] исследовали кинетику «живой» контролируемой гомополимеризации ГЭА в блоке и растворении по механизму Радикальной полимеризации, проходящей по атомному транспорту. Было показано, что Кинетика полимеризации является первой последовательностью, что молекулярная масса линейно увеличивается из-за конверсии, а степень полидисперсности постоянна на протяжении всей реакции. Проводя сополимеризацию ГЭА s-сульфатной винилмеркаптоацетата с Na-й солью, Сан и его коллеги [45] получили полимеры, которые растворяются в воде, но под действием окислителя быстро превращаются в водорастворимый материал. При добавлении восстановителей эти полимеры снова растворяются в воде. Такое изменение растворимости объясняется обратимым образованием в полимере сшитых S-S связей. Коуи и его коллеги [46] исследовали реакцию сополимеризации между ГЭА и итакановой кислотой в нескольких растворителях. Показано, что в протонных растворителях, таких как вода, метанол, этанол, изопропиловый спирт и Н-бутанол, константы сополимеризации несколько зависят от природы растворителя r_1 и r_2 . В

результате сополимеризации в апротонном растворителе – диметилформамиде (ДМФА) значения r_1 и r_2 различны, но свойства сомономеров были аналогичны реакциям, протекающим в водной среде.

Авторы [47] в своей работе исследовали анионную полимеризацию ГЭА и его производных под действием различных веществ. Методом жидкостной хроматографии были исследованы олигомеры, образующиеся в результате анионной полимеризации. Установлено, что в продуктах полимеризации кроме специальных, концевых гидроксид(мет)акрилатных олигомеров содержатся дигидроксильные макромолекулы, макроциклы, а в исключительных случаях – карбоцептические фрагменты макромолекулы. Показано, что применение методов анализа полимеров в условиях, приближенных к критическим, сопровождается реакцией интенсивного межцепочного обмена, а также реакцией макроциклизации с образованием конечной макромолекулы при анионной полимеризации ГЭА и ГЭМА.

Исследованы реологические свойства гидрогелей на основе редко сшитых сополимеров акриловой кислоты и акриламида. Установлена их взаимосвязь с условиями строения и механического воздействия трехмерной полимерной сетки, определяемая соотношением мономеров и частотой шва. Показаны диапазоны параметров, при которых гидрогели проявляют дилатантные свойства, а также свойство образования нарушенной структуры является максимальным. За последнее десятилетие во многих областях биомедицины нашли применение трехмерные гидрогели, обладающие вязкоупругими свойствами. Примером может служить иммобилизованный вариант гидрогелей на основе крови и гидрогели на основе акриламида с пролонгированной секрецией с хлоргексидином. На их основе проведены биомедицинские испытания полученных композитов и изготовлен эффективный противоожоговый материал.

В работе [48] синтезированы набухающие в воде полимерные решетки на основе макродиазоцианатов различного строения и полиакриловой кислоты (ПАК). Методом спинного зонда идентифицировали гидрофильные и гидрофобные локальные участки набухших клеток (гидрогели). Показано, что локальная область, ответственная за гидрофобные взаимодействия, напрямую связана с мономерным содержанием макродиазоцианатов. Высвобождение физиологически активных соединений из отечных полимеров, содержащих лекарственные средства, объясняется различием гидрофобно-гидрофильных систем и локальных участков.

Филиппова О.Е. В обзорной статье факторами, определяющими молекулярный феномен многих полимерных гелей, являются: Ван-дер-Ваальс; кулон; полностью сосредоточены на гидрофобных взаимодействиях и водородных связях. Рассмотрены закономерности кинетики набухания геля. Акцентируя внимание на природе сверхнабухающих гелей, областях применения гидрогелей на их основе, таких как мембраны с регулируемой проницаемостью, катализаторы с регулируемой активностью, «мягкие» манипуляторы и др. рассмотрены способы применения [49].

Композитные нити используются в качестве носителей лекарственных

средств и физиологически активных соединений. Исследовано влияние pH, ионной силы и температуры среды на их физико-химические свойства. Установлено, что сорбционные свойства сформированной решетки увеличиваются с увеличением процентного содержания бентонитовой глины в сополимере [50-52].

Параметры гидрогеля, образованного решетчатой структурой полимера, напрямую связаны не только с его величиной шва, но и с изменениями в окружающей среде (pH, температура, индуцированная сила, электрическое поле и др.) [49, 53, 54]. Если функциональная группа одного из мономеров в исходной смеси мономеров в полученном сополимере склонна к ионизации, то pH среды непосредственно влияет на сополимер на его основе. А если длина алкильной группы в одном из сомономеров велика, то образующийся полимер обладает термочувствительными свойствами. Широко применяется использование водорастворимых или отечных сополимеров, полученных с использованием этих свойств, в медицинской практике в качестве носителя лекарственного средства, дегидрататора белков [51, 52].

Сафрени А. [55] получил гидрогели, реагирующие на изменение температуры в блоке и растворителе, путем радиационного сшивания отечных сополимеров на основе ГЭА-гидроксипропилакрилата. Образовавшиеся полимеры были очень прочными и термостойкими.

М. Прадас и его коллеги [56] - синтезировали перфорированные гидрогели этиленгликольдиметакрилата и сополимера ГЭА в воде и этаноле. Структуру полученных пор определяли методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что природа растворителя влияет на образование перфорированных гелей. Кроме того, методом динамического светорассеяния определяли зависимость концентрации связующего от молекулярной массы полученного полимера.

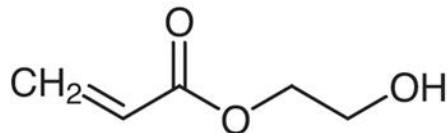
Термомеханические свойства вышеуказанных гелей были определены с помощью дифференциального сканирующего калориметра и сделаны выводы. Расположение температуры глазури ПГЭА в нижней зоне объясняется начальным разложением воды в решетчатой структуре. Рассмотрено выделение воды при термообработке в сополимере на основе ПГЭА-ПЭА и установлено, что сорбция воды представляет собой процесс, поглощающий теплоту [57].

Кроме того, в [58] показаны способы получения полностью взаимодействующих гидрогелей на основе полиэтилакрилата и полиметилакрилата ПГЭА. Ю Джин и его коллеги получили полупроницающую решетку путем взаимодействия сополимера на основе гидроната (ГА) и глицидилметакрилата (ГМА) с водным раствором линейного ГЭА. Было показано, что модифицированные ГАК сополимеры ГМА-ГА могут быть получены на большой площади при различных соотношениях (массовые соотношения ГЭА и ГМА-ГА: 1:20 = [ГМА-ГА]: [ГАА]). Было обнаружено, что их начальная степень отека практически не меняется.

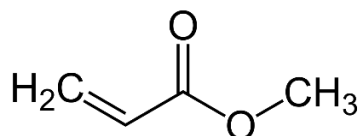
2. Экспериментальная часть

2.1. Исходные вещества и растворители

2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) производства «Sigma-Aldrich» ($T_{\text{кип.}} = 61^\circ\text{C} / 3 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1.4500$, $\rho = 1.106 \text{ г/см}^3$).



Метилакрилат (МА) производства «Sigma-Aldrich» ($T_{\text{кип.}} = 78-81^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 0,95$).



Персульфат калия – инициатор эмульсионной полимеризации марки «х.ч.» с содержанием основного вещества 99,9%.

Этиловый спирт – ($T_{\text{кип.}} = 78^\circ\text{C} / 101,325 \text{ кПа}$, $n_D^{20} = 1,3612-1,3618$).

Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду.

2.2. Синтез сополимеров ГЭА-МА

Водорастворимые линейные (со)полимеры ГЭА-МА состава 90:10, 80:20, 70:30 синтезировали методом радикальной сополимеризации 50 % раствора смеси ГЭА:МА различного состава в водно-этанольном растворителе в присутствии персульфата калия при 60°C . Сополимеризацию проводили в ампулах из молибденового стекла. Содержимое ампул для освобождения реакционной смеси от кислорода продували аргоном в течение 20 минут. Вещественную радикальную полимеризацию линейных МА с ГЭА мономеров инициировали термораспадом персульфата калия. Полученные линейные сополимеры переосаждали в гексане для очистки от непрореагировавших мономеров. Полученные образцы высушивали под вакуумом до постоянного веса, а после готовили растворы.

2.3. Физико-химические методы исследования

Составы сополимеров, выделенных на ранних степенях конверсии, определены по ЯМР ^1H -спектрам, которые были записаны на ЯМР спектрометре Bruker ARX300 (США) при 300 МГц.

Кинетику сополимеризации изучали методом дилатометрии.

Молекулярно-массовые характеристики исследованы гель-проникающей хроматографией.

Определение средневязкостной молекулярной массы СПЛ ГЭА-МА рассчитывали по величинам характеристической вязкости в вискозиметре Убеллоде по формуле:

$$[M] = 2.7 \cdot 10^{-4} \cdot M_{\eta}^{0.71}$$



Рисунок 2.1 – Вискозиметр Убеллоде.

2.4. Методика определения реологических свойств нефти

Температуру потери текучести ($T_{пт}$) определяли на установке «S.D.M.–530» (Германия), снабженной тремя камерами для поддержания температур 0, -17 и -34°C, согласно СТ РК АСТМ Д 5853. Пробу образца нефти нагревали до 60°C и вводили в нее рассчитанное количество депрессорной присадки. Смесь перемешивали с помощью электромеханической мешалки при заданной температуре в течение 30 минут. Затем образец с нефтью медленно охлаждали до 20°C и осуществляли дальнейшие измерения.

Испытуемый продукт заливали в пробирку и погружали в охлаждающую смесь. После того как продукт принимал температуру, намеченную для определения температуры застывания, пробирку наклоняли под углом 45° и наблюдали за смещением мениска пробирки. При спускании мениска проводили испытания дальше, вынимая пробу по снижению температуры на каждые 4°C до тех пор пока мениск не застынет. Температуру потери

текучести образца фиксировали по не смещающемуся мениску в течение 1 минуты.



Рисунок 2.2 – Установка «S.D.M.– 530» (Германия)

Плотность нефти определяли с помощью нефтяных ареометров в термостатируемых цилиндрах для измерения плотности Technoglass (Голландия) в соответствии с ГОСТ 3900-85.

Ареометр погружали в испытуемый продукт, снимали показания по шкале ареометра при температуре испытания и пересчитывали результат на плотность при температуре 20 °С.

Выделение парафинов, асфальтенов и смол из нефти проводили по методикам ГОСТ 11851-85.

Методика основана на различной растворимости компонентов АСПО в растворителях и их сорбционной способности к силикагелю. Органическая часть АСПО заливалась гептаном в объемном соотношении 1:40, эффективно перемешивалась и ставилась на 15 – 16 часов в темное место. В гептане растворились углеводороды и смолы и осадились асфальтены, которые смывали на фильтр свежей порцией гептана. Фильтр с асфальтенами сушили при 80°С до постоянного веса. Определяли процентное содержание асфальтенов по отношению к массе образца АСПО.

Оставшиеся углеводороды и смолы смешивали с силикагелем марки АСКГ в соотношении 1:6 (масс.). Эту смесь выдерживали в течение 6 – 8 часов

для лучшей адсорбции. Смесь в патроне из фильтровальной бумаги загружали в аппарат Сокслета. Углеводороды экстрагировали гексаном до появления бесцветного растворителя. Далее экстракцию смол с силикагелем продолжали спирто-эфирной смесью. От растворов парафинов и смол отгоняли растворители. Колбы с органическими остатками доводили до постоянного веса в сушильном шкафу и определяли их содержание по разности масс колбы с остатками и пустой колбы. Массу каждого остатка относили к массе образца АСПО и определяли его содержание (% масс.).

Кинематическую вязкость определяли согласно СТ РК АСТМ Д 445-2011 с помощью вискозиметра Штабингера SVM3001 (Австрия).



Рисунок 2.3 – Вискозиметр Штабингера SVM3001 (Австрия)

Эффективную вязкость и напряжение сдвига измеряли в соответствии с ГОСТ 1929, с применением ротационного реометра фирмы «Brookfield» модель «EuroPhysics Rheo 2000» (Великобритания) с использованием термостатируемой цилиндрической измерительной системы МК-СС45 (MS-CC45) типа «цилиндр-цилиндр» и измерительного цилиндрического элемента МВ-СС 45 (MB-CC 48).

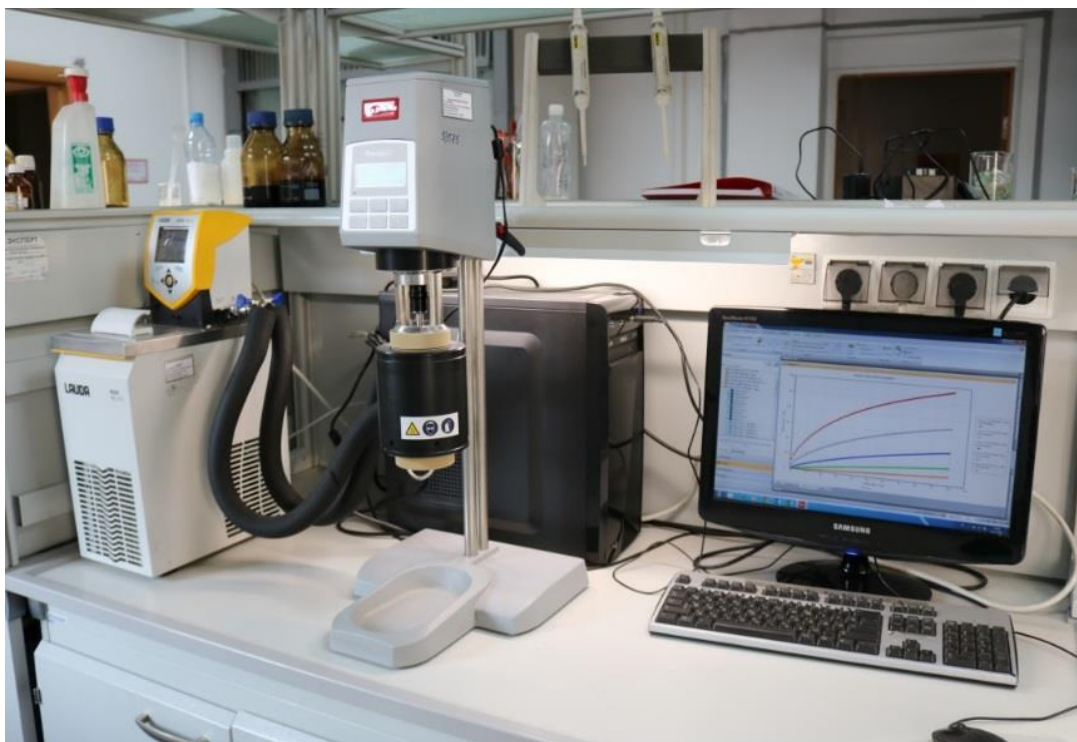


Рисунок 2.4 – Ротационный реометр «Brookfield» модель «EuroPhysics Rheo 2000» (Великобритания)

Микроструктуру нефти определяли на установке Linkam Hot Stage (Голландия), состоящей из поляризационного микроскопа Euromex (Голландия) со встроенной видеокамерой VC 301.



Рисунок 2.5 – Установка Linkam Hot Stage (Голландия)

С помощью специализированной компьютерной программы изображение в объективе камеры выводили на монитор в виде микрофотографии. Образец нефти помещали на специальный

терморегулируемый столик LTS 350. Температурный режим контролировали нагревательной пластиной TMS 94 и охлаждающей системой LNP, управляемыми также через компьютер.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Синтез и исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата и метилакрилата

В настоящей работе для синтеза полимеров использован подход, основанный на сополимеризации мономеров с существенным различием в гидрофильно-гидрофобном балансе химической структуры, что позволяет регулировать соотношение гидрофильных и гидрофобных звеньев в макроцепях. В данной работе качестве исходных мономеров взят гидрофильный 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) и гидрофобный метилакрилат (МА).

Радикальную сополимеризацию ГЭА и МА проводили в этаноле в присутствии персульфата калия в качестве инициатора.

Полученные линейные сополимеры переосаждали в гексане для очистки от непрореагировавших мономеров. Полученные образцы высушивали под вакуумом до постоянного веса.

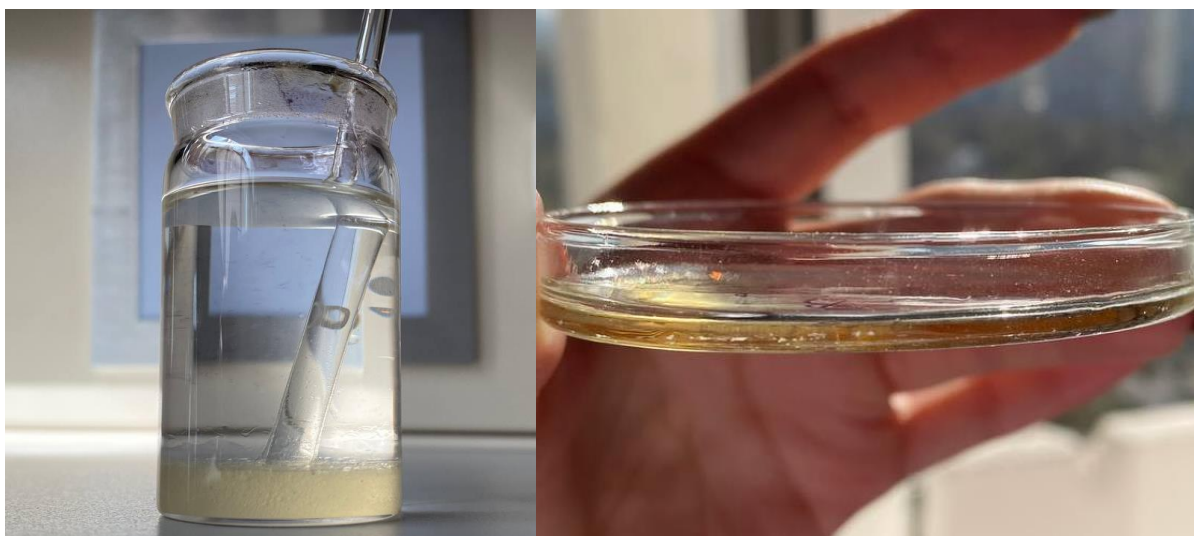
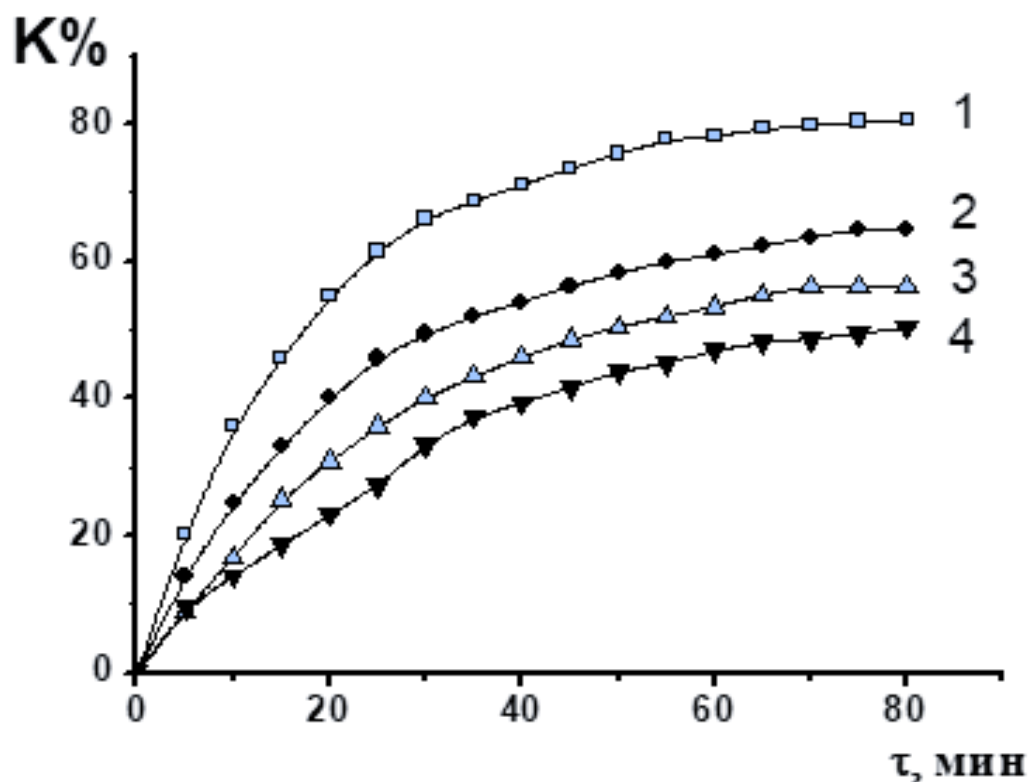


Рисунок 3.1 – Образцы синтезированных сополимеров ГЭА-МА

Для оценки относительной активности сомономеров ГЭА и МА методом дилатометрии была изучена кинетика процесса (рисунок 3.2) и установлено, что скорость сополимеризации существенно зависят от соотношения сомономеров в исходной мономерной смеси (ИМС). С увеличением концентрации МА в ИМС скорость процесса снижается, что свидетельствует о более высокой активности ГЭА в процессе сополимеризации по сравнению с МА.



ИМС = ГЭА (1); [ГЭА]:[МА] = 90:10 (2), 80:20 (3), 70:30 (4) мол. %.

Рисунок 3.2 – Кинетика сополимеризации ГЭА с МА

Для СПЛ методом ЯМР (^1H)-спектроскопии определен состав по соотношению интегральных интенсивностей сигналов ЯМР-спектра в области 4,70-4,81 м.д. принадлежащих положению к протонам гидроксильной группы ГЭА а также интенсивности сигналов, наблюдаемых в области химических сдвигов при 0,84-0,9 м.д., типичных для протонов концевой метильной группы МА (в качестве растворителя использовался ДМСО- d_6) (Рис. 3.3).

Таблица 3.1 - Параметры ^1H ЯМР спектров СПЛ ГЭА – МА

Химический сдвиг, м.д.	Типы протонов		Мономерные звенья ГЭА и МА в структуре сополимеров
1.55 - 1.65	$-\text{CH}_2-$	(a)	$ \begin{array}{c} \text{a} \quad \text{b} \\ (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \text{c} \quad \text{d} \quad \text{e} \end{array} $ (ГЭА)
2.20 - 2.25	$-\text{CH}-$	(b)	
3.97 - 3.99	$-\text{CH}_2-$	(c)	
3.53 - 3.55	$-\text{CH}_2-$	(d)	
4.70 - 4.81	$-\text{OH}$	(e)	

1.55 - 1.65	-CH ₂ -	(a)	$ \begin{array}{c} \text{a} \quad \text{b} \\ (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_m \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{c} \end{array} $
2.20 - 2.25	-CH-	(b)	
0.84 - 0.90	-CH ₃ -	(c)	
			(MA)

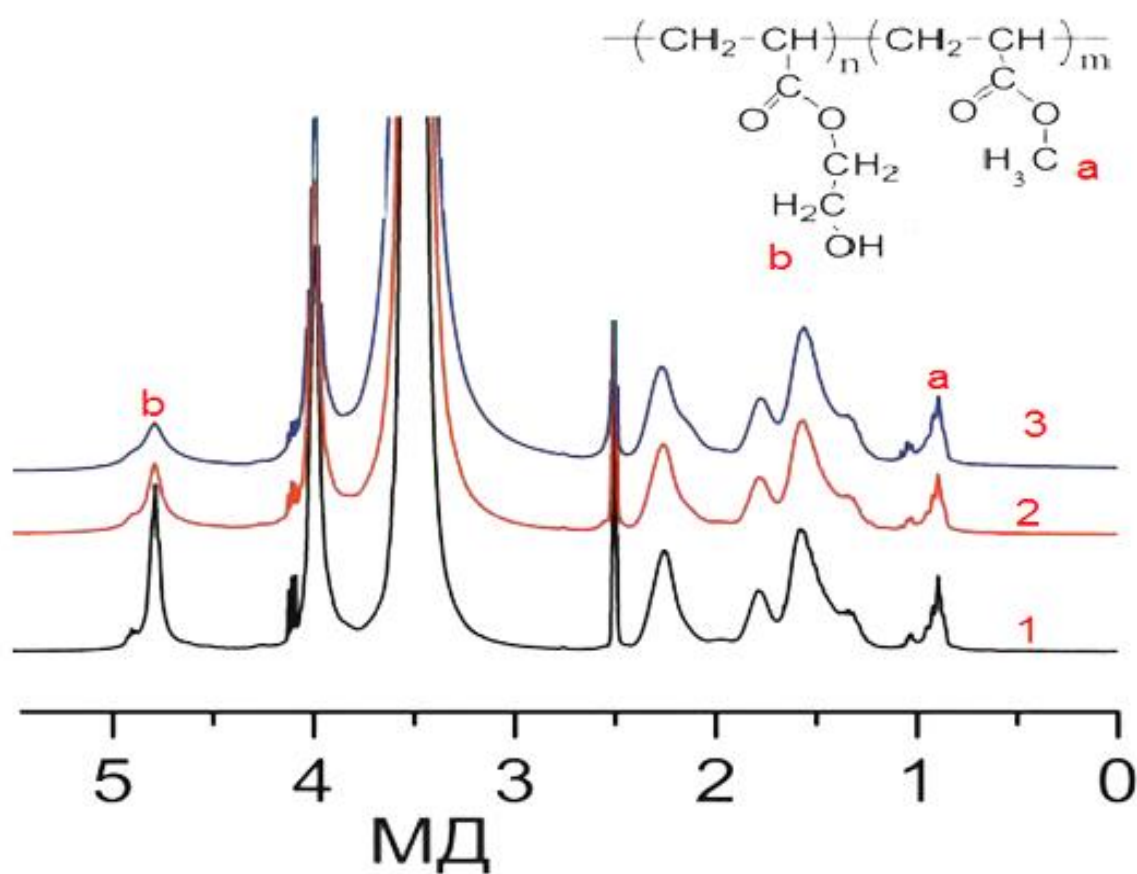


Рисунок 3.3 – ЯМР (H1) спектры (со)полимеров гидроксиэтилакрилата и метилакрилата

Для полученных СПЛ ГЭА-МА различных составов методом гель-проникающей хроматографии исследованы молекулярно-массовые характеристики (таблице 3.2). Видно, что все сополимеры обладают достаточно высокой молекулярной массой (порядка 10^5), значение которой мало зависит от состава ИМС и соответственно, от состава СПЛ. Кроме того, большинство СПЛ ГЭА-МА характеризуются низким значением коэффициента полидисперсности, что свидетельствует о достаточно узком молекулярно-массовом распределении полученных сополимеров.

Таблица 3.2 – Соотношение составов ИМС и составов сополимеров, молекулярно-массовые характеристики водорастворимых сополимеров

Состав ИМС, мол. %		Состав сополимеров, мол. %		$M_w \cdot 10^5$	$M_n \cdot 10^5$	M_w/M_n
ГЭА, мол. %	МА, мол. %	ГЭА, мол. %	МА, мол. %			
70.0	30.0	76.2	23.8	1.9	1.2	1.59
80.0	20.0	83.9	16.1	2.06	1.3	1.58
90.0	10.0	91.8	8.2	1.6	1.02	1.57

3.2. Исследование влияния термообработки на реологические параметры нефти Акшабулак

В ходе исследований нефтесмеси было обнаружено, что различные значения предварительного нагрева могут сильно влиять на температуру застывания и реологические параметры. Прежде чем перейти к обсуждению, нам нужно понять механизм отложения парафина.

Все сырые нефти содержат парафиновые компоненты. На приведенной ниже диаграмме показано, как парафин вписывается в схему сырой нефти. Сырая нефть содержит три типа парафинов, которые являются жидкими и не вызывают проблем с отложением: низкомолекулярные парафины с прямой цепью, разветвленной цепью и циклические парафины.

Парафины с прямой цепью (или *n*-алканы) от C_{16} и выше представляют собой воскообразные твердые вещества при нормальных условиях окружающей среды, растворимость которых снижается, а температура плавления увеличивается по мере увеличения числа атомов углерода. Разветвление может иметь большое влияние на температуру плавления парафина. Парафин *n*-алкана C_{16} будет иметь точку помутнения около 20-25°C. Разветвленный C_{16} будет иметь температуру застывания ниже -60°C. Циклический парафин C_{16} имеет еще более низкую температуру застывания. Таким образом, парафины, представляющие интерес для нефтяных месторождений, представляют собой *n*-алканы (прямоцепочечные) C_{16} и выше [59].

Поскольку парафины инертны и не вступают в реакцию с другими компонентами, они сохраняют свои физические свойства независимо от химической смеси нефти, в которой они находятся. Как следствие, температура, при которой кристаллизуются парафины, практически не зависит от внешних химических воздействий.

Физические условия, которым подвергается парафин, определяют, будет ли он кристаллизоваться. Физическим состоянием, оказывающим наибольшее влияние на парафин, является температура. Если сырая нефть становится

достаточно прохладной для кристаллизации парафина, невозможно ничего сделать, чтобы остановить рост кристаллов. Лучшим средством является изменение формы кристаллов таким образом, чтобы при выходе из раствора из сырой нефти они не слипались и не агломерировались и, следовательно, с меньшей вероятностью осаждались на поверхности.

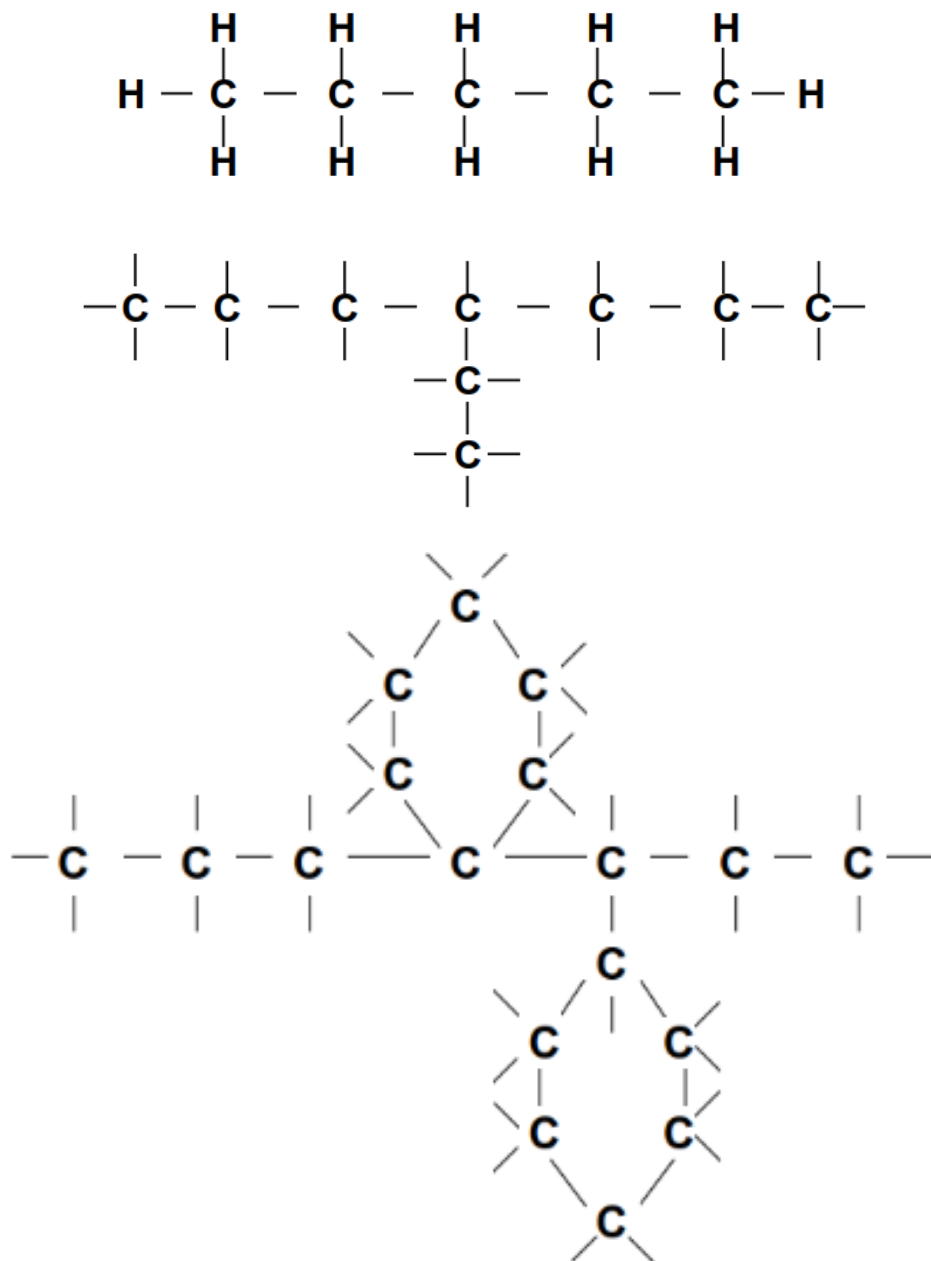


Рисунок 3.4 – Общий вид парафиновых структур в сырой нефти

В нормальных условиях большинство нефтепроводов работают в турбулентном режиме. В этом типе течения имеется турбулентное ядро и ламинарный пограничный слой, примыкающий к стенке трубы [60].

В турбулентном ядре температура, скорость и концентрация парафина не зависят от радиального положения. В ламинарном пограничном слое наблюдается большой градиент скорости и понижение температуры по

направлению к стенке трубы. Ламинарный пограничный слой контролирует скорость осаждения парафина.

Два механизма: молекулярная диффузия и сдвиговая дисперсия определяют перенос растворенного или осажденного парафина из жидкой нефти к стенке трубы. Молекулярная диффузия переносит растворенный воск, а сдвиговая дисперсия переносит осажденный парафин.

Если трубопровод работает в режиме ламинарного потока, отложение будет увеличиваться по мере снижения скорости нефти. В наихудших условиях нефть затвердевает на стенках трубопровода, и трубопровод быстро забивается парафином [61].

В трубопроводе, где нефть остывает, молекулярная диффузия происходит, как только температура стенки трубы достигает точки помутнения. Затем возникает градиент концентрации парафина между более высоким уровнем растворенного парафина в турбулентном ядре нефти и более низким уровнем парафина, все еще находящегося в растворе на стенке трубы. Это заставляет растворенный парафин диффундировать к стенке трубы, где он осаждается. Поверхности стенок труб по своей природе шероховатые, что обеспечивает места зародышеобразования для осаждения. Осажденный воск постепенно включается в неподвижный слой. Отложение происходит только при охлаждении нефти. Если температура стенки трубы выше, чем объемная температура нефти, молекулярная диффузия может быть обращена вспять, и восковые остатки на стенке трубы могут быть повторно растворены в турбулентном ядре [62].

Тепловая обработка исходной нефти производилась путем нагрева при 50, 55, 60 и 65°C соответственно. Был проведен ряд анализов с различными значениями предварительного нагрева.

Данные таблицы 3.3 и 3.4 показывают, что после тепловой обработки, начиная с 55°C, хладо-текучие свойства нефти улучшаются (температура потери текучести понижается до +9°C). На рисунках 3.5, 3.6 представлены реологические свойства нефтесмеси в зависимости от эффективной вязкости и напряжения сдвига при разных значениях величины термообработки. Из данных видно, что нагрев свыше 55°C в значительной мере улучшает реологические параметры нефти месторождения Акшабулак.

При температуре предварительного нагрева 55°C все интересующие параметры были оптимальными, и дальнейшее повышение температуры предварительного нагрева не приводит к их существенному улучшению, и нецелесообразно с экономической точки зрения. Также видно, что подогрев нефти до 55°C приводит к плавлению всех тяжелых фракций, которые могут присутствовать в нефтяной смеси в виде кристаллов. При более низких температурах предварительного нагрева имеющиеся в нефти не полностью расплавившиеся центры кристаллизации образуют парафиновую матрицу, которая затем ускоряет кристаллизацию нефти.

Таблица 3.3 – Кинематическая вязкость нефти Акшабулак после тепловой обработки

№	Образец нефти	Кинематическая вязкость, мм ² /с						Т _{пт} , °С
		10°С	20°С	30°С	40°С	50°С	60°С	
1	Сырая	-	11,76	6,469	4,694	3,761	3,129	+15
2	ТО 50°С	-	13,12	5,721	4,596	3,611	3,053	+15
3	ТО 55°С	-	8,816	5,776	4,543	3,581	2,978	+9
4	ТО 60°С	13,357	8,465	6,285	4,836	3,832	3,285	+9
5	ТО 65°С	11,181	7,823	5,506	4,242	3,459	2,846	+6

Таблица 3.4 – Реологические параметры нефти месторождения Акшабулак в зависимости от температуры термообработки

Образец нефти	t, °С	τ , Па (D=5с ⁻¹)	η , Па·с (D=5с ⁻¹)	τ , Па (D=10с ⁻¹)	η , Па·с (D=10с ⁻¹)	τ_0 , Па	K _{ТЕК.} , Па·с	T _{пт} , °С
ТО 50°С	15	0,641	0,127	0,917	0,091	0,714	0,041	+15
	10	2,649	0,525	3,375	0,334	3,075	0,079	
	5	9,092	1,800	10,462	1,036	8,397	0,243	
	0	22,386	4,424	27,455	2,718	28,735	0,630	
	-5	31,711	6,267	39,185	3,880	37,137	1,146	
ТО 55°С	15	0,005	0,011	0,110	0,011	0	0,011	+9
	10	0,257	0,042	0,297	0,027	0,065	0,018	
	5	0,352	0,070	0,540	0,053	0,345	0,034	
	0	1,900	0,376	2,388	0,236	0,851	0,082	
	-5	6,172	1,222	6,902	0,683	1,835	0,358	
ТО 60°С	15	0,055	0,011	0,110	0,011	0	0,011	+9
	10	0,080	0,016	0,160	0,016	0	0,016	
	5	0,346	0,069	0,329	0,033	0,170	0,026	
	0	0,753	0,149	1,095	0,108	0,594	0,053	
	-5	3,954	0,783	5,380	0,533	1,490	0,171	
ТО 65°С	15	0,045	0,009	0,09	0,009	0	0,009	+6
	10	0,065	0,013	0,130	0,013	0	0,013	
	5	0,220	0,036	0,284	0,028	0,108	0,020	
	0	0,425	0,084	0,758	0,075	0,470	0,038	
	-5	2,411	0,477	3,292	0,326	2,686	0,104	

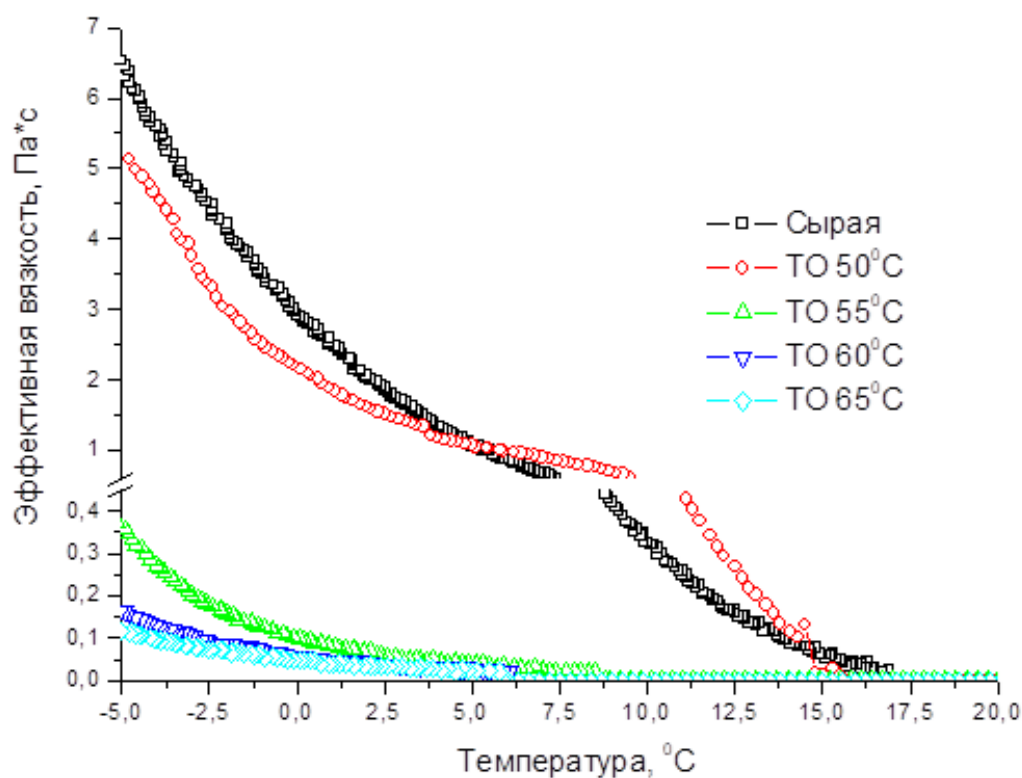


Рисунок 3.5 – Температурная зависимость эффективной вязкости нефти месторождения Акшабулак в зависимости от температуры термообработки

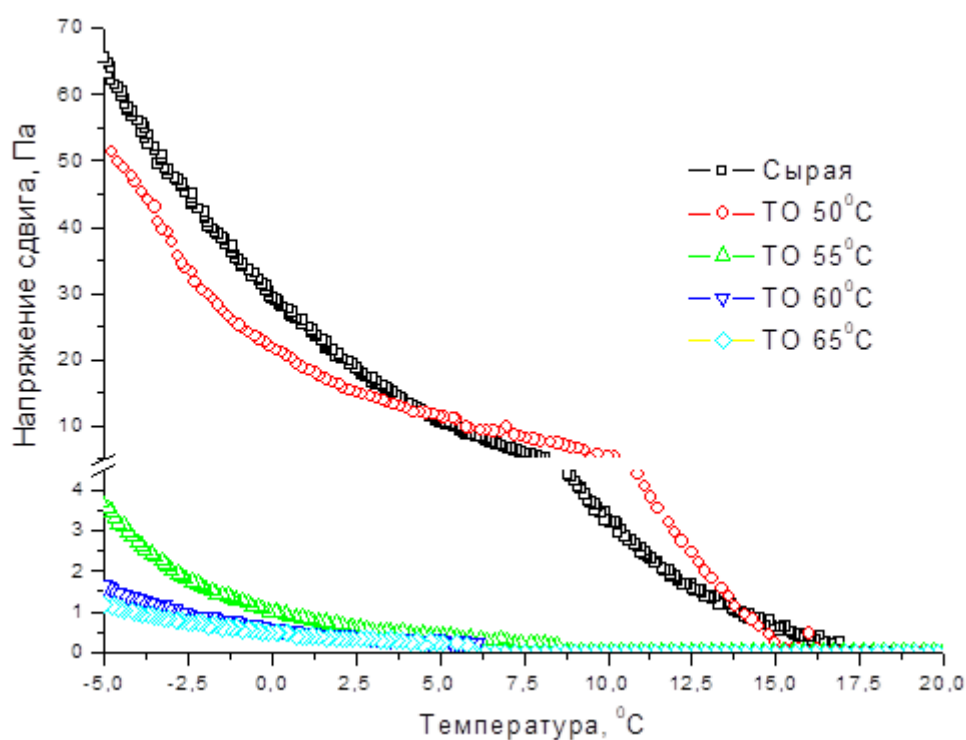


Рисунок 3.6 – Температурная зависимость напряжения сдвига нефти месторождения Акшабулак в зависимости от температуры термообработки

В таблице 3.5 приведены значения массы парафиноотложений выделившихся из нефти при термообработки 50 и 60°C. Из данных видно, что с увеличением нагрева количество выделившихся из нефти АСПО уменьшается.

Таблица 3.5 – Масса парафиноотложений, выделившихся из нефти

Образец		Масса парафиноотложений, г				
		Сырая	ТО 50°C	Степень ингибирования АСПО, %	ТО 60°C	Степень ингибирования АСПО, %
1	Нефть Акшабулак	7,1	3,9	45,0	3,7	47,8

На рисунках 3.7, 3.8 показаны микрофотографии нефти Акшабулак при различной температуре термообработки. Нагрев данной нефти до температур ниже температур плавления твердых парафинов при охлаждении приводит к образованию большого числа центров кристаллизации (парафинов) и образованию структурной сетки, как представлено на рисунке 3.7А. Нагрев до температур $T_{пп}$ или выше, способствует уменьшению числа центров кристаллизации парафинов и улучшению реологических показателей нефтесмесей, как показано на рисунке 3.8Г.

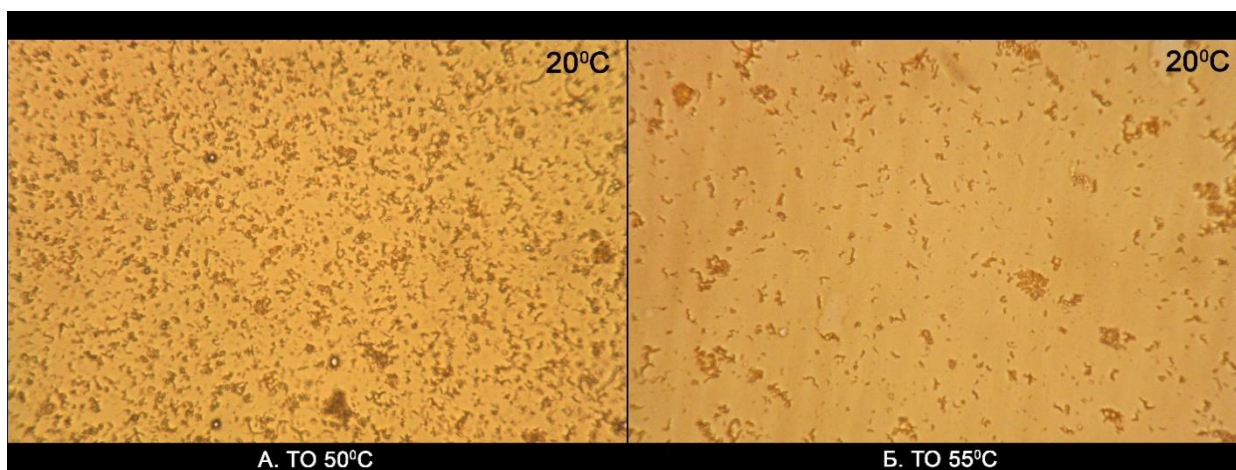


Рисунок 3.7 – Микрофотографии нефти Акшабулак при термообработке 50°C (А) и 55°C (Б)

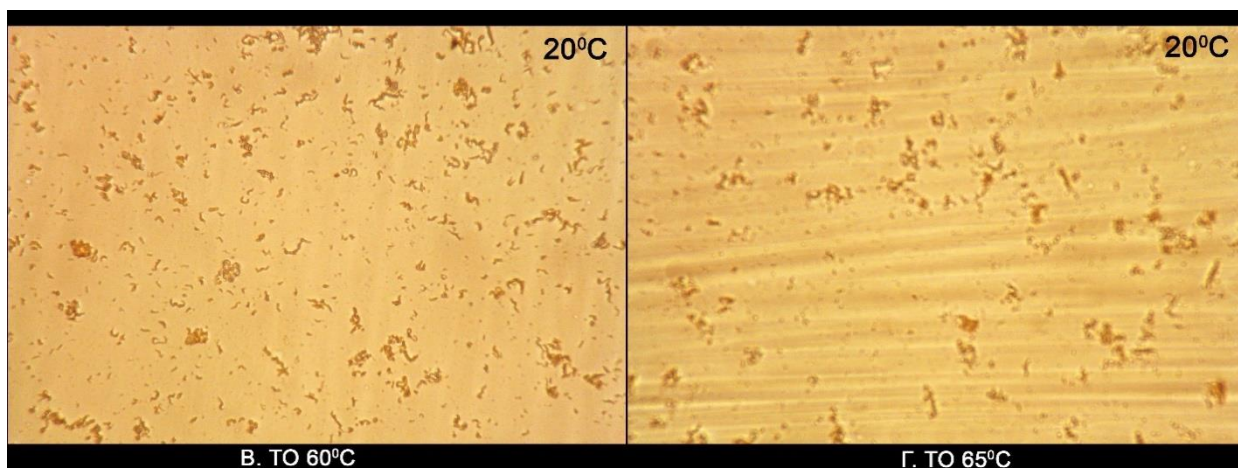


Рисунок 3.8 – Микрофотографии нефти Акшабулак при термообработке 60°C (В) и 65°C (Г)

Как видно из рисунков и таблиц, все интересующие параметры улучшаются. Это можно объяснить с точки зрения теории парафиноотложения, упомянутой выше. Всякий раз, когда в нефти есть центры кристаллизации, парафиновая матрица, которая затем ускорит кристаллизацию нефти, будет накапливаться быстрее. Повышение температуры предварительного подогрева нефти приведет к расплавлению всех тяжелых фракций, которые могут находиться в нефтесмеси в виде кристаллов, поэтому их можно рассматривать как центры кристаллизации.

Однако следует отметить, что предварительный нагрев не равнозначен применению ДП из-за механизмов осаждения. Когда нефть предварительно нагревается до такой степени, чтобы расплавить все кристаллы парафина, они снова сформируются в тех же термодинамических условиях. В то время как ДП физически модифицирует кристаллы парафина и предотвращает образование огромных агломератов. Другим недостатком циклов предварительного нагрева и охлаждения нефти, особенно в открытых резервуарах, является потеря легких фракций в процессе, что потенциально может привести к еще более тяжелым последствиям, таким как проблемы с реологией при температурах с приемлемыми параметрами в прошлом.

3.3. Изучение влияния темпа охлаждения на хладо-текучие свойства нефти месторождения Акшабулак

Темп охлаждения нефти после тепловой обработки относится к одним из важных факторов, влияющих на процессы кристаллообразования парафинов нефти. Поэтому исследование влияния скорости охлаждения является актуальным направлением при поиске успешных путей регулирования реологических параметров аномальных нефтей с целью придания им оптимальных хладо-текучих свойств.

Для нефтей группы Кумкольских месторождений, таких как Акшабулак (добывается компанией «КазГерМунай») при небольшом содержании асфальтенов содержание парафинов превышает 14%. Эти парафины

представляют собой углеводороды алканового ряда от $C_{17}H_{36}$ до $C_{71}H_{144}$, различающиеся по структуре – нормальные, изо-строения и циклические. По физико-химическим свойствам принято делить парафины на две 2 группы: парафины – от $C_{17}H_{36}$ до $C_{36}H_{74}$ и церезины – от $C_{36}H_{74}$ и выше.

В зависимости от температурных условий, н-алканы могут кристаллизоваться в четырех формах: моноклинной при н-алканах до $C_{26}H_{54}$, триклинной от $C_{26}H_{54}$, орторомбической при н-алканах от $C_{40}H_{82}$ и гексагональной.

Поскольку нефти представляют собой многокомпонентную систему, кристаллы парафина зачастую принимают гексагональную и орторомбическую форму. Следует отметить, что может наблюдаться процесс перехода одной модификации кристаллов в другую. Так, например, орторомбическая структура стабильна при пониженных температурах и характеризуется пластинчатым строением кристаллов, при температурах более высоких вплоть до температур плавления парафинов кристаллы имеют гексагональную структуру, характеризующуюся рыхлостью и пластичностью. Зачастую, в необработанных нефтях образуются дендритные структуры и винтовые дислокации, характеризующиеся высокой степенью разветвленности и рыхлостью.

Образование той или иной формы кристаллов зависит от условий кристаллизации и от скорости охлаждения.

Микрофотографии на рисунке 3.9 отражают процесс кристаллизации парафинов в пробах нефти месторождений Акшабулак, термообработанных при $60^{\circ}C$ и охлажденных при различных скоростях. Для этого использовали установку, состоящую из поляризационного микроскопа с встроенной видеокамерой VC 301. Температурный режим контролировался нагревательной пластиной и охлаждающей системой, управляемыми через компьютер.

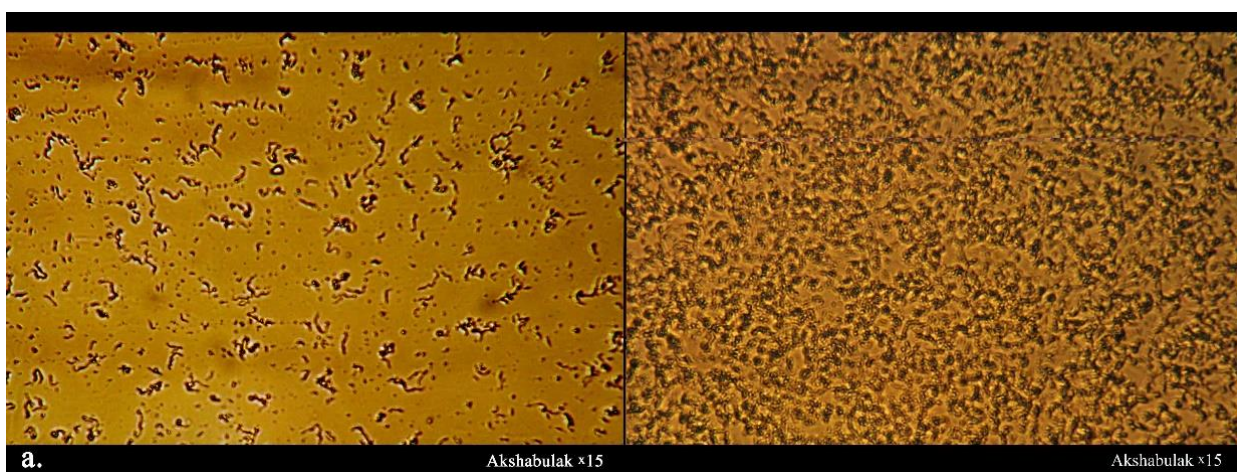


Рисунок 3.9 – Микрофотографии Акшабулакской нефти при $0,1^{\circ}C/мин$ (а) и $2^{\circ}C/мин$ (b) скорости охлаждения

Из микрофотографий видно, что быстрое охлаждение приводит к образованию большого количества центров кристаллизации. Это объясняется

тем, что при больших темпах охлаждения нефти углеводородные звенья различных молекул парафина не успевают занять стерически наиболее оптимальную позицию относительно друг друга, что приводит к разупорядочению структуры. В свою очередь, медленное охлаждение способствует процессу роста и получению крупных кристаллов парафина.

Результаты исследований показывают, что при скоростях охлаждения 0,1 и 2°С/мин графики зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига имеют характер неньютоновской жидкости (нелинейные кривые). Следует отметить, что максимальное напряжение сдвига для Акшабулакской нефти наблюдается при скорости охлаждения 1°С/мин.

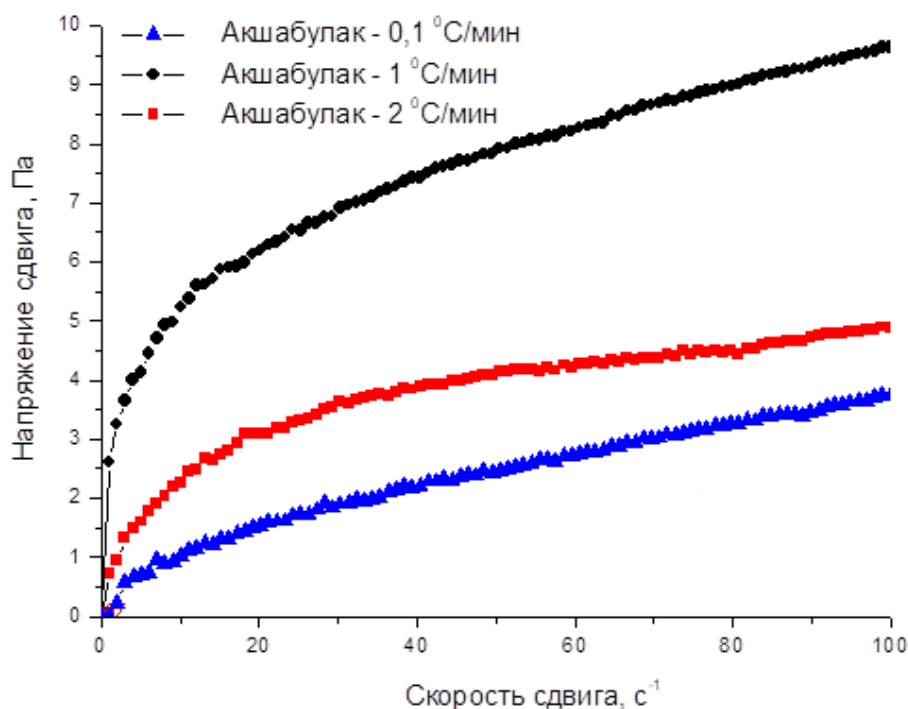


Рисунок 3.10 – Изменение напряжение сдвига Акшабулакской нефти от скорости сдвига при различных темпах охлаждения

Приведенные данные показывают, что с увеличением скорости охлаждения происходит массовое образование зародышей кристаллов парафинов и увеличение вязкости, что приводит к изменению реологических и физических свойств нефти.

3.4. Исследование эффективности сополимеров на основе 2- ГЭА-МА в качестве депрессорной присадки в высокопарафинистой Акшабулакской нефти

С целью выбора наиболее эффективных реагентов проведен скрининг по способности депрессировать температуру потери текучести нефти месторождения Акшабулак. В этом исследовании мы тестировали все реагенты при базовой концентрации 200 ppm, поскольку это сравнивалось с существующим коммерческим продуктом, используемым в РК.

Эксперимент проводили следующим образом: нагревали нефти до температуры 60°C и термостатировали в течение 15 минут, затем вводили в нефть присадку концентрацией 200 ppm и дополнительно термостатировали нефть в течение 15 минут. После этого обработанную нефть охлаждали на воздухе до 30°C и измеряли температуру потери текучести. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.6.

Из представленных данных видно, что реагенты ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 наиболее эффективны и ввод данных присадок в нефти приводит к понижению температуры потери текучести для Акшабулакской нефти.

Таблица 3.6 – Депрессорная активность присадок по отношению к нефтесмесям

№	Образец	Температура потери текучести, °C	Депрессия температуры потери текучести, °C
	Необработанная	+15	
1	ГЭА:МА 90:10	+9	+6
2	ГЭА:МА 80:20	+6	+9
3	ГЭА:МА 70:30	+6	+9
4	Коммерческая присадка	+3	+12

Данные представленные на графиках рисунка 3.11, 3.12 показывают, ввод синтезированных реагентов ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 приводит к улучшению реологического поведения нефти Акшабулак.

В таблице 3.7 приведены значения массы парафиновых отложений, выделившихся из нефти при обработке реагентами ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 и КП. Наибольшую степень ингибирования АСПО проявляет коммерческая присадка.

Таблица 3.7 – Масса парафиноотложений, выделившихся из нефтесмесей при обработке реагентами

Образец		Масса парафиноотложений, г						
		Сырая	КП	Степень ингибирования АСПО, %	ГЭА:МА 80:20	Степень ингибирования АСПО, %	ГЭА:МА 70:30	Степень ингибирования АСПО, %
1	Акшабулак	7,1	3,3	53,5	6,5	8,45	6,1	14,1

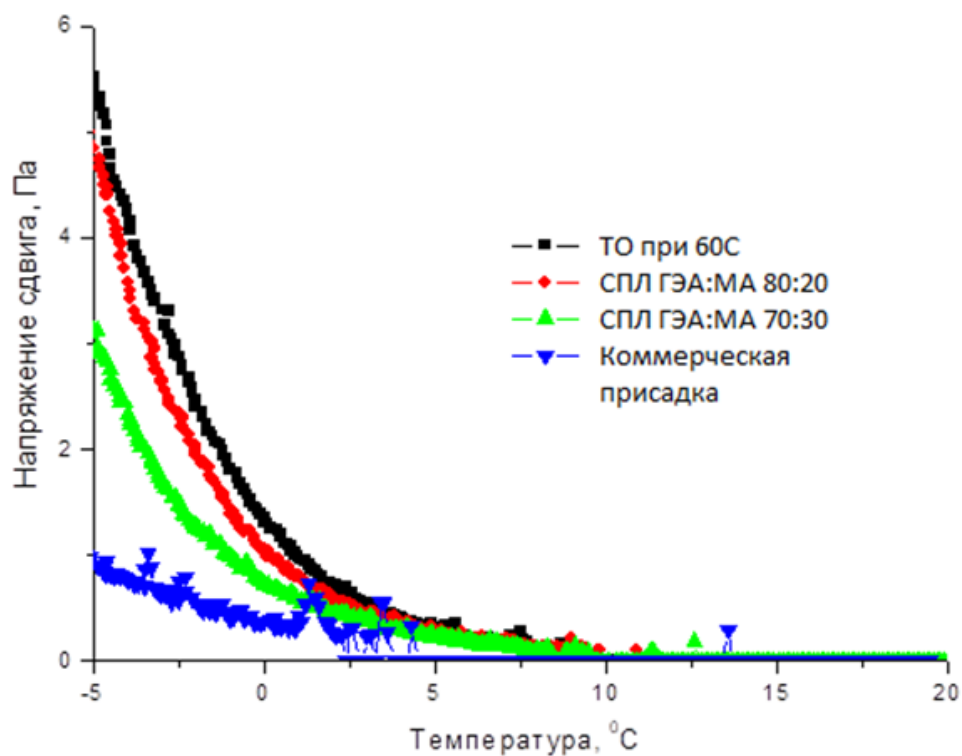


Рисунок 3.11 – Температурная зависимость эффективной вязкости нефти Акшабулак при обработки синтезированными реагентами ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 и КП.

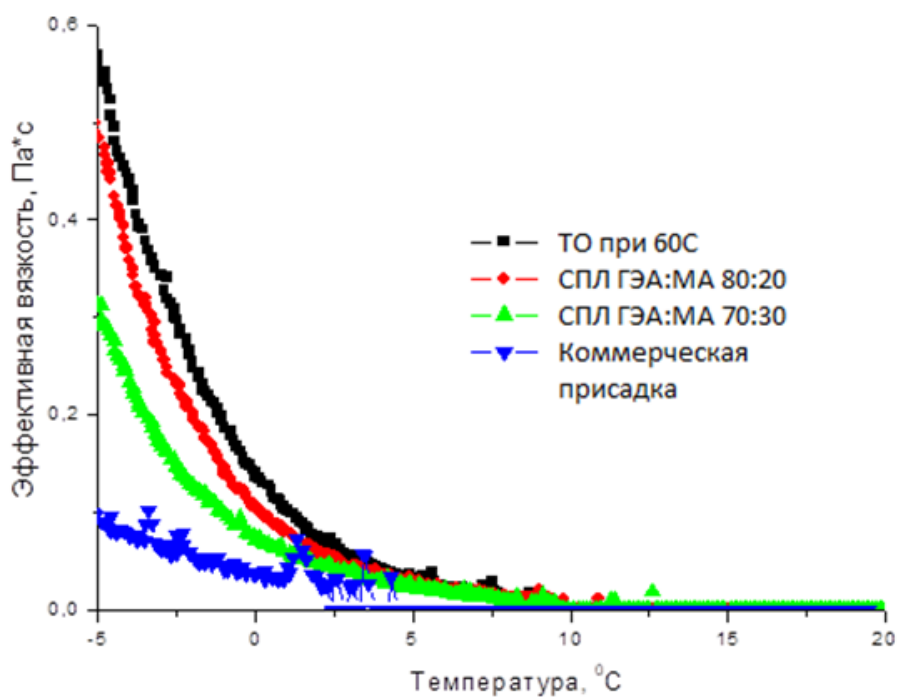


Рисунок 3.12 – Температурная зависимость напряжения сдвига нефти Акшабулак при обработки синтезированными реагентами ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 и КП.

На рисунке 3.13 показаны микрофотографии Акшабулакской нефти, необработанной и обработанной КП. Из микрофотографий видно, что при температуре 20°C (на рисунке 3.13Б) кристаллы парафинов представлены отдельными агломератами, не связанными между собой. Данный эффект объясняется действием присадки, которая, благодаря наличию полярных функциональных групп и длинноцепочечных углеводородных радикалов в полимере, способна сорбировать молекулы парафина и образовывать кристаллы парафина с заряженной поверхностью. Это препятствует дальнейшему росту кристаллов и вызывает их агрегацию. Вследствие этого, между кристаллами значительно ослабляются силы коагуляционного сцепления, а агрегативная устойчивость нефтяной дисперсной системы повышается.

Как видно на рисунке 3.13Б, в обработанной нефти образуются правильные, компактные, пластинчатые кристаллы парафина, и кристаллы парафина становятся меньше и более дисперсными по сравнению с кристаллами в необработанной нефти. Противоположные результаты показаны на рисунке 3.13А, где в результате охлаждения происходит интенсивный рост кристаллов за счет адсорбции молекул парафина на гранях уже сформировавшихся зародышей и слияние крупных кристаллов с образованием пространственной решетки связывающей жидкую фазу нефти.

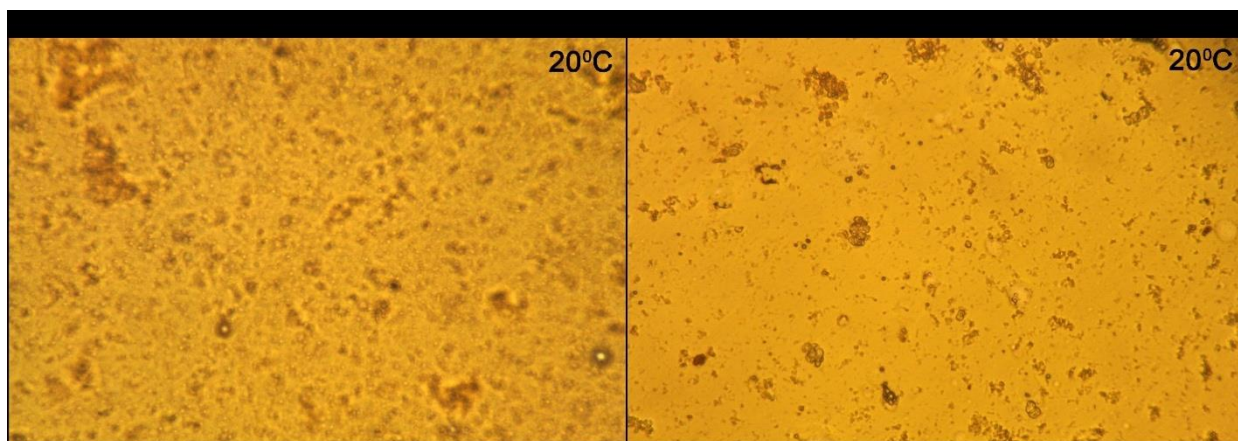


Рисунок 3.13 – Акшабулакская нефть необработанная (А) и обработанная присадкой(Б)

Ингибиторы парафина, такие как депрессорные присадки, используются для химической модификации твердой структуры парафина, что снижает склонность кристаллов парафина сцепляться и образовывать трехмерные сетчатые наросты. Основная функция ингибиторов парафина состоит в том, чтобы препятствовать росту парафина. Они изменяют форму кристалла парафина по мере его выхода из раствора, так что он не образует иголок, не образует сети и будет двигаться вместе с жидкой частью сырой нефти (рисунок 3.14). Образующиеся малые кристаллы не могут образовывать сети для образования отложений и остаются во взвешенном состоянии в сырой нефти.

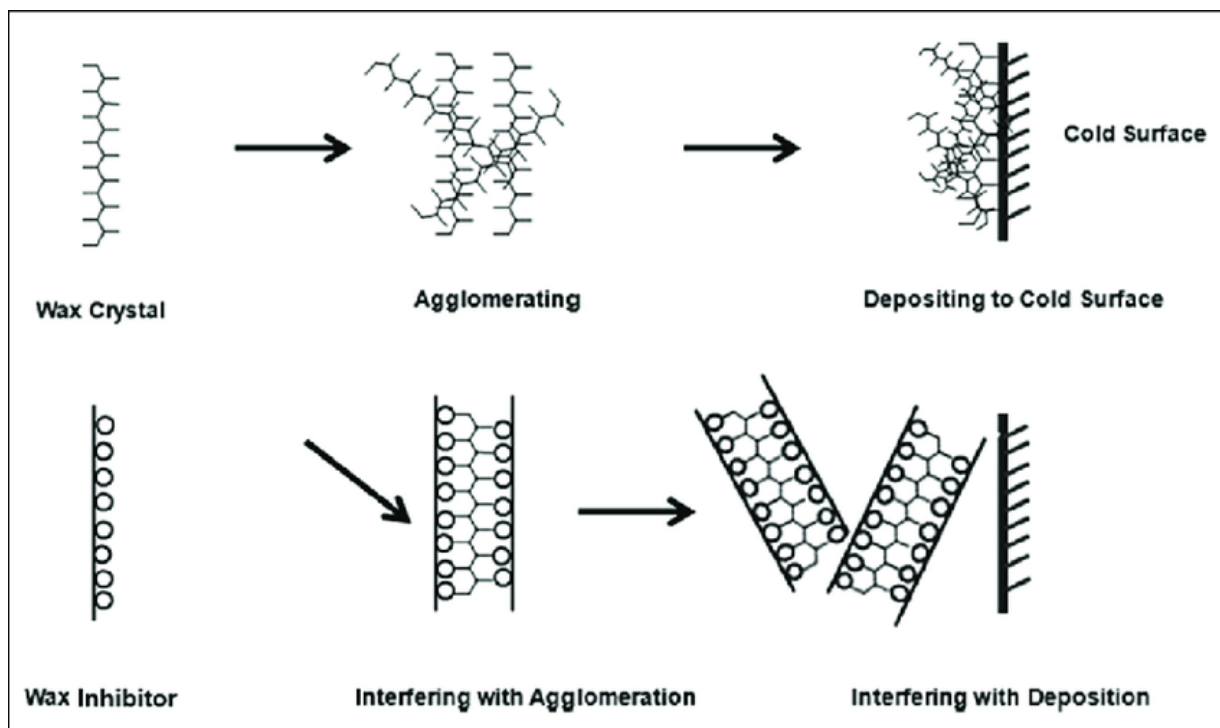


Рисунок 3.14 – Схематическое представление влияния ингибитора парафина на отложение парафина

3.5. Исследование стабильности реологических параметров Акшабулакской нефти обработанной реагентами ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 и коммерческой присадкой

Исследована стабильность реологических параметров Акшабулакской нефти обработанной реагентами ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 и КП.

Одним из важных параметров любого ДП для транспортировки нефти является стабильность эффекта во времени из-за большой дальности транспортировки. По маршруту Акшабулак – Шымкент, как правило, транспортировка нефти с месторождения Акшабулак на Шымкентский НПЗ занимает до пары недель. Таким образом, способность ДП снижать вязкость и температуру застывания на протяжении всего периода имеет решающее значение.

На рисунках 3.15-3.18, приведены результаты исследования Акшабулакской нефти обработанной реагентами ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 и КП на 3-й и на 7-й дни.

Данные рисунков 3.15-3.18, показывают, что из числа исследуемых реагентов, наибольшую активность проявляет коммерческая присадка с концентрацией 200 ppm. Реагенты ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 также показали свою эффективность, однако начиная с 7 дня возрастают значения реологических параметров, температура потери текучести повысилась до +9°C.

Ввод этой присадки в Акшабулакскую нефть приводит к улучшению реологического поведения нефти, в результате чего уменьшается выпадения АСПО (таблица 3.7), а реологические параметры остаются стабильными на протяжении 7 дней.

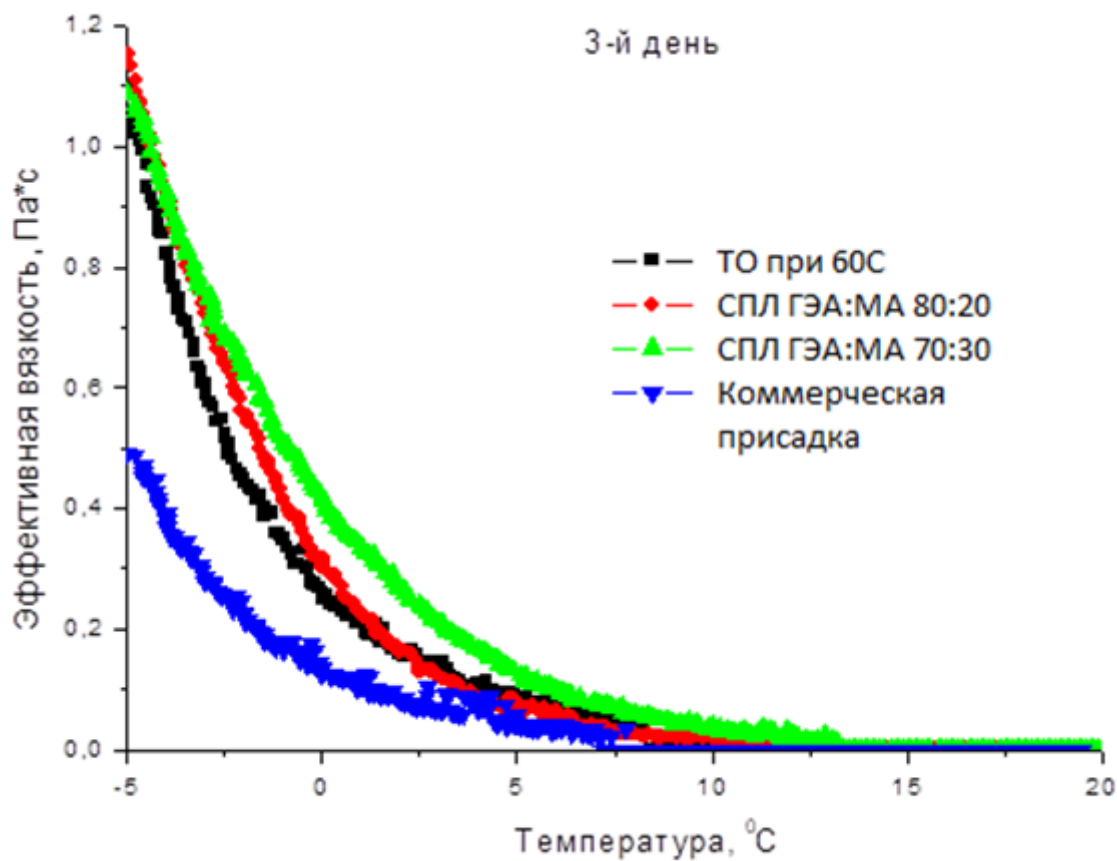


Рисунок 3.15 – Температурная зависимость эффективной вязкости Акшабулакской нефти обработанной реагентами ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 и КП, 3-й день. Скорость сдвига 5 с^{-1} .

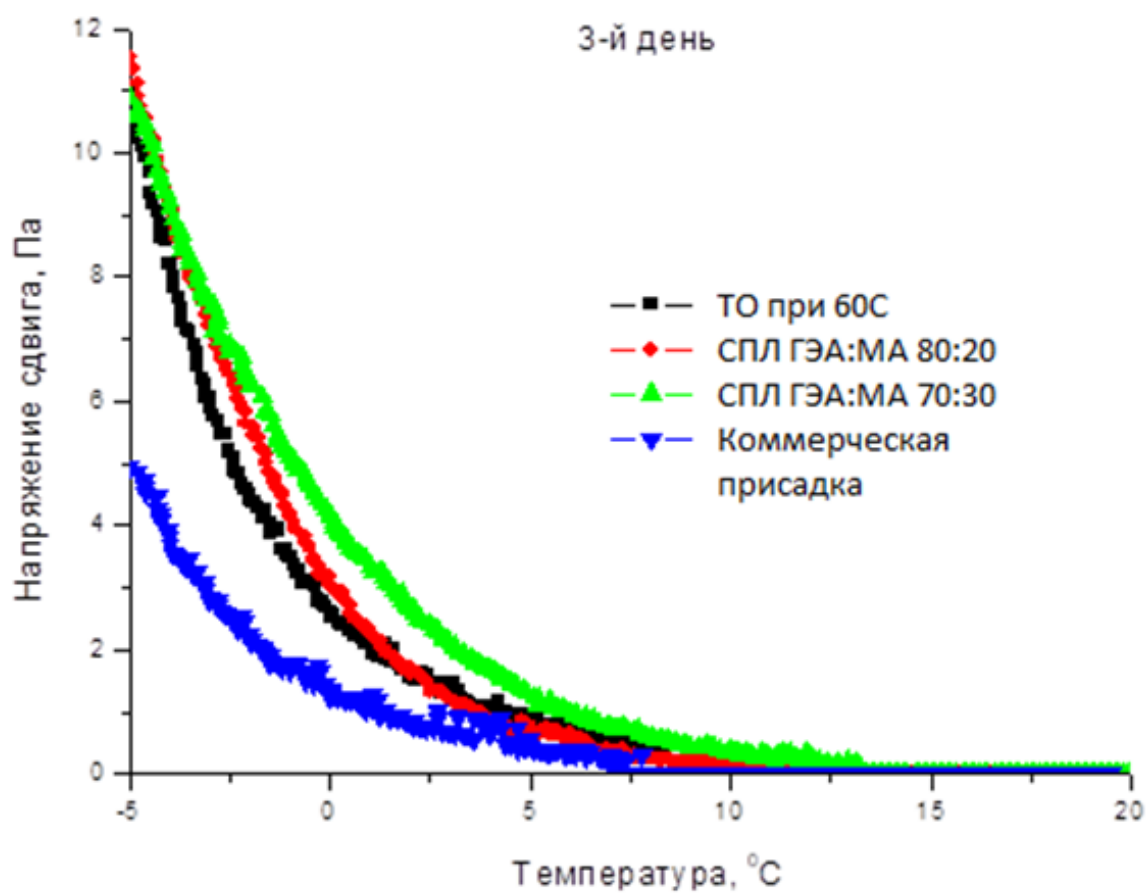


Рисунок 3.16 – Температурная зависимость напряжения сдвига Акшабулакской нефти обработанной реагентами ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 и КП, 3-й день. Скорость сдвига 5 с^{-1} .

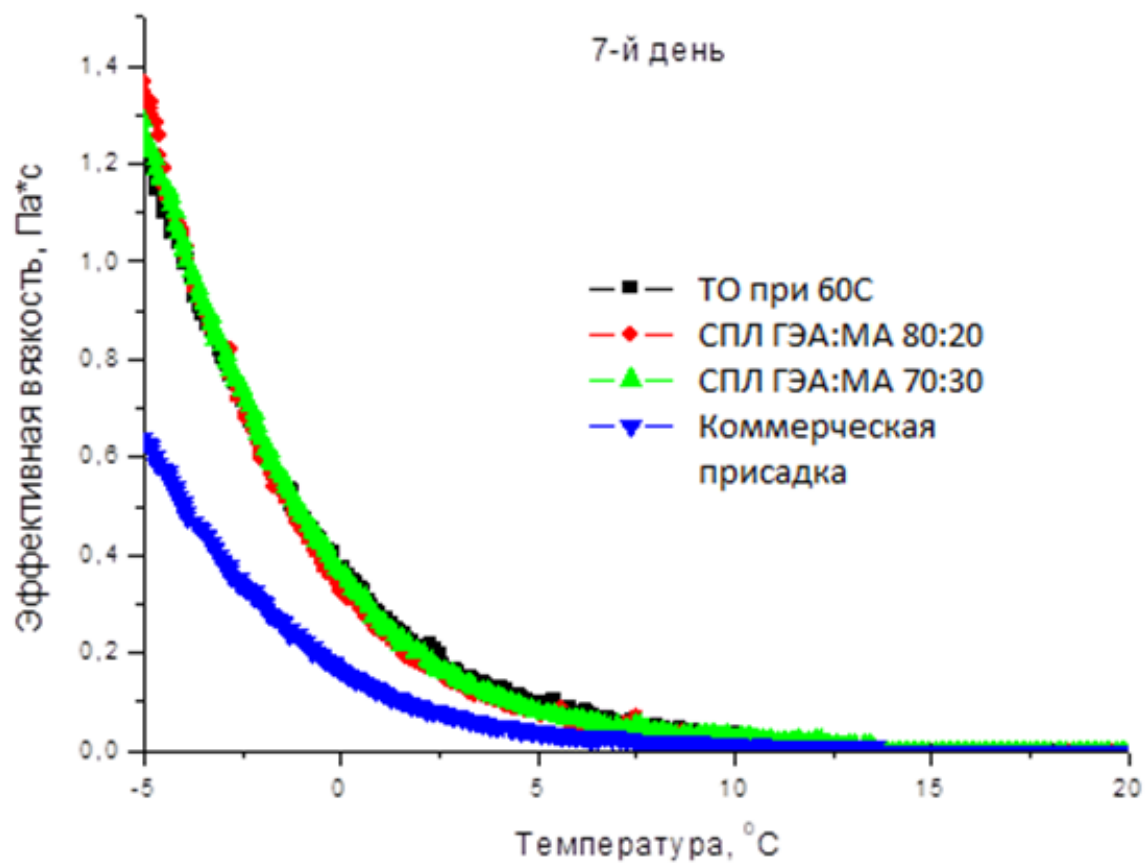


Рисунок 3.17 – Температурная зависимость эффективной вязкости Акшабулакской нефти обработанной реагентами ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 и коммерческой присадкой, 7-й день. Скорость сдвига 5 с^{-1} .

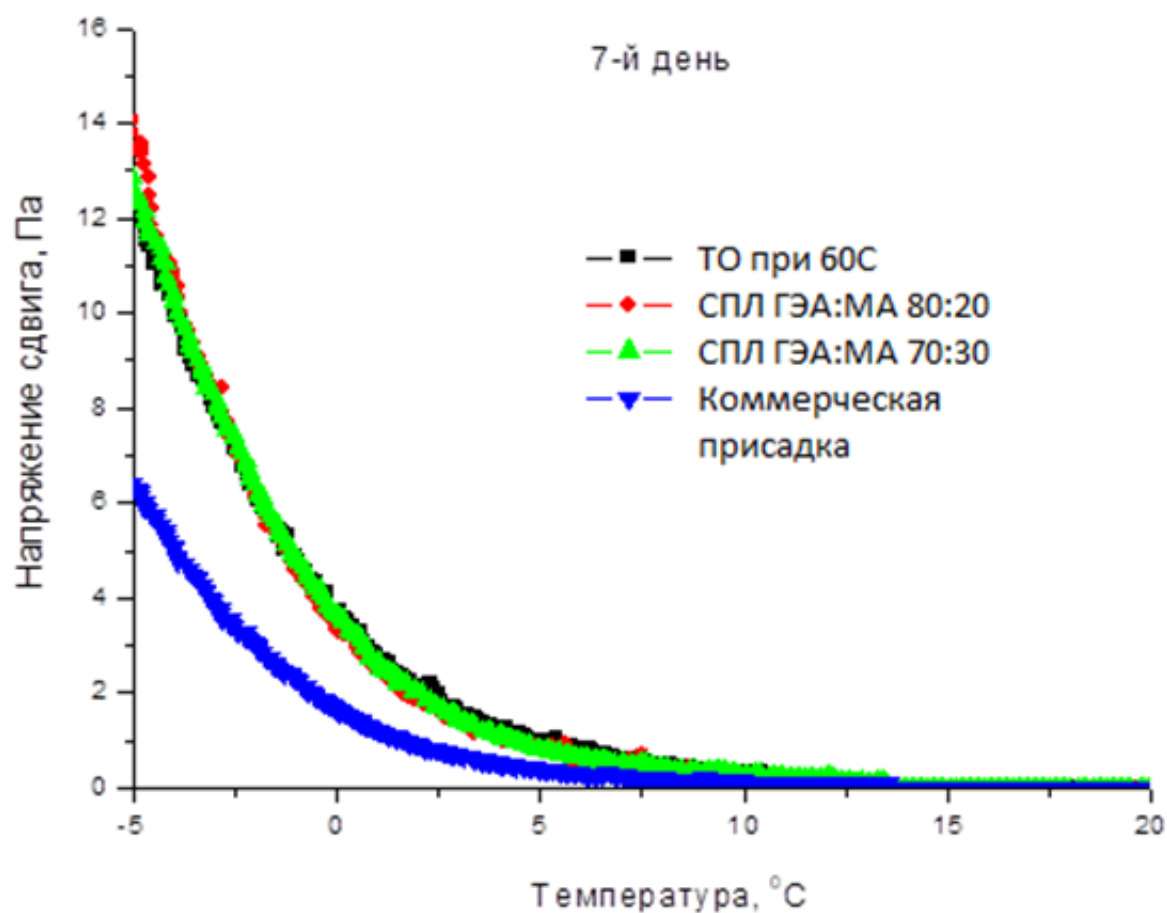


Рисунок 3.18 – Температурная зависимость напряжения сдвига Акшабулакской нефти обработанной реагентами ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 и коммерческой присадкой, 7-й день. Скорость сдвига 5 c^{-1} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез сополимеров на основа 2-гидроксиэтилакрилата и метилакрилата состава 90:10, 80:20, 70:30 мол.%. Исследованы физико-химические свойства сополимеров ГЭА-МА. Определен состав и молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров,

Исследованы образцы Акшабулакской нефти на основные реологические параметры и температуру застывания. Экспериментально доказано, что предварительный нагрев нефти от 50°C до 65°C улучшает реологические параметры нефти и снижает температуру застывания. Исследование термообработки выявило, что оптимальной температурой нагрева для Акшабулакской нефти является 60°C.

Изучено влияние температуры охлаждения на хладо-текучие свойства нефти месторождения Акшабулак. Результаты исследований показывают, что максимальное напряжение сдвига для Акшабулакской нефти наблюдается при скорости охлаждения 1°C/мин.

Проведена оценка синтезированных сополимеров на основе 2-ГЭА-МА в качестве депрессорной присадки в высокопарафинистых нефтях. Проведен сравнительный анализ с существующей промышленной депрессорной присадкой. В результате скрининга реагентов ГЭА:МА 90:10, 80:20, 70:30 и коммерческой присадки и последующих исследований их стабильности действия, из числа исследованных реагентов в качестве наиболее эффективных выделены ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 и коммерческая присадка с дозировкой 200 ppm. Синтезированные сополимеры ГЭА:МА состава 80:20 и 70:30 с дозировкой 200 ppm значительно улучшают реологические свойства Акшабулакской нефти.

Исследована стабильность реологических параметров Акшабулакской нефти, обработанной реагентами ГЭА:МА 80:20 и 70:30. Стабильность действия депрессии реагентов ГЭА:МА 80:20 и ГЭА:МА 70:30 сохраняется не более 3-5 дней (с течением времени наблюдается тенденция постепенного увеличения реологических параметров).

Вся экспериментальная работа проводилась на современных приборах с использованием методов, признанных во всей отрасли.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. <http://ngdelo.ru/files/ngdelo/2017/4/ngdelo-4-2017-p67-72.pdf>
2. Na Li, GuoLiang Mao, XianZhi Shi, ShiWei Tian & Yang Liu (2018) Advances in the research of polymeric pour point depressant for waxy crude oil, Journal of Dispersion Science and Technology, 39:8, 1165-1171, DOI:10.1080/01932691.2017.1385484.
3. <https://neftegaz.ru/science/chemistry/332046-deparafinizatsiya-neftyanygo-syrya/>
4. Chala GT, Sulaiman SA, Japper-Jaafar A. Flow start-up and transportation of waxy crude oil in pipelines-A review. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 2018.
5. Nadirov KS, Zhantasov MK, Marenov BT, Bimbetova GZ, Orynbasarov AK, Shukhanova ZK, et al. Obtaining High-Paraffin-Content Oil Depressants. Chemical Engineering & Technology 2021.
6. Sayakhov BK, Aldyarov TK, Diduh AG, Guзов SY, Sadykova GD, Sigitov VB, et al. Investigation of wax precipitation in pipeline of Pavlodar-Shymkent (in Russian). Oil Gas Journal (Kazakhstan) 2004.
7. Gluyas JG, Underhill JR. The Staffa Field, Block 3/8b, UK North Sea. Geological Society, London, Memoirs 2003.
8. El-Dalatony M, Jeon B-H, Salama E-S, Eraky M, Kim W, Wang J, et al. Occurrence and Characterization of Paraffin Wax Formed in Developing Wells and Pipelines. Energies 2019.
9. Huang Z, Lee HS, Senra M, Scott Fogler H. A fundamental model of wax deposition in subsea oil pipelines. AIChE J 2011.
10. Frenier WW, Ziauddin M. Formation, removal, and inhibition of inorganic scale in the oilfield environment. Richardson, TX, USA,: Society of Petroleum Engineers.; 2008.
11. Zhang F, Ouyang J, Feng X, Zhang H, Xu L. Paraffin Deposition Mechanism and Paraffin Inhibition Technology for High-carbon Paraffin Crude Oil From the Kazakhstan PK Oilfield. Pet Sci Technol 2014.
12. Li W, Li H, Da H, Hu K, Zhang Y, Teng L. Influence of pour point depressants (PPDs) on wax deposition: A study on wax deposit characteristics and pipeline pigging. Fuel Process Technol 2021.
13. Kozhabekov SS, Zhubanov AA, Toktarbay Z. Study the rheological properties of waxy oil with modified pour point depressants for the South Turgai oil field in Kazakhstan. Oil Gas Sci Technol – Rev IFP Energies nouvelles 2019.
14. Yao B, Chen W, Li C, Yang F, Sun G, Wang G, et al. Polar asphaltenes facilitate the flow improving performance of polyethylene-vinyl acetate. Fuel Process Technol 2020.
15. Marenov BT, Nadirov KS, Zhantasov MK, Nadirov RK. Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Crude Gossypol Compositions as Pour Point Depressants for Waxy Oil. Int J Chem Eng 2020.

16. Alvares DRS, Menezes SMC, Lucas EF. Kinetic study of the synthesis of a methacrylic ester copolymer by nuclear magnetic resonance. *Polym Int* 2004.
17. Alvares D, Lucas EF. Chemical Structure Effect of (Meth) Acrylic Ester Copolymers and Modified Poly (Ethylene-co-Vinyl Acetate) Copolymer on Paraffin Deposition Prevention in Crude Oil. *Pet Sci Technol* 2000.
18. Deshmukh S, Bharambe DP. Synthesis of polymeric pour point depressants for Nada crude oil (Gujarat, India) and its impact on oil rheology. *Fuel Process Technol* 2008.
19. Oliveira LMSL, Nunes RCP, Melo IC, Ribeiro YLL, Reis LG, Dias JCM, et al. Evaluation of the correlation between wax type and structure/behavior of the pour point depressant. *Fuel Process Technol* 2016.
20. Soni HP, Kiranbala, Agrawal KS, Nagar A, Bharambe DP. Designing maleic anhydride- α -olefin copolymeric combs as wax crystal growth nucleators. *Fuel Process Technol* 2010.
21. Taraneh JB, Rahmatollah G, Hassan A, Alireza D. Effect of wax inhibitors on pour point and rheological properties of Iranian waxy crude oil. *Fuel Process Technol* 2008.
22. F. Yang, Y. Zhao, J. Sjöblom, C. Li, K.G. Paso Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: a critical review *J Dispers Sci Technol*, 36 (2015), pp. 213-225, 10.1080/01932691.2014.901917
23. B. Yao, C. Li, F. Yang, J. Sjöblom, Y. Zhang, J. Norrman, et al. Organically modified nano-clay facilitates pour point depressing activity of polyoctadecylacrylate *Fuel*, 166 (2016), pp. 96-105, 10.1016/j.fuel.2015.10.114.
24. S. Deshmukh, D.P. Bharambe Synthesis of polymeric pour point depressants for Nada crude oil (Gujarat, India) and its impact on oil rheology *Fuel Process Technol*, 89 (2008), pp. 227-233, 10.1016/j.fuproc.2007.10.010.
25. Y. Wu, G. Ni, F. Yang, C. Li, G. Dong Modified maleic anhydride copolymers as pour-point depressants and their effects on waxy crude oil rheology *Energy Fuels*, 26 (2012), pp. 995-1001, 10.1021/ef201444b.
26. I.M. El-Gamal, A.M. Al-Sabbagh Polymeric additives for improving the flow properties of waxy distillate fuels and crudes *Fuel*, 75 (1996), pp. 743-750, 10.1016/0016-2361(95)00297-9.
27. L.V. Castro, F. Vazquez Copolymers as flow improvers for Mexican crude oils *Energy Fuels*, 22 (2008), pp. 4006-4011, 10.1021/ef800448a.
28. G. Jing, Z. Sun, Z. Tu, X. Bian, Y. Liang Influence of different vinyl acetate contents on the properties of the copolymer of ethylene and vinyl acetate/modified nano-SiO₂ composite pour-point depressant *Energy Fuels*, 31 (2017), pp. 5854-5859, 10.1021/acs.energyfuels.7b00189.
29. C. He, Y. Ding, J. Chen, F. Wang, C. Gao, S. Zhang, et al. Influence of the nano-hybrid pour point depressant on flow properties of waxy crude oil *Fuel*, 167 (2016), pp. 40-48, 10.1016/j.fuel.2015.11.031.

30. B. Yao, C. Li, F. Yang, Y. Zhang, Z. Xiao, G. Sun Structural properties of gelled Changqing waxy crude oil benefitted with nanocomposite pour point depressant Fuel, 184 (2016), pp. 544-554, 10.1016/j.fuel.2016.07.056.
31. L. Ye, X.-Y. Meng, X. Ji, Z.-M. Li, J.-H. Tang Synthesis and characterization of expandable graphite–poly(methyl methacrylate) composite particles and their application to flame retardation of rigid polyurethane foams Polym Degrad Stab, 94 (2009), pp. 971-979, 10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.016.
32. Chen G, Wu D, Weng W, Wu C. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites E xfoliation of graphite flake and its nanocomposites 2016;41:1–4. doi:10.1016/S0008-6223(02)00409-8.
33. The influence of chemical composition on the pour-point depressant properties of methacrylate copolymers used as additives for lubricating oils (wiley.com)
34. US4203854A - Stable lubricant composition containing molybdenum disulfide and method of preparing same - Google Patents
35. patents.justia.com/patent/4073738
36. patents.google.com/patent/US4088589A/en
37. US2655479A - Polyester pour depressants - Google Patents
38. DE2047448A1 - Petroleum viscosity reducing additive - comprising polyvinyl ether and ethylene-vinylacetate copolymer - Google Patents
39. Gruin, I., Materiały polimerowe, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003, 25.
40. http://pslc.ws/macrog/acrylate.htm
41. Sawpan M.A., Khan M.A., Abedin M.Z. Surface modification of jute yarn by photografting of low-glass transition temperature monomers // J. Appl. Polym.Sci. – 2003. – Vol. 87, №6. – P. 993-1000.
42. Li J., Masso J.J., Rendon S. Quantitative evaluation of adhesive properties and drug-adhesive interactions for transdermal drug delivery formulations using linear solvation energy relationships // J. Control. Release. – 2002. – Vol. 82. – P. 1-16.
43. Coca S, Jasieczek C B, Beers KL, Matyjaszewski K Polymerization of acrylates by atom transfer radical polymerization. Homopolymerization of 2-hydroxyethyl acrylate // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1998. – Vol. 36. – P.1417-1424.
44. Cowie J.M.G., McEwen I.J., Yule D.J. The influence of solvent on the apparent reactivity ratios in free radical copolymerization reactions between itaconic acid and 2-hydroxyethyl acrylate // Eur. Polym. J. – 2000. – Vol. 36. – P. 1795-1803.
45. Sun X., Yamauchi K. Polymers bearing S-sulfate side chain. Oxidative crosslinking of the copolymer of vinyl mercaptoacetate S-sulfate and 2-hydroxyethyl acrylate // Macromol. Rapid. Commun. – 2001. – Vol. 22. – P. 401-404.
46. Cowie G., McEwen I., Yule D. The influence of solvent on the apparent reactivity ratios in free radical copolymerisation reactions between itaconic

- acid and 2-hydroxyethyl acrylate // Eur. Polym. J. – 2000. – Vol. 36. – P. 1795-1803.
47. Эстрина Г.А., Комаров Б., Эстрин Я.И., Розенберг Б.А. Хроматографическое исследование анионной олигомеризации 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов // Высокомол. соедин. – 2004. – Т.46А, №2. – С. 207-216.
 48. Розенберг Б.А., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А. Реакции межцепного обмена при анионной полимеризации (мет)акрилатов, содержащих группы с подвижным атомом водорода // Высокомол. соедин. – 2003. – Т.45А, №9. – С. 1454-1461.
 49. Барановский В.Ю., Ясина Л.Л., Мотякин М.В., Алиев И.И., Шенков С., Димитров М., Ламбов Н., Вассерман А.Н. Молекулярная подвижность в гидрогелях на основе полиакриловой кислоты и макродиизоцианатов // Высокомолек. соедин. Сер. А. – 2006. – Т. 48, № 12. – С. 2178-2185.
 50. Филиппова О.Е. «Восприимчивые» полимерные гели // Высокомолек. соедин. – 2000. – Т.42, № 12. – С.2328-2352.
 51. Абилов Ж., Бейсебеков М.К., Нурлибаев А.К., Жумагалиева Ш.Н., Иминова Р.С. Полиакриламид және полигидроксиэтилакрилат сазды гелдеріне ауыр металл иондарын сорбциялау // Вестник КазНУ, серия хим., 65. – 2012. – Т. 1. – С.224 – 228.
 52. Azhkeyeva A.N., Rakhmetullayeva R.K., Yeligbayeva G.Zh., Shaikhutdinov Ye.M., Nakan U., Abutalip M., Park K. Synthesis of novel thermosensitive copolymers based on ethylacrylate // International Journal of Biology and Chemistry. – 2018. – Vol. 11, №1. – P.153-162.
 53. Azhkeyeva A.N., Rakhmetullayeva R.K., Yeligbayeva G.Zh., Shaikhutdinov Ye.M., Abutalip M. Complexation of new linear copolymers based on ethyl acrylate // International Journal of Biology and Chemistry. – 2018. – Vol. 11, №1. – P. 163-168.
 54. Nurabay N.D., Abutalip M., Rakhmetullayeva R.K., Mun G.A. Development of the technology for obtaining new hydrogel materials based on acrylic monomers // Chem Bull Kazakh Univer. – 2017. – Vol. 87, №4. – P.20-29.
 55. Safrany A. Synthesis and characterization of superclean thermo-reversible copolymer hydrogels // Rad. Phys. Chem. - 1999. – Vol. 55. – P. 121- 126.
 56. Monleon Pradas M., Gomez Ribelles J.L., Serrano Aroca A., Gallego Ferrer G., Suay Anton J., Pissis P. Porous poly-(2-hydroxyethyl acrylate) hydrogels // Polymer. – 2001. – Vol. 42. – P. 4667-4674.
 57. Salmeron Sanchez M., Monleon Pradas M., Gomez Ribelles J.L. Thermal transition in PHEA hydrogels thermomechanical analysis. A comparison with DSC data // Eur Polym J. – 2004. – Vol. 4. – P.329-334.
 58. Jin Y., Yamanaka J., Sato S., Miyata I., Yomota C., Yonese M. Recyclable characteristics of hyaluronate-polyhydroxyethyl acrylate blend hydrogel for controlled releases // J. Controlled Release. – 2001. – Vol. 73. – P. 173-181.

59. Del Carmen García, M. (2000). Crude oil wax crystallization. The effect of heavy n-paraffins and flocculated asphaltenes. *Energy and Fuels*, 14(5).
60. Weingarten, J.S. and Euchner, J.A. 1988. Methods for Predicting Wax Precipitation and Deposition. *SPE Prod Eng* 3 (1): 121-126. SPE-15654-PA.
61. Губин В.Е., Скрипников Ю.В. - Параметры структурного потока вязкопластичной жидкости в круглой трубе. Труды ВНИИСПТнефть «Сбор, подготовка и транспорт нефти и нефтепродуктов», вып.11, Уфа, 1973.
62. Hamouda, A.A. and Davidsen, S. 1995. An Approach for Simulation of Paraffin Deposition in Pipelines as a Function of Flow Characteristics With a Reference to Teesside Oil Pipeline. Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas, USA, 14-17 February. SPE-28966-MS.

ОТЗЫВ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на магистерскую диссертацию

(наименование вида работы)

Исаевой Сабины Нематуллақызы

(Ф.И.О. обучающегося)

7M07109 Химическая инженерия углеводородных соединений

(шифр и наименование специальности)

Тема: Исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-гидроксипропилакрилата для применения в качестве депрессорной присадки для высокопарафинистых нефтей

Для добычи, подготовки, транспортировки и переработки нефти Казахстан импортирует химические реагенты (полимеры, поверхностно-активные вещества, ингибиторы коррозии, присадки) и катализаторы из стран ближнего и дальнего зарубежья, тратя на их покупку огромные средства и тем самым, входя в технологическую зависимость. В связи с этим разработка отечественных реагентов для нефтяной отрасли Республики Казахстан, конкурирующих с зарубежными аналогами, выдвигается в разряд первоочередной задачи и представляет особую актуальность.

Технология депрессорной присадки (ДП) улучшает текучесть сырой нефти при более низких температурах за счет добавления химических добавок. Полиакрилаты и сополимеры на их основе изменяют структуру и морфологию кристаллов парафина, что приводит к меньшей агломерации кристаллов парафина. Это дает дополнительные преимущества, заключающиеся в простоте эксплуатации, минимальных затратах и в отсутствии дополнительной обработки сырой нефти.

Исаевой С.Н. исследованы образцы Акшабулакской нефти на основные реологические параметры и температуру застывания. Экспериментально доказано, что предварительный нагрев нефти от 50°C до 65°C улучшает реологические параметры нефти и снижает температуру застывания. Исследование термообработки выявило, что оптимальной температурой нагрева для Акшабулакской нефти является 60°C, а максимальное напряжение сдвига для Акшабулакской нефти наблюдается при скорости охлаждения 1°C/мин.

В ходе выполнения магистерской диссертации получены результаты, которые внесли определённый теоретический вклад в развитие разработок научных основ поиска эффективных отечественных депрессорных присадок, имеющих возможности конкурентирования с зарубежными аналогами.

За время работы над диссертацией Исаева С.Н. проявила увлеченность и упор в решении научных задач, целеустремленность, ответственность, научную самостоятельность

В соответствии с вышеизложенным диссертационная работа Исаевой Сабины Нематуллақызы заслуживает квалификацию магистра технических наук по специальности 7M07109 – «Химическая технология углеводородных соединений» и в случае успешной защиты заслуживает оценки «отлично».

Научный руководитель

Зав. кафедры ХиБИ, PhD

(должность, уч. степень, звание)

Амитова А.А.

(подпись)

2022г.

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию
(наименование вида работы)

Исаевой Сабины Нематуллакызы
(Ф.И.О. обучающегося)

7М07109 Химическая инженерия углеводородных соединений
(шифр и наименование специальности)

На тему: Исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата для применения в качестве депрессорной присадки для высокопарафинистых нефтей

Выполнено:

- а) графическая часть на 13 листах
б) пояснительная записка на 58 страницах

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Полимерные депрессорные присадки сейчас приобрели важное практическое применение для снижения температуры застывания и улучшения текучести парафинистой сырой нефти, тем самым снижая стоимость транспортировки парафинистой сырой нефти по трубопроводу.

С целью снижения импорта дорогостоящих депрессорных присадок возникает необходимость разработки и производства местной продукции, способствующей регулировке низкотемпературных и реологических свойств высокопарафинистых нефтей.

Метакрилатно-акрилатные полимеры, являются самым популярным классом депрессантов температуры застывания, используемых в настоящее время. Претендентом проанализировано большое количество материала и проведено качественное исследование в исследовании свойств сополимеров дифильной природы, где один из мономеров придает сополимеру гидрофобность (метилакрилат), 2-гидроксиэтилакрилат-гидрофильность, что позволяет улучшить свойства предполагаемой депрессорной присадки. Изложение материала в работе произведено с соблюдением логической взаимосвязи между структурными элементами работы. По диссертации нет замечаний.

Оценка работы

Данная магистерская диссертация содержит большой экспериментальный материал, задачи исследования решены в полном объеме и на современном уровне, полученные результаты обладают достоверностью и обоснованностью.

В соответствии с вышеизложенным диссертационная работа Исаевой С.Н. соответствует предъявляемым требованиям и в случае успешной защиты претендент заслуживает квалификацию магистра технических наук по специальности 7М07109-Химическая технология углеводородных соединений и оценку «отлично».

Рецензент

Лектор кафедры «ХиТОВПСИП»

КазНУ имени аль-Фараби

(должность, уч. степень, звание)

 Ракхметуллаева Р.К.

(подпись)

« » 2022г.



Метаданные

Название

2022_МАГ_Исаева Сабина.docx

Автор

Исаева Сабина

Научный руководитель

Айгуль Амитова

Подразделение

ИГИНГД

Список возможных попыток манипуляций с текстом

В этом разделе вы найдете информацию, касающуюся текстовых искажений. Эти искажения в тексте могут говорить о ВОЗМОЖНЫХ манипуляциях в тексте. Искажения в тексте могут носить преднамеренный характер, но чаще, характер технических ошибок при конвертации документа и его сохранении, поэтому мы рекомендуем вам подходить к анализу этого модуля со всей долей ответственности. В случае возникновения вопросов, просим обращаться в нашу службу поддержки.

Замена букв		23
Интервалы		18
Микропробелы		13
Белые знаки		0
Парафразы (SmartMarks)		30

Объем найденных подоби

Обратите внимание! Высокие значения коэффициентов не означают плагиат. Отчет должен быть проанализирован экспертом.



КП1

25

Длина фразы для коэффициента подобия 2



КП2

12008

Количество слов



КЦ

91624

Количество символов

Подобия по списку источников

Просмотрите список и проанализируйте, в особенности, те фрагменты, которые превышают КП №2 (выделенные жирным шрифтом). Используйте ссылку «Обозначить фрагмент» и обратите внимание на то, являются ли выделенные фрагменты повторяющимися короткими фразами, разбросанными в документе (совпадающие сходства), многочисленными короткими фразами расположенные рядом друг с другом (парафразирование) или обширными фрагментами без указания источника ("криптоцитаты").

10 самых длинных фраз

Цвет текста

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ И АДРЕС ИСТОЧНИКА URL (НАЗВАНИЕ БАЗЫ)	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)	
1	https://official.satbayev.university/upload/base/2022/03/34491p.pdf	52	0.43 %
2	https://official.satbayev.university/upload/base/2022/03/34491p.pdf	43	0.36 %
3	http://naukarus.com/o-vozmozhnosti-primeneniya-depressornoy-prisadki-dlya-regulirovaniya-reologicheskikh-parametrov-zapadnokazahstanskoy-nefti	34	0.28 %
4	http://neft-gas.kz/f/bk_sayahov_ob_ismurzin.pdf	28	0.23 %
5	https://official.satbayev.university/download/document/16239/2020_МАГ_Тә_Игорь_Олегови_ч_.pdf	23	0.19 %

6	Современные технологические решения очистки нефтесодержащих сточных вод ТОО «СП CASPI BITUM».doc 6/17/2021 Satbayev University (ИХиБТ)	22	0.18 %
7	https://official.satbayev.university/download/document/16239/2020_МАГ_Тё_Игорь_Олегович.pdf	22	0.18 %
8	https://official.satbayev.university/download/document/13053/Жанденов.pdf	21	0.17 %
9	http://neft-gas.kz/f/bk_sayahov_ob_ismurzin.pdf	20	0.17 %
10	http://neft-gas.kz/f/vliyanie_termoobrabotki_na_reologicheskie_parametry_buzachinskoj_nefti.pdf	18	0.15 %

из базы данных RefBooks (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---

из домашней базы данных (1.07 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	Современные технологические решения очистки нефтесодержащих сточных вод ТОО «СП CASPI BITUM».doc 6/17/2021 Satbayev University (ИХиБТ)	97 (10) 0.81 %
2	Коллоидно-химический дизайн микро- и нанокапсул с протекторными свойствами 2/10/2021 Satbayev University (Deanary)	11 (1) 0.09 %
3	2-гидроксиэтилакрилат негізіндегі сополимерлердің синтезі мен сипаттамасы 5/22/2018 Satbayev University (ИХиБТ)	10 (2) 0.08 %
4	ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЖАНАЖОЛ».docx 6/15/2021 Satbayev University (ИХиБТ)	10 (2) 0.08 %

из программы обмена базами данных (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---

из интернета (3.73 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	ИСТОЧНИК URL	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	https://official.satbayev.university/upload/base/2022/03/34491p.pdf	95 (2) 0.79 %
2	https://official.satbayev.university/download/document/16239/2020_МАГ_Тё_Игорь_Олегович.pdf	91 (6) 0.76 %
3	http://neft-gas.kz/f/bk_sayahov_ob_ismurzin.pdf	67 (4) 0.56 %
4	http://naukarus.com/o-vozmozhnosti-primeneniya-depressornoj-prisadki-dlya-regulirovaniya-reologicheskikh-parametrov-zapadnokazahstanskoy-nefti	57 (3) 0.47 %

5	http://neft-gas.kz/f/vliyanie_termoobrabotki_na_reologicheskie_parametry_buzachinskoj_nefti.pdf	30 (3)	0.25 %
6	http://rmebrk.kz/journals/2412/75824.pdf	28 (4)	0.23 %
7	https://i3.memst.kz/strk/p3ro.php	23 (2)	0.19 %
8	https://official.satbayev.university/download/document/13053/Жанденов.pdf	21 (1)	0.17 %
9	https://revolution.allbest.ru/manufacture/00685075_0.html	14 (2)	0.12 %
10	http://nbilib.library.kz/elib/%D0%94%D0%B8%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%80%D1%82%D0%B0%D1%86%D0%B8/%D0%9C%D0%B0%D0%B3%D0%B7%D1%83%D0%BC%D0%BE%D0%B2%D0%B0%20%D0%90.%D0%9A/%D0%B4%D0%B8%D1%81%D0%B5%D1%80%20%D0%9C%D0%B0%D0%B3%D0%B7%D1%83%D0%BC%D0%BE%D0%B2%D0%B0%20%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%93%D0%A3.doc	12 (1)	0.10 %
11	https://official.satbayev.university/download/document/13025/Алтыбаев М.pdf	10 (1)	0.08 %

Список принятых фрагментов
(нет принятых фрагментов)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	СОДЕРЖАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	------------	---