**Аннотация**

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по

специальности 6D073900 – Нефтехимия

Шахворостов Алексей Валерьевич

«Гидрофобно-модифицированные полимерные присадки для ингибирования парафиноотложения и снижения температуры потери текучести нефти»

**Общая характеристика работы.** Работа направлена на разработку синтеза гидрофобно-модифицированных полимеров многофункционального назначения, используемых в качестве присадок (депрессантов), для предотвращения процессов парафиноотложения в нефтяных резервуарах и снижения температуры потери текучести высоковязких и высокопарафинистых нефтей Казахстана, транспортируемых по нефтепромысловым и магистральным трубопроводам. Актуальность исследований состоит в разработке отечественных реагентов, не уступающих по своим характеристикам импортируемым присадкам из стран ближнего и дальнего зарубежья. Новизна проекта заключается в том, что впервые в мировой практике синтезированы гидрофобно-модифицированные мономеры и полимеры, содержащие длинноцепные углеводородные «хвосты» (С12-С18) и гидрофильные цвиттерионные «головки» по реакции Михаэля. Добавка полимерной присадки в количестве от 200 до 1000 г на 1 тонну нефти приводит к снижению вязкости, ингибированию парафиноотложения (80-95%) и депрессии температуры потери текучести нефти до 15-30°С по сравнению с термообработанной или сырой нефтью. Кроме того, гидрофобно-модифицированные полимеры могут быть использованы в качестве реагентов для увеличения нефтеотдачи пластов. Потенциальным потребителем полимерных присадок является АО «КазТрансОйл», с которым были проведены испытаний на базе НТЦ АО «КазТрансОйл» с использованием внутренних методик организации.

**Работа выполнена** в рамках проекта «Разработка технологии получения гидрофобно-модифицированных полимерных присадок для ингибирования парафиноотложения и снижения температуры потери текучести нефти» Министерства образования науки Республики Казахстан, подпрограмма 102 «Грантовое финансирование научных исследований 2015-2017 гг.», приоритет: «Рациональное использование природных ресурсов, переработка сырья и продукции», номер гос. регистрации: 0115РК01023.

**Актуальность работы.** 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 первостепенной задачи и представляет особую актуальность. При транспортировке нефти в результате снижения температуры выделяются высокомолекулярные, в основном парафиновые углеводороды, которые осаждаются в различных местах нефтепромыслового оборудования, в трубопроводах или цистернах. На сегодняшний день наиболее остро стоит транспортировка высокопарафинистой нефти от месторождения до магистрального трубопровода, которая зависит от природного состава нефти конкретного месторождения. В магистральном нефтепроводе нефть из различных месторождений усредняется. Необходимо отметить, что сырые нефти различных месторождений существенно отличаются по составу и содержат парафины различного строения и концентраций. Вызванные парафином проблемы при транспортировке нефти в основном сводятся к уменьшению диаметра трубы вследствие отложений парафина на стенках; повышению давления, требующегося для транспортировки нефти и снижению текучести вследствие образования кристаллита (повышение вязкости).

Известны различные способы транспортировки высокозастывающей нефти. Наиболее распространенным и надежным является способ «горячей перекачки». Однако печи путевого подогрева являются источником выброса вредных веществ. Также не исключается возможность возникновения аварийных ситуаций, что может привести к экологическим и техническим проблемам. В последнее время для транспортировки высокозастывающих нефтей все чаще стали применять депрессорные присадки, которые, участвуя в процессе кристаллизации парафинов, затрудняют формирование единой кристаллической структуры парафина при охлаждении нефти. Это приводит к улучшению реологических свойства нефти, а именно, понижению температуры застывания, уменьшению эффективной вязкости и снижению потери напора на трение.

Одним из перспективных направлений является синтез ингибиторов парафиноотложения на основе гидрофобно-модифицированных полибетаиновых структур, разработанный казахстанскими учеными и нашедший практическое применение в отношении к застывающей при высокой температуре нефти Малайзии. Используя отечественные разработки, удалось достичь уменьшения температуры потери текучести на 12°C (температура потери текучести сырой нефтесмеси составлял 57°C) и снижения вязкости почти в два раза. Эти результаты свидетельствуют о перспективности казахстанских разработок с точки зрения регулирования реологических характеристик высоковязких и высокозастывающих нефтей.

Данная работа является продолжением этих исследований и направлена на развитие метода синтеза гидрофобно-модифицированных полибетаинов с различной длиной гидрофобной части (С12-С18), изучение влияния присадок на термические характеристики нефти и исследование способности ингибировать образование АСПО в трубопроводе

В свете сказанного химические технологии и реагенты в трубопроводном транспорте, в частности депрессорные присадки, их разработка, производство, а также использование являются важной и актуальной задачей.

Цель исследований. Синтез и исследование гидрофобно-модифицированных мономеров и полимеров для предотвращения процессов парафиноотложения и снижения температуры потери текучести высоковязких и высокопарафинистых нефтей Казахстана, хранимых в резервуарах и транспортируемых по нефтепромысловым и магистральным трубопроводам.

**Основные научные задачи заключались в следующем:**

1) Синтез гидрофобно-модифицированных мономеров и полимеров,

2) Исследование физико-химических свойств гидрофобно-модифицированных полимеров,

3) Установление структуры полимерных материалов,

4) Создание модельного резервуара и нефтепровода для оценки эффективности полимерных присадок,

5) Исследование эффективности действия полимерных присадок в качестве депрессора и ингибитора парафиноотложения на модельном резервуаре и на модельном нефтепроводе.

**Объектами исследования** являлись гидрофобно-модифицированные мономеры и полимеры на основе алкиламинокротонатов и ненасыщенных карбоновых кислот способные, в качестве депрессорных присадок для предотвращения процессов парафиноотложения и снижения температуры потери текучести высоковязких и высокопарафинистых нефтей, понижать температуру потери текучести и вязкость в отношении нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак, ингибировать АСПО на модельном резервуара и трубопроводе.

**Предметами исследования являлись:**

1) Реакция образования алкиламинокротонатов на основе ацетоуксусного эфира и длиноцепных алкиламинов по механизму Михаэля.

2) Радикальная полимеризация алкиламинокротонатов в присутствии (мет)акриловой кислоты.

3) Физико-химические свойства и характеристики полученных полимеров.

4) Влияние присадок на температурные, вязкостные и реологические свойства исследуемых нефтей.

5) Процессы кристаллизации парафинов нефти в присутствии депрессорных присадок в условиях изменения температуры.

6) Депрессорные свойства полимерных присадок, процессы образования АСПО в условиях модельного резервуара и нефтепровода.

**Научная новизна работы.** Получены алкиламинокротонаты на основе ацетоуксусного эфира и длинноцепных алкиламинов (С12 - С18). Методами ИК-Фурье, 13С и 1Н ЯМР, ГХ-масс спектроскопии установлена структура гидрофобно-модифицированных мономеров и полимеров на основе алкиламинокротонатов и акриловой кислоты.

Определены термические, гидродинамические и конформационные характеристики полимеров в твердом состоянии, водном и органических растворителях. Определены изоэлектрические точки, средние гидродинамические размеры и дзета-потенциалы макромолекул в воде и органических растворителях. Показано, что в водном растворе гидрофобно-модифицированные полибетаины образуют мицеллярную структуру, которая стабилизируется за счет гидрофобных взаимодействий длинных алифатических «хвостов». Показано, что в органическом растворителе – ДМСО происходит образование обратных мицелл, стабилизированных внутри- или межионными взаимодействиями бетаиновых групп.

Разработан и создан модельный резервуар и нефтепровод для тестирования эффективности действия полимерных. Исследованы физико-химические и реологические свойства нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак. Определена температура потери текучести сырой нефти, ее компонентный состав, распределение парафинов, кислотное число.

Изучено влияние полимерных присадок на вязкостные и реологические свойства исследуемых нефтей. Применение метода оптической микроскопии позволило изучить процесс кристаллизации парафинов в нефтях и определить критические температурные параметры, влияющие на текучесть нефти. Найдена оптимальная комбинация гидрофобно-модифицированных полимеров (200 – 1000 ppm), приводящая к максимальной депрессии температуры потери текучести в отношении нефти Мангышлак до 24°С и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак – до 39°С. Полимерные депрессанты улучшают реологические параметры нефти за счет модификации поверхности парафиновых кристаллов и снижения эффективной вязкости.

Результаты тестирования полимерных депрессантов из серии КРО на модельном резервуаре и нефтепроводе показали, что наиболее оптимальной концентрацией присадок является 500 ppm при температуре ввода в нефть при 60°С, добавка 500 ppm присадок позволяет значительно снизить количество выделяемых АСПО. Проведены опытно-промышленные испытания (ОПИ) полимерной присадки серии КРО. Подготовлены рекомендаций по использованию полимерных присадок для НТЦ АО «КазТрансОйл».

**Положения, выносимые на защиту:**

‒ Методика получения гидрофобно-модифицированных мономеров и полимеров на основе алкиламинокротонатов,

‒ Физико-химические свойства гидрофобно-модифицированных мономеров и полимеров,

‒ Влияние полимерных присадок на физико-химические свойства испытуемых нефтей (температура потери текучести, вязкость, исследования реологических параметров),

‒ Испытания полимерных присадок на модельном резервуаре и нефтепроводе в присутствии полимерных присадок,

‒ Определение ингибирующей эффективности в отношении образования АСПО

**Научная значимость.** Разработанны метод получения гидрофобно-модифицированных мономеров, метод радикальной полимеризации полученных мономеров совместно с ненсыщенными кислотами. Установлен эффект снижения температуры потери текучестив присутствии депрессора в отношении нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак, изменения вязкости и реологических свойств испытуемых нефтей, игибирующей способности в отношении образования АСПО на модельном тркбопроводе.

**Практическая значимость** заключается в разработке конкурентоспособных отечественных продуктов и технологий, конкурирующих с мировыми аналогами. Результаты НИР будут служить предпосылкой для развития нового научного направления «Полимеры для добычи и транспортировки высокопарафинистых и высоковязких нефтей и нефтесмесей».

**Методы исследования.** Общая методология проведения исследований включает синтетическую, исследовательскую и практическую часть. Использованы методы полимеризации, гравиметрии, потенциометрического титрования, ЯМР, хромато-масс и инфракрасной спектроскопии, газо-жидкостной хроматографии, просвечивающей электронной микроскопии, оптической микроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгенофлюоресцентного анализа, вискозиметрии, реологии

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены и обсуждены на международных конференциях:

‒ Седьмая Всероссийская научно-практическая конференции «Добыча, Подготовка, Транспорт Нефти и Газа», Томск, Россия, 19-23 сентября 2016,

‒ 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials” (MAM-17), Sochi, Russia June 6-10, 2017,

‒ VII Всероссийская Каргинская конференция Полимеры-2017, Москва, Россиия, Июнь 13-17, 2017,

‒ VII International Workshop «Specialty polymers for environment protection, oil industry, bio-, nanotechnology and medicine», Almaty, Kazakhstan, September 7-9, 2017,

‒ 12th International Symposium on Polyelectrolytes, ISP, Wageningen, Netherlands, August 27-31, 2018

**Публикации.** За время обучения в докторантуре было опубликовано в соавторстве 11 работ, в том числе: 4 – в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science, 1 – в журналах рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, 5 – в материалах Международных и Республиканских конференций, 1 – коллективная монография, 1- патент.

**Краткое содержание диссертации.**

**Во введении** приведена актуальность диссертационной работы и представлены ее основные положения.

**В первой главе** диссертации дан анализ современного состояния технологических и научных достижений в области понижения температуры текучести нефти и нефтепродуктов. Определены причины и закономерности выпадения кристаллов парафинов и асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО). Установлена связь между групповым составом нефти и процессом отложения парафинов и АСПО. Приведены основные типы полимерных депрессорных присадок.

**Во второй главе** приведены сведения о исходных материалах и основные методические данные, которые были использованы при проведении диссертационной работы. Также описываются способ получения гидрофобно-модифицированных мономеров и полимеров, а также условия их синтеза.

**Третья глава** посвящена физико-химическим свойствам полученных гидрофобно-модифицированных мономеров и полимеров на их основе. Представлены результаты лабораторных испытания полученных полимерных материалов в качестве депрессорных присадок. Приведены результаты измерения температуры потери текучести нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67-33 %) в присутствии полученных депрессорных присадок. Показан эффект влияния присадок на реологические свойства исследуемых нефтей. Определена эффективность ингибирования парафиноотложения на установке «холодный стержень». Представлены результаты испытаний эффективности полимерных присадок в отношении образования АСПО на модельном нефтепроводе. Приведены данные испытаний присадок серии КРО совместно с НТЦ АО «КазТрансОйл».

**В заключении** приведены основные результаты и выводы по диссертационной работе.