

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072100 – «Химическая технология органических веществ»

Бекбасов Тимур Муратович

«Разработка полимерных реагентов для регулирования реологических свойств нефти»

Актуальность проблемы. Ежегодное увеличение потребления углеводородного сырья в глобальном масштабе закономерно приводит к увеличению объемов его транспортировки. Вопросы доставки сырья до перерабатывающих объектов стоят перед транспортировщиками как никогда остро. Увеличение доли тяжелых нефтей в транспортируемых смесях приводит к проблемам прокачки по магистральным трубопроводам в холодное время года.

Особенно остро стоит этот вопрос в Казахстане, где большая часть транспортируемой нефти имеет значительную долю парафинов в своем составе, что ведет к высокой температуре застывания и ухудшению реологических свойств с понижением температуры.

Существует несколько подходов к решению данной проблемы. В настоящее время в Казахстане наибольшее распространение находят два основных способа контроля и регулирования реологических свойств нефти: термический и химический. Термический метод предполагает постоянный обогрев участков трубопровода при перекачке нефти для поддержания стабильной температуры транспортировки и реологических параметров нефти. Однако данный способ очень энергоемок и требует капитальных затрат в виде станций подогрева по пути следования нефти и, соответственно, обслуживание данных установок. Химический способ контроля текучести включает обработку прокачиваемой нефти добавками специальных функциональных веществ различной природы, так называемыми, депрессорными присадками, способны обеспечивать улучшение реологических свойств нефти при низкотемпературном режиме эксплуатации. В настоящее время в Казахстане наиболее широкое распространение находят промышленно производимые депрессорные присадки на основе сополимеров этилен-винилацетата (ЭВА). Однако данные присадки не всегда проявляют требуемую эффективность, которая снижается при уменьшении их концентрации в нефти, а также может зависеть от происхождения и характеристики обрабатываемой нефти. Это обстоятельство обуславливает актуальность исследований, направленных на расширение ассортимента доступных депрессорных присадок, а также на повышение их эффективности путем химической модификации.

Целью диссертационного исследования является разработка новых высокоэффективных депрессорных присадок на основе сополимеров этилен-винилацетата, путем их радиационно-инициированной прививочной сополимеризации с гидрофобными мономерами различной природы.

Задачи исследования:

- систематическое исследование влияния температуры на реологические свойства нефти из Кумкольской группы месторождений, а также оценка эффективности текущей коммерческой депрессорной присадки «Рандеп-5102»;

- отработка и оптимизация процесса радиационной прививки гидрофобных мономеров различной природы (бутилакрилата, бутилметакрилата, стирола) на сополимеры этилен-винилацетата;

- изучение методом спиновой ловушки механизма и кинетики радикальной прививочной сополимеризации с участием сополимеров этилен-винилацетата и гидрофобных мономеров сополимеров этилен-винилацетата;

- изучение эффективности полученных привитых сополимеров сополимеров этилен-винилацетата в качестве депрессорных присадок и сравнение их с применяемыми коммерческими реагентами по ряду параметров;

Методы исследования: метод радиационно-иницированной сополимеризации, гравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), микроскопия с поляризованным светом, ротационная вискозиметрия, реология, метод холодного стержня, электронная парамагнитная спектроскопия (ЭПР), ИК-Фурье спектроскопия, определение температуры потери текучести.

Объекты исследования: сополимеры этилен-винилацетата, мономеры бутилакрилата, бутилметакрилата, стирола, ряд нефтей Кумкольского региона.

Предмет исследования: радиационная прививочная сополимеризация с сополимеров этилен-винилацетата и мономеров различной природы (бутилакрилата, бутилметакрилата, стирола), реология нефти, эффект применения новых привитых сополимеров этилен-винилацетата в качестве депрессорных присадок.

Основные положения, выносимые на защиту:

- для ряда нефтей Кумкольского региона использование депрессорных присадок для поддержания и регулирования реологических свойств является более перспективным по сравнению с методом термической обработки;

- основной вклад в инициирование прививочной сополимеризации гидрофобных мономеров с сополимерами этилен-винилацетата, вносят, активные центры, образующиеся при отрыве атома водорода от макроцепи сополимера, при этом с наибольшей скоростью реализуется процесс отрыва H-атома от СН-групп винилацетатных звеньев ЭВА;

- привитые сополимеры ЭВА проявляют более высокую эффективность при использовании в качестве депрессорных присадок для обработки нефтей по сравнению с коммерчески производимыми аналогами;

Основные результаты исследования:

1. Систематически исследовано влияния температуры на реологические свойства нефти из Кумкольской группы месторождений. Определены закономерности предварительного подогрева. Установлено, что при увеличении нагрева выше точки образования кристаллов парафинов реологические свойства нефтей улучшаются. Однако, проведение данного процесса в открытых емкостях может привести к потерям легких фракций нефти, что в дальнейшем потребует более высокую температуру нагрева для улучшения реологических свойств. Показано, что для данного типа нефтей применение химической обработки с использованием депрессорных присадок, сопровождающееся модификацией первичных кристаллов парафинов в объеме нефти, является более эффективным.

2. Разработан ряд депрессорных присадок путем радиационной прививки гидрофобных промышленно-доступных мономеров различной природы (бутилакрилата, бутилметакрилата, стирола) на сополимеры этилен-винилацетата. При осуществлении синтеза привитых сополимеров был проведен ряд экспериментов по подбору оптимальной дозы излучения. При этом были

апробированы 5 вариантов поглощенной дозы облучения (от 110 до 160 kGy с шагом в 10 kGy). Установлено, что наиболее оптимальной дозой облучения является доза равная 130 kGy.

3. Методом ЭПР с использованием 2-метил-2-нитропропана в качестве спиновой ловушки исследованы кинетика и механизм прививочной сополимеризации мономеров на сополимеры этилен-винилацетата. Показано, что на первичных стадиях процесса активные радикальные центры, инициирующие прививочную сополимеризацию, в основном образуются в результате отрыва атома от макроцепей сополимеров этилен-винилацетата от первичных, вторичных и третичных атомов углерода ($-CH$, $-CH_2$ и $-CH_3$). Установлено, что с наибольшей скоростью осуществляется процесс отрыва H-атома от третичного атома углерода.

4. Установлено, что новые депрессорные присадки обеспечивают улучшение реологических свойств нефти при более низких удельных концентрациях по сравнению с коммерческим аналогом – «Рандеп-5102». Были изучены ряд дозировок сопоставимых по количеству удельного активного вещества с коммерческим аналогом. При всех сопоставимых дозировках 3 лучших реагентов, полученных в данной работе, показали результаты, превосходящие коммерческий аналог. С повышением удельного расхода новых депрессорных присадок наблюдался более выраженный эффект улучшения реологических свойств обработанной нефти.

5. Методом холодного стержня установлено, что полученные депрессорные присадки обладают более выраженным ингибирующим эффектом по отношению к парафинам по сравнению с коммерческими аналогами. Все испытанные образцы показали более высокий уровень ингибирования парафинов в тесте холодного стержня, который имитирует движение нефти по холодному трубопроводу. Уровень ингибирования стабильно был выше 70% для всех испытанных образцов, с лучшим результатом равным 88%. Данные показатели можно считать очень хорошими по меркам индустрии.

6. Показано, что при обработке нефти полученными новыми привитыми сополимерами ЭВА достигается более стабильных эффект улучшения реологических параметров нефти во времени по сравнению с использованием коммерческих присадок. В частности, образец gEVAST24C показал более высокую стабильность свойств обрабатываемой нефти, превосходящую коммерческий аналог. Это свидетельствует о перспективности использования депрессорной присадкой на основе gEVAST24C для обработки нефти в целях безопасной эксплуатации нефтепровода в холодное время года.

Обоснование новизны и важности полученных результатов.

- Впервые методом радиационно-иницированной привитой сополимеризации получены новые депрессорные присадки на основе сополимеров этилен-винилацетатов, содержащие привитые макроцепи представляющие собой последовательность гидрофобных мономерных звеньев различно природы;

- Впервые методом спиновой ловушки с использованием модельных реакций исследованы кинетика и механизм прививочной сополимеризации с участием мономеров на сополимеры этилен-винилацетата и гидрофобных мономеров. Показано, что в образование активных радикальных центров, инициирующих прививочную сополимеризацию, осуществляется в результате отрыва атома от макроцепей сополимеров этилен-винилацетата, причем в данном процессе наибольшую активность проявляют третичные СН-группы винилацетатных мономерных звеньев макроцепи сополимеров.

- Для полученных новых привитых сополимеров ЭВА установлена высокая эффективность их использования в качестве депрессорных присадок, а именно, при обработке им нефти достигается стабильный во времени эффект улучшения реологических свойств нефти (снижение вязкости), а также хорошо выраженная способности к ингибированию процесса парафинизации нефти. Показано, полученные новые присадки имеют более высокую эффективность при сопоставимых удельных дозировках по сравнению с коммерческими аналогами.

Теоретическая значимость результатов.

Результаты исследования методом спиновой ловушки кинетики и механизма привитой сополимеризации с участием сополимеров этилен-винилацетата являются значительным вкладом в развитие теоретических представлений в радикальных полимеризационных процессах, данные по изучению новых депрессорных присадок на физико-химические свойства нефти можно рассматривать в качестве научного вклада в реологию нефтей, а также в развитие представлений о механизме действия полимерных реагентов на структуру и свойства нефтей.

Практическая значимость результатов

По мнению ведущих экспертов наименее энергозатратная и эффективная транспортировка энергоресурсов и сырья является одним из основополагающих принципов рационального производства. Применение химических способов обработки нефти при ее низкотемпературной транспортировке является наиболее оптимальным в условиях Казахстана. Получение высокоэффективных депрессорных присадок способных при более низких дозировках обеспечивать более эффективную транспортировку всегда является востребованным. Получение же их рациональным безотходным способом увеличивает ценность данных продуктов, как с точки зрения устойчивого развития производства, так и экономической выгоды.

Созданные в работе новые привитые сополимеры могут рекомендованы для использования в качестве высокоэффективных депрессорных присадок для обработки нефти в целях безопасной эксплуатации нефтепровода в холодное время года.

Результаты, полученные в настоящей работе, может быть рассмотрена как научно-прикладная основа для получения целого ряда высокоэффективных депрессорных присадок безотходным способом.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на международной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Екатеринбург, 2021), международной конференции «Современные проблемы органических веществ и материалов» (Алматы, 2019), международной научной конференции студентов и молодых ученых " ФАРАБИ ЭЛЕМИ " (2021).

Личный вклад автора заключается в непосредственном выполнении экспериментальной части работы, участии в анализе, обобщении и интерпретации полученных экспериментальных данных.

Публикации. В результате исследований по теме диссертационной работы было опубликовано в соавторстве 10 научных работ, в том числе 2 статьи в республиканских специализированных изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, 1 статья в международном научном журнале входящим в базу данных Scopus (Journal of Petroleum Science and Engineering), 4 патента 3 из которых на полезную модель и 1 на изобретение, а также

материалы и тезисы 3-х докладов на международных научных конференциях, симпозиумах и семинарах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 основных раздела, списка литературы, из 92 наименований. Работа изложена на 91 странице, содержит 43 рисунка и 27 таблиц.

Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации.

Докторант принимал непосредственное участие в приготовлении депрессорных присадок, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, а также принимал участие в выполнении физико-химических исследований для оформления статьи Modified graft copolymers based on ethylene vinyl acetate as depressants for waxy crude oil and their effect on the rheological properties of oil, (Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 213, 2022, 110298, ISSN 0920-4105, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110298>).

Докторант принимал непосредственное участие в приготовлении депрессорных присадок, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, а также принимал участие в выполнении физико-химических исследований для оформления статьи новые отечественные разработки в области депрессорных присадок. «Рандеп-5105» – следующее поколение эффективных реагентов для нефтепроводов Казахстана, (ИЗВЕСТИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА «КАХАК», 2020, №2(69)).

Докторант принимал непосредственное участие в приготовлении депрессорных присадок, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, а также принимал участие в выполнении физико-химических исследований для оформления статьи новые отечественные разработки в области депрессорных присадок. разработка радиационной технологии модификации нефтяных присадок на основе этиленвинилацетата, (ИЗВЕСТИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА «КАХАК», 2020, №2(69)).

Докторант принимал непосредственное участие в оформлении патента на полезную модель № 6126 (Опубл. в Бюл. № 49 от 10.12.21 г.) депрессорная присадка для парафинистых нефтей.

Докторант принимал непосредственное участие в оформлении патента на полезную модель № 6125 (Опубл. в Бюл. № 49 от 10.12.21 г.) депрессорная присадка для парафинистых нефтей.

Докторант принимал непосредственное участие в приготовлении депрессорных присадок, получении экспериментальных данных для оформления патента на полезную модель № 6124 (Опубл. в Бюл. № 49 от 10.12.21 г.) депрессорная присадка для парафинистых нефтей.

Докторант принимал непосредственное участие в приготовлении депрессорных присадок, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления патента № 35204 (Опубл. в Бюл. № 28 от 16.07.21 г.) депрессорная присадка комплексного действия для транспорта нефтесмесей.

Кроме того, докторант принимал непосредственное участие в получении и обсуждении экспериментальных данных, опубликованных в 3 тезисах международных конференций.