

Отзыв
официального оппонента Бондалетова Владимира Григорьевича
на диссертационную работу Литвинец Ирины Валерьевны «Влияние
ингибирующих присадок на процесс образования асфальтосмолопарафиновых
отложений нефтяных дисперсных систем» на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия»

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Литвинец И.В. направлена на детализацию исследований в области взаимодействия присадок, ингибирующих асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) в нефтяных дисперсных системах (НДС) ряда характерных нефтей, имеющих различающийся групповой состав. Известно, что в настоящее время в мире в общем объеме добываемого нефтесодержащего сырья увеличивается доля проблемных нефтяных систем с высоким содержанием парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов. При добыче и транспортировке высокопарафинистых нефтяных систем на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования происходит образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), что приводит к снижению производительности скважин, уменьшению поперечного сечения нефтепроводов, уменьшению полезного объема емкостного парка хранения нефти и нефтепродуктов.

Наиболее эффективным из многочисленных способов борьбы с образованием осадка является использование химических реагентов, предотвращающих или снижающих скорость (ингибирующих) образования АСПО в нефтяных дисперсных системах. Существуют многочисленные представления о механизме действия ингибирующих присадок. В основном, суть различных теорий сводится к взаимодействию полимеров присадки с парафиновыми углеводородами нефтяных систем. Однако, зачастую механизм и результаты образования АСПО не могут быть однозначно объяснены только этими представлениями. Смолисто-асфальтеновые компоненты также существенно влияют на процесс кристаллизации парафиновых углеводородов.

Автор считает, что в работах, посвященных подбору ингибирующих присадок, недостаточно внимания уделяется вопросам их эффективности в системах, различающихся содержанием и составом смолисто-асфальтеновых компонентов. Исследование механизма ингибирования АСПО с учетом совместного взаимодействия парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов НДС **представляется актуальным.**

Целью представленной работы является установление зависимости группового состава АСПО нефтяных систем с различным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов от механизма действия ингибирующих присадок.

Для достижения цели были требовалось решить следующие **основные задачи:**

- провести анализ структурно-групповых параметров масляных фракций, смол и асфальтенов исходных нефтяных систем и АСПО, выделенных в присутствии ингибирующих присадок;

- изучить влияние ряда различающихся по структуре и функциональности ингибирующих присадок на процесс образования АСПО нефтяных систем с различным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов;

- на основе результатов эксперимента установить механизм действия представленных в работе ингибирующих присадок.

Положения, выносимые на защиту:

- Зависимость изменения состава парафиновых и ароматических углеводородов масляных фракций АСПО нефтяных систем от ингибирующей способности присадок.

- Особенности структурно-групповых характеристик смолисто-асфальтеновых компонентов АСПО парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем в присутствии ингибирующих присадок депрессорного, модифицирующего и депрессорно-модифицирующего действия.

Научная новизна работы заключается в определении состава АСПО, образующихся в парафинистых и высокопарафинистых нефтяных системах с различным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов в присутствии ингибирующих присадок с различного механизмом действия.

- Автором впервые было установлено, что в присутствии присадок со степенью ингибирования свыше 60 % в АСПО концентрируются преимущественно твердые парафиновые, а также моно- и диметилпроизводные ароматические углеводороды. В присутствии ингибирующих присадок со степенью ингибирования ниже 30 % состав масляной фракции осадков представлен в основном низкомолекулярными парафиновыми углеводородами, триметил-, тетраметилпроизводными ароматических углеводородов.

- Впервые выявлены различия в структурно-групповых параметрах смолисто-асфальтеновых компонентов, выделенных из АСПО исходных нефтей и нефтей с ингибирующими присадками депрессорного и депрессорно-модифицирующего действия, в то время как для присадок модифицирующего действия такого различия не наблюдается.

- Показано, что поверхностно-активные свойства смолистых компонентов нефтяных систем влияют на ингибирующую способность присадок. Влияния асфальтенов на эффективность действия ингибирующих присадок не установлено.

Практическая значимость.

- Установлены закономерности изменения состава АСПО парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем в присутствии ингибирующих присадок разного состава. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для прогнозирования динамики образования и состава АСПО при добыче и транспорте высокопарафинистых нефтяных систем. Выявленные зависимости в групповом составе осадков НДС с различным содержанием смол и асфальтенов в присутствии ингибирующих присадок позволяют определить способ дальнейшей переработки АСПО.

- Рассмотрены возможности и результаты применения **новой присадки** комплексного действия комплексного действия К-210, эффективность которой соответствует ряду присадок мирового уровня и которая может быть рекомендована к использованию при транспортировке парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем Западно-Сибирского региона.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений. Обоснованность заключений, сделанных в диссертационной работе Литвиненко И.В., подтверждается тем, что они базируются на результатах анализа и обобщения значительного массива данных, полученных в результате экспериментальных исследований. С целью обеспечения достоверности результатов для

изучения структурно-группового состава, особенностей химического строения, физико-химических характеристик определяемых объектов в работе был применен современный комплекс инструментальных методов анализа: ИК-, динамической вискозиметрии, высокотемпературной ГЖХ, ГХМС, метода «холодного стержня», криоскопии, метода отрыва кольца, оптической микроскопии и другими исследовательскими и стандартными методами.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, планировании и проведении экспериментальных работ, обработке и интерпретации полученных данных физико-химических методов исследования, обсуждении результатов и формулировке выводов. Личный вклад автора составляет более 80 %.

Публикации и апробация работы. Основные результаты исследования изложены в **2 статьях** в журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией РФ. Получен патент РФ на изобретение. Материалы доложены на конференциях международного и уровня.

Общая характеристика диссертационной работы и ее соответствие как научно-квалификационной работы. Диссертационная работа Литвинец И.В. построена по традиционной схеме, включающей в себя литературный обзор (глава 1), «Объекты и методы исследований» (глава 2), результаты и обсуждение, представленные в 4 главах (главы 3-6), общие выводы (заключение), списка сокращений и условных обозначений, списка использованных источников (151 источник) и приложения. Структура представленной работы является логичной и последовательной.

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** представлен литературный обзор отечественных и зарубежных источников, посвященных изучению состава и структурных особенностей нефтяных парафиновых углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти (смола и асфальтенов). Проанализированы причины возникновения и механизмы формирования АСПО, рассмотрены основные способы борьбы с осадкообразованием, в частности с использованием химических реагентов (ингибирующих присадок). Показано многообразие химических реагентов, представлен предпологаемый механизм действия ингибирующих присадок.

Во **второй главе** приведена характеристика объектов и методов исследования.

Объектами исследования были выбраны широко используемые ингибирующие присадки: на основе сополимеров этилена с винилацетатом (Сонпар 5403Б), олигомеров изобутилена с концевыми группами алкенилсукцинимид мочевины (СИМ), блоксополимеров алкилзамещенных оксиэтилена с этилендиамином (СНПХ ИНГ-11), поликонденсированных жирных кислот (ТюмИИ-77) и полиалкилметакрилатов (Flexoil WM 1470 и новый экспериментальный ингибитор К-210). Присадка К-210 синтезирована на основе новых упорядоченных амфифильных азотсодержащих полимеров (полиалкилметакрилатов, модифицированных додециламином).

В качестве нефтяной модели, не содержащей смолисто-асфальтеновых компонентов, был выбран газоконденсат Уренгойского месторождения, содержащей смолистые компоненты – нефть Верхне-Салатского месторождения, содержащей как смолы, так и асфальтены – нефть Урманского месторождения.

Глава содержит подробные и необходимые сведения о методах анализа исследуемых объектов продуктов, а также методах их испытаний. Совокупность методов не вызывает сомнений и используется в современной практике исследований. Применяемые в работе методы физико-химического анализа выполнены на современном оборудовании.

Обсуждение результатов представлено в четырех главах.

В главе 3 «Исследование особенностей образования АСПО в нефтяных системах в присутствии ингибирующих присадок» проведено обсуждение полученных экспериментальных результатов по ингибирующей способности присадок, составу и структуре масляных фракций АСПО НДС с различным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов.

Установлено, что ингибирующие присадки показывают различную способность предотвращать процесс образования АСПО для исследуемых образцов. Для большинства присадок наблюдается снижение ингибирующей способности при переходе от нефтяной системы, не содержащей смолисто-асфальтеновые компоненты, к НДС, имеющим в своем составе, как смолы, так и асфальтены. Таким образом, показано, что использование высокоэффективных ингибирующих присадок (К-210 и Flexoil) приводит к осаждению, в основном, твердых при температуре окружающей среды парафиновых углеводородов, а малоэффективных (Сонпар, СНПХ, СИМ, ТюмИИ) к увеличению доли жидких парафиновых углеводородов в составе осадков исследуемых НДС. В составе ароматических углеводородов масляной фракции осадков нефтяных систем с высокоэффективными присадками увеличивается содержание моноалкилзамещенных, а в присутствии малоэффективных присадок увеличивается доля полиалкилзамещенных производных ароматических углеводородов.

В четвертой главе «Комплексный анализ состава и свойств смол и асфальтенов, выделенных из АСПО нефтей в присутствии различных ингибирующих присадок» рассматривается состав и свойства смолисто-асфальтеновых компонентов исследуемых осадков нефтяных дисперсных систем, выделенных в присутствии различных ингибирующих присадок.

Автором была поставлена задача изучить влияние различных ингибирующих присадок на структурно-групповые характеристики смолисто-асфальтеновых компонентов парафинистых и высокопарафинистых нефтяных дисперсных систем. Для оценки влияния состава присадок на особенности организации молекул смол и асфальтенов исследуемых образцов (Верне-Салатской и Урманской нефти) проведен структурно-групповой анализ. Различия в составе смолисто-асфальтеновых компонентов исследуемых образцов исследовали также с помощью ИК-спектроскопии.

Согласно результатам, полученным в данной главе, соискателем был сделан ряд выводов:

- Использование присадок на основе полиалкиакрилатов К-210, Flexoil, СНПХ (блоксополимер алкилзамещенных оксиэтилена с этилендиамином) и СИМ (олигомер изобутилена с концевыми группами алкенилсукцинимид мочевины) приводит к концентрированию в осадке смолистых компонентов с большим числом гетероатомов, более полярных и склонных к ассоциации. В осадках с этими присадками возрастает полярность смолистых компонентов антибатно величинам поверхностного натяжения ингибирующих присадок (К-210 – Flexoil – СНПХ - СИМ).

- На основании того, что поверхностное натяжение асфальтовых компонентов нефтяной системы значительно превышает поверхностное натяжение ингибирующих присадок автор делает вывод, что асфальтены нефтяной системы не оказывают влияние на эффективность действия ингибирующих присадок.

- Отмечено, что поверхностное натяжение смолистых компонентов Верхне-Салатской нефти больше поверхностного натяжения исследуемых ингибирующих присадок, а смолы Урманской нефти характеризуются минимальными значениями поверхностного натяжения. Автор утверждает, что смолистые компоненты нефтяных дисперсных систем оказывают максимальное влияние на эффективность действия ингибирующих присадок, степень которой зависит от состава смолистых компонентов. Максимальный эффект оказывают смолы, обладающие низкими значениями поверхностного натяжения, наименее склонные к ассоциации.

В пятой главе «Анализ взаимодействия углеводов и смолисто-асфальтовых компонентов нефтяной системы с ингибирующими присадками» рассмотрено взаимодействие полярной группы (карбонильной группы) полимера присадок с нефтяными углеводородами. Соискателем предложено использовать смещение полосы поглощения карбонильных групп в области $1735-1736 \text{ см}^{-1}$ используемых присадок, наблюдаемое при взаимодействии с масляными фракциями нефти, в качестве прогностического обоснования активности и выбора присадки.

В шестой главе «Влияние присадки К-210 на реологические свойства нефтяных дисперсных систем с различным содержанием смолисто-асфальтовых компонентов» определена область практического применения нового ингибитора АСПО присадки К-210. Показано, что использование высокоэффективной ингибирующей присадки К-210 приводит к снижению динамической вязкости и температуры застывания для исследуемых нефтяных дисперсных систем с различным содержанием смолисто-асфальтовых компонентов.

Установлено, что применение присадки К-210 приводит к снижению температур фазовых переходов, энергии активации вязкого течения и вязкости, что связано с образованием более мелких и менее прочных надмолекулярных структур в нефтяных дисперсных системах, не содержащей смолисто-асфальтовых компонентов, и нефтяной системе, содержащей смолы. Для нефтяных дисперсных систем, содержащей смолисто-асфальтовые компоненты, использование присадки незначительно влияет на энергию активации вязкого течения, но снижает вязкость, что связано с образованием более мелких надмолекулярных структур.

Представленный табличный и графический материал дают достаточно полное представление об объеме выполненных работ и о степени обоснованности выводов и рекомендаций.

Сделанные **Общие выводы** свидетельствуют о том, что поставленная цель и связанные с ее выполнением задачи выполнены.

При оформлении работы соблюдены требования, предъявляемые к диссертациям и авторефератам диссертаций. **Автореферат** полностью отражает основные положения диссертационной работы. По содержанию, объему, форме и структуре автореферат соответствует требованиям ВАК РФ.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. Лист 6. **Цель работы.** Где в диссертации описан именно механизм действия ингибирующих присадок, используемых в настоящей работе? Что автор понимает под механизмом?

2. Лист 6. п.2 **Новизны.** Существовали ли раньше работы, связанные с определением структурно-групповых параметров САК АСПО, образующих в присутствии различных ингибирующих присадок?

3. Лист 29. Третий абзац. Что означает «Снижение эффективности действия присадок сопровождается сменой состава в сторону увеличения количества присадки на единицу **n-алкана**»? Очень сложное для понимания предложение.

6. Лист 47. Последний абзац. Автор утверждает, что «**по результатам эксперимента установлено, что для исследуемых присадок оптимальная концентрация составляет 0,05 %**». Неясно, по результатам какого эксперимента (где приведено в диссертации) это было установлено? Известно, что оптимальная концентрация для каждой присадки индивидуальна. Поэтому выбор концентрации присадки должен был обоснован.

7. Лист 55. Второй абзац. Что имеет ввиду автор, когда пишет, что «**ММР парафиновых углеводородов масляной фракции образцов нефти Верхне-Салатского месторождения, полученный с помощью ГХМС, имеет «схожий характер с ММР n-алканов, полученных с помощью ГЖХ**»? Есть количественные критерии «схожести»? И что из этого следует?

8. Лист 59. Первый абзац. Что означает, что «**тенденция к смене характера ММР с мономодального на бимодальный становится «менее ярко выраженной**»?

9. Лист 86. Рис.3.14. Поясните, заканчивается ли осадкообразование по истечении 60 мин.? По какой формуле рассчитывалась скорость осадкообразования? Является ли представленный график интегральной или дифференциальной кривой?

10. Лист 103. Вывод 4. Что такое момент формирования твердой фазы осадка? Образование АСПО по приведенной в диссертации методике продолжается 60 мин.

11. Лист 108-112. С какой точностью определяется средняя молекулярная масса? Сколько делалось определений для одного образца? В экспериментальной части указывается, что погрешность метода равна 10 % !! Указанные на листе 119 молекулярные массы **950 и 948 а.е.м.** – это одно и то же? Далее несколько повторений такого же рода...

12. Лист 133. Вывод 4. Показано, что **поверхностное натяжение асфальтеновых компонентов нефтяной системы значительно превышает поверхностное натяжение ингибирующих присадок. Асфальтены нефтяной системы не оказывают влияние на эффективность действия ингибирующих присадок.**

Какие эксперименты автора подтверждают вторую часть сделанного вывода?

13. Лист 135-136. Приведенный спектр хлороформа не соответствует справочному! Вероятно, перепутаны образцы?

14. Лист 154. Что такое «**снижает вязкостно-температурные характеристики**»? Вероятно, «значения»? Что означает выражение «**Эффективная присадка..... должна обладать углеводородными заместителями, структура и длина которых сочетается с длиной цепи...**» (употреблено дважды)?

Автор использует понятия «радикалы» в контексте, где, вероятно, следует употреблять термины «фрагменты», «заместители».

16. Список сокращений должен быть помещен в начало диссертации!

Работа соответствует паспорту специальности 02.00.13-«Нефтехимия», прежде всего в рамках задач «Изучение нефти как природного объекта и важнейшего источника химического сырья» и «Создание научных основ производства технически полезных продуктов (топлива и масла, присадки к топливам и маслам, растворители и др.) и альтернативных видов топлив» и по п.1 «Химический состав нефти: анализ, исследование свойств и закономерностей распределения, выделения и использования классов и групп соединений (парафины, нафтены, ароматические углеводороды, серо-, азот- и кислородсодержащие соединения, смолистые, асфальтеновые и металлсодержащие компоненты». Отрасль наук: химические науки (за исследования по всем направлениям).

Диссертационная работа Литвинец Ирины Валерьевны «Влияние ингибирующих присадок на процесс образования асфальтосмолопарафиновых отложений нефтяных дисперсных систем» по своей актуальности, научной новизне и достоверности полученных результатов полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г., №842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Литвинец И. В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия».

Официальный оппонент, доктор технических наук
по специальности 02.00.13, доцент (звание),
профессор кафедры Технологии органических веществ и
полимерных материалов Института природных ресурсов
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский
политехнический университет

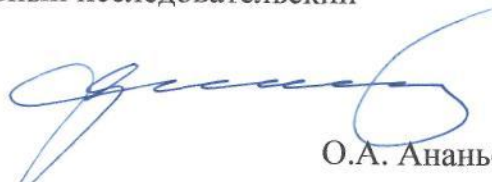
634050, г.Томск, пр. Ленина, 30,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
тел. 8-(382-2)-606121,
e-mail: bondaletovVG@mail.ru


Бондалетов Владимир Григорьевич
09.02.2016г.

Подпись Бондалетова Владимира Григорьевича верна:

Ученый секретарь ФГАОУ ВО Национальный исследовательский
Томский политехнический университет




О.А. Ананьева