УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и инновациям Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

_____ Казанцев В.Б.

« 5 » февраля 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу на соискание ученой степени кандидата химических наук

Литвинец Ирины Валерьевны

на тему: «Влияние ингибирующих присадок на процесс образования асфальтосмолопарафиновых отложений нефтяных дисперсных систем», по специальности 02.00.13 - нефтехимия

Работа И.В. Литвинец посвящена установлению зависимости группового состава асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) нефтяных систем с различным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов от механизма действия ингибирующих присадок. Известно, что в общем объеме добываемого нефтесодержащего сырья доля проблемных нефтяных систем, характеризующихся высоким содержанием парафиновых углеводородов (ПУ) и смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) увеличивается. В связи с этим при добыче и транспортировке парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования происходит образование АСПО. Это вызывает снижение производительности скважин, т.к. уменьшается поперечное сечение нефтепроводов. Как показывает практика, эффективнее других оказалось использование химических реагентов, предотвращающих или ингибирующих процесс образования АСПО в нефтяных дисперсных системах (НДС). В литературе приводятся сведения об использовании ингибирующих присадок, однако вопросам эффективности ингибиторов в системах, различающихся содержанием и составом САК, уделяется недостаточно внимания. Кроме того, в настоящее время не изучены процессы взаимодействия САК с различными по составу реагентами, используемыми для предотвращения образования АСПО в нефтяных системах. Это свидетельствует об **актуальности** и важности проведенных Литвинец И.В. исследований.

Объектами исследования в работе выбраны наиболее известные и широко используемые ингибирующие присадки отечественного и импортного производства: на основе сополимеров этилена с винилацетатом (Сонпар 5403Б),

олигомеров изобутилена с концевыми группами алкенилсукцинимида мочевины (СИМ), блоксополимеров алкилзамещенных оксиэтилена с этилендиамином (СНПХ ИНГ-11), поликонденсированных жирных кислот (ТюмИИ-77) и полиалкилметакрилатов (Flexoil WM 1470, новый экспериментальный ингибитор К-210). Присадка К-210 синтезирована на основе новых упорядоченных амфифильных азотсодержащих полимеров (полиалкилметакрилатов, модифицированных додециламином) в результате совместных работ ИХН СО РАН (г. Томск) и Дзержинского политехнического института (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева (ДПИ НГТУ, г. Дзержинск). В качестве нефтяной модели, не содержащей САК, использован газоконденсат (ГК) Уренгойского месторождения, содержащей смолистые компоненты - нефть Верхне-Салатского месторождения (ВС нефть), содержащей как смолы, так и асфальтены - нефть Урманского месторождения (УР нефть).

Научную новизну работы составляют определенные особенности состава АСПО, образующихся в парафинистых и высокопарафинистых нефтяных системах с различным содержанием САК в присутствии ингибирующих присадок депрессорного, модифицирующего и депрессорно-модифицирующего действия.

Автором впервые установлена связь между ингибирующей способностью присадок и составом парафиновых и ароматических углеводородов масляных фракций осадков НДС с различным содержанием САК, и установлено, что присадки со степенью ингибирования свыше 60 % в АСПО концентрируют преимущественно твердые парафиновые, а также моно- и диметилпроизводные ароматические углеводороды. В то же время ингибирующие присадки со степенью ингибирования ниже 30 % адсорбируют масляную фракцию осадков с низкомолекулярными ПУ, триметил-, тетраметилпроизводными ароматическими углеводородами и кадаленом.

В работе впервые выявлены различия в структурно-групповых параметрах САК АСПО, образующихся из исходных нефтей и нефтей в присутствии ингибирующих присадок депрессорного (СИМ и СНПХ) и депрессорно-модифицирующего (К-210 и Flexoil) действия. Наряду с этим установлено, что поверхностно-активные свойства смолистых компонентов нефтяных систем влияют на ингибирующую способность присадок. При этом асфальтены не оказывают влияния на эффективность действия ингибирующих присадок. В работе также получены сравнительные данные о влиянии добавления масляной фракции нефти в растворы полимеров ингибирующих присадок депрессорного (СИМ и СНПХ) и депрессорно-модифицирующего (К-210 и Flexoil) действия в сравнении с присадками модифицирующего действия (Сонпар и ТюмИИ).

Практическая значимость результатов состоит в том, что предложена новая присадка К-210 комплексного действия (патент РФ № 2541680 С1), эффективность которой соответствует ряду отечественных и зарубежных аналогов. Полученная присадка может использоваться при транспортировке парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем

Западно-Сибирского региона. Наряду с этим 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, выделенных из НДС с различным содержанием смол и асфальтенов в присутствии ингибирующих присадок, позволяют определить способ дальнейшей переработки АСПО.

Диссертационная работа И.В. Литвинец построена традиционно, состоит из введения, шести глав, выводов, списка сокращений, списка литературы, приложений. Работа изложена на 181 странице, содержит 43 таблицы и 142 рисунка. Список цитируемых источников содержит 151 наименование.

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

В первой главе автором проведен подробный анализ публикаций, посвященных изучению состава и структурных особенностей нефтяных ПУ и высокомолекулярных соединений нефти (смол и асфальтенов). Дан подробный перечень причин возникновения и механизмов формирования АСПО, обсуждены основные способы борьбы с осадкообразованием, в том числе с использованием химических реагентов (ингибирующих присадок). Обсужден широкий круг химических реагентов для ингибирования АСПО, представлен предполагаемый механизм их действия. Литературный обзор достаточно точно отражает современное состояние вопросов, связанных с проблемой, поднятой в диссертации.

Во второй главе – экспериментальной части работы - приведена подробная характеристика объектов и методов исследования. В ней описаны методики определения качественного и количественного анализа объектов исследования, включая физико-химические методы ИК-, ПМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, газовой хроматографии.

В третьей главе изучены особенности образования АСПО в нефтяных системах в присутствии ингибирующих присадок, представлены результаты исследований по ингибирующей способности присадок, составу и структуре масляных фракций АСПО НДС с различным содержанием САК. Исследование группового состава, состава парафиновых и ароматических углеводородов в объектах исследования, а также их анализ физико-химическими методами позволили автору выявить определенные закономерности поведения присадок, наиболее важные из них:

- Для большинства присадок наблюдается снижение ингибирующей способности при переходе от нефтяной системы, не содержащей САК (ГК), к НДС, имеющим в своем составе, как смолы, так и асфальтены (УР нефть).
- Использование различных ингибирующих присадок приводит к перераспределению нормальных углеводородов в образующихся осадках. Автор

удачно акцентирует внимание на то, что характер изменения состава ПУ осадков, образовавшихся в присутствии высокоэффективных (К-210 и Flexoil) и малоэффективных (Сонпар, ТюмИИ, СИМ и СНПХ) присадок, также различается, как и общий углеводородный состав.

- Первоначально процесс образования осадка в ГК происходит за счет высокомолекулярных нафтеновых углеводородов и алкилпроизводных гомологов бензола, а на конечном этапе осадок обогащается низкомолекулярными углеводородами.
- На примере ГК детально рассмотрено влияние ингибирующих присадок на структуру и размер кристаллических образований ПУ масляной фракции осадков исследуемых НДС. Анализ микрофотографий масляных фракций осадков позволил И.В. Литвинец придти к выводу о том, что для осадков исходных НДС характерны кристаллические образования ПУ значительных размеров. Для осадков всех НДС, полученных в присутствии ингибирующих присадок, характерно снижение количества и размеров сферолитных кристаллических образований ПУ. Необходимо отметить, что выявлен эффект снижения размеров кристаллических образований в зависимости от ингибирующей способности присадок: чем больше степень ингибирования, тем меньше размеры сферолитных кристаллических образований ПУ.
- Автор убедительно показывает, что использование высокоэффективных ингибирующих присадок (К-210 и Flexoil) приводит к осаждению, в основном, твердых парафиновых углеводородов, а малоэффективных (Сонпар, СНПХ, СИМ, ТюмИИ) к увеличению доли жидких ПУ в составе осадков исследуемых НДС. В составе ароматических углеводородов масляной фракции осадков, полученных из нефтяных систем в присутствии высокоэффективных присадок, увеличивается содержание алкилзамещенных, а в присутствии малоэффективных присадок - полиалкилзамещенных производных ароматических углеводородов. Гомологи нафталина, бифенила, флуорена и фенантрена, входящие в состав масляной фракции исследуемых НДС, окклюдируются из объема нефти в процессе формирования твердой фазы осадка.
- Состав и свойства САК НДС не оказывают влияния на ингибирующую способность присадок модифицирующего действия (Сонпар и ТюмИИ). Степень ингибирования присадок депрессорного (СНПХ и СИМ) и депрессорно-модифицирующего действия (К-210 и Flexoil) зависит от состава и свойств смолистых компонентов парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем.

В четвертой главе И.В. Литвинец рассматривает состав и свойства САК исследуемых осадков НДС, выделенных в присутствии различных ингибирующих присадок. Квалифицированно используя физико-химические методы, в частности ПМР- и ИК спектроскопии, автор приходит к заключению, что состав и свойства САК НДС не оказывают влияния на ингибирующую способность присадок модифицирующего действия (Сонпар и ТюмИИ). Степень

ингибирования присадок депрессорного (СНПХ и СИМ) и депрессорно-модифицирующего действия (К-210 и Flexoil) зависит от состава и свойств смолистых компонентов парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем. Кроме того для НДС с содержанием до 1% САК использование высокоэффективных ингибирующих присадок депрессорно-модифицирующего действия (К-210 и Flexoil) приводит к осаждению, в основном, твердых парафиновых углеводородов. В составе осадков, полученных из НДС в присутствии этих присадок, снижается содержание нафтено-ароматических углеводородов. Автором установлено, что в составе моно-, ди- и трициклических ароматических углеводородов масляных фракций осадков, полученных из НДС в присутствии высокоэффективных присадок депрессорно-модифицирующего действия (К-210 и Flexoil), увеличивается содержание незамещенных, моно- и диалкилзамещенных ароматических структур. В то же время использование присадок депрессорного (СНПХ и СИМ) и депрессорно-модифицирующего (К-210 и Flexoil) действия приводит к концентрированию в осадке более полярных смолистых компонентов и асфальтенов, подобных асфальтенам исходной нефти. В присутствии присадок модифицирующего действия (Сонпар и ТюмИИ) в АСПО концентрируются САК, идентичные по структуре со смолами и асфальтенами, выделенными из осадка исходной НДС.

Пятая глава посвящается исследованию взаимодействия полимерных ингибирующих присадок с нефтяными углеводородами. С помощью метода ИК-спектроскопии оценена возможность взаимодействия гетероатомных группировок, входящих в состав полимерных присадок с углеводородами а основании того, что в состав всех полимеров исследуемых присадок входит карбонильная группа, характеристическая полоса поглощения которой проявляется в области 1750 - 1735 см$^{-}$. В качестве растворителя выбран хлороформ, не дающий полос поглощения в области от 1600 до 1800 см$^{-1}$. Анализ изменения интенсивности полосы в зависимости от концентрации добавки, а также температурная зависимость позволили установить следующие факты: ингибирующая способность присадок К-210 и Flexoil более чем в 2 раза превышает степень ингибирования любой другой присадки модифицирующего или депрессорного действия; 2) зависимость эффективности действия присадок К-210 и Flexoil от состава и свойств САК НДС; 3) изменения в структурно-групповых параметрах САК осадков, полученных из НДС в присутствии ингибирующих присадок К-210 и Flexoil, по сравнению со САК осадков исходных НДС; 4) смещение полосы поглощения карбонильной группы на ИК-спектрах растворов присадок с добавлением масляной фракции в состав раствора.

В шестой главе автор приводит данные о реологических свойствах нового ингибитора -присадки К-210 и приходит к заключению о значительном снижении реологические характеристик парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем в ее присутствии.

В качестве замечаний по работе хотелось бы отметить следующее:

1. В литературном обзоре мало обсуждены результаты экспериментальных исследований по проблеме диссертации после 2011 г.

2. В экспериментальной части не приводятся характеристики использованных растворителей: марки, условия очистки и.т.д. Хорошо известно, например, что при использовании криоскопического метода бензол подвергают специальной очистке.

3. В экспериментальной части на стр. 33-37 приводятся ИК-спектры присадок и их анализ. Правильнее было бы спектры оставить в этой части работы, а обсуждение перенести в обсуждение результатов.

4. В автореферате во введении указано 6 опубликованных тезисов докладов, а в списке в конце автореферата -3.

5. По оформлению работы: логичнее, так обычно и оформляется диссертация, список сокращений помещать в начале работы. В оглавлении перепутаны страницы списка сокращений и выводов.

Перечисленные недостатки не снижают ценности работы и важности полученных результатов. Работа в целом открывает новые возможности и пути переработки АСПО.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений. Сформулированные в работе выводы соответствуют полученным результатам. Научная обоснованность и достоверность результатов, полученных автором, обеспечивается сравнением новых экспериментальных результатов с ранее полученными данными, широтой и разносторонностью экспериментального исследования. Достоверность полученных результатов обусловлена использованием комплекса современных физико-химических методов исследования: ИК- и ЯМР- спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, газовой хроматографии.

Основная составляющая результатов диссертационной работы изложена в открытой печати в виде 6 работ, из них статей в журналах, включенных в список ВАК - 2, патентов Российской Федерации - 1 и материалы докладов на научных конференциях международного уровня – 3. Публикации полностью отражают основное содержание диссертации. Всесторонность освещения работы подтверждается представлением результатов на международных и всероссийских научных конференциях.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации.

В результатах работы могут быть заинтересованы кафедры химии нефти ВУЗов страны, научно-исследовательские институты, такие как «Всероссийский

научно-исследовательский институт по переработке нефти» (г.Москва), Открытое акционерное общество «Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт имени академика А.П. Крылова» (г.Москва), Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт транспорта нефти и нефтепродуктов» (г.Москва), Лукойл-Нижегород НИИ Нефтепроект (г.Нижний Новгород) и др.

Таким образом, проведенное в данной работе оригинальное, законченное научное исследование, посвященное изучению зависимости группового состава АСПО нефтяных систем с различным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов от механизма действия ингибирующих присадок, лежит в русле современных тенденций химии нефти, а также открывает новые перспективы ее развития. Задачи, поставленные Литвинец Ириной Валерьевной полностью выполнены; сформулированные по результатам работы выводы и положения достоверны и обоснованы.

По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени, а ее автор, Литвинец Ирина Валерьевна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 - нефтехимия.

Отзыв подготовлен доктором химических наук, доцентом, заведующей отделом химии органических и высокомолекулярных соединений НИИХ ННГУ Семенычевой Людмилой Леонидовной.

Отзыв на диссертацию И.В. Литвинец рассмотрен и одобрен на заседании семинара отдела химии органических и высокомолекулярных соединений Научно-исследовательского института химии (НИИХ) ННГУ им. Н.И. Лобачевского 1 февраля 2016 г., протокол № 1.

Заведующая отделом химии органических
и высокомолекулярных соединений
НИИХ ННГУ им. Н.И. Лобачевского
д-р хим. наук, доцент Людмила Леонидовна Семенычева

НИИХ ННГУ им. Н.И. Лобачевского
Адрес 603950. Г. Нижний Новгород
проспект Гагарина, 23, корпус 5,
тел. (831) 462 31 55
e-mail: nauka@ichem.unn.ru