

Аннотация проекта (ПНИЭР), выполняемого в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»

Номер соглашения о предоставлении субсидии (государственного контракта)
14.578.21.0119

Название проекта

Разработка высокоэффективных методов синтеза новых модифицированных полисахаридных реагентов для нужд нефтегазодобывающей отрасли.

Тематическое направление

Рациональное природопользование

Исполнитель

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет"

Цели и задачи исследования

Целью данного исследования является разработка новых высокоэффективных методов синтеза полисахаридных реагентов и получение высококачественных реагентов для бурения нефтяных и газовых скважин, жидкостей для гидроразрыва пласта.

Для достижения поставленной цели на втором этапе ПНИ, требуется решить следующие задачи:

- 1 Разработка методик синтеза простых эфиров целлюлозы и крахмала с различной степенью замещения;
- 2 Синтез лабораторных образцов простых эфиров целлюлозы и крахмала с различной степенью замещения;
- 3 Разработка методики модифицирования простых эфиров целлюлозы и крахмала для нужд нефтегазодобывающей отрасли;
- 4 Синтез лабораторных образцов модифицированных простых эфиров целлюлозы и крахмала с различной степенью замещения;
- 5 Разработка программы и методик физико-химических исследований состава и свойств полученных образцов полисахаридных реагентов;
- 6 Разработка методики исследования степени замещения модифицированных простых эфиров полисахаридов;
- 7 Моделирование процесса синтеза модифицированных полисахаридных реагентов на опытном оборудовании.
- 8 Разработка программы и методики приготовления и определения основных параметров технологических жидкостей с использованием синтезированных модифицированных полисахаридных реагентов для моделирования состава буровых растворов и жидкостей гидроразрыва пласта максимально приближенных к реальному составу.
- 9 Проведение испытаний лабораторных образцов согласно программе и методикам приготовления и определения основных технологических параметров промывочных жидкостей, содержащих модифицированные полисахариды.
- 10 Подготовка и подача заявки на охранный документ, отражающей ключевые особенности разработанных реагентов.

Актуальность и новизна исследования

Современное состояние сырьевой базы характеризуется изменением структуры и качества запасов нефти как на разрабатываемых, так и на вновь открываемых месторождениях. Чаще всего это трудноизвлекаемые залежи с низкопроницаемыми и сложнопостроенными коллекторами. Для освоения данных месторождений повышаются требования к качеству химических реагентов и систем на их основе. На данный момент растворы полисахаридов являются основной промывочной жидкостью для бурения нефтяных и газовых скважин. Особое значение имеют эфиры целлюлозы и крахмала (карбоксиметилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, карбоксиметилкрахмал, гидроксипропилкрахмал). Однако в России производство высококачественных эфиров полисахаридов ведется в незначительных масштабах, в то время как технология производства на большинстве предприятий является устаревшей. Синтез данных эфиров проводят в водной среде, в результате чего для получения высокой степени замещения эфиров полисахаридов требуется введение большого количества дорогостоящего алкилирующего реагента, который в водной среде расходуется на побочную реакцию гидролиза. За рубежом технология производства эфиров целлюлозы основана на алкилировании полисахаридов в неводной среде, в результате чего уменьшается расход реагентов на побочную реакцию. Поэтому является актуальной задача исследования процессов получения полисахаридов в неводных средах для снижения себестоимости синтеза эфиров целлюлозы и последующей их модификации для получения высококачественных полисахаридных реагентов для нужд нефтегазовой отрасли.

Описание исследования

В рамках данного проекта реализуется новый подход к улучшению потребительских свойств реагентов за счет частичного изменения их химического состава, то есть модифицирования, а именно:

1. Проведение реакций сополимеризации с целью прививки виниловых мономеров к цепи макромолекул;
2. Формирование прочной, упорядоченной структуры полисахарида за счёт образования поперечных связей между цепями его макромолекул;
3. Введение нескольких функциональных групп, позволяющих сочетать в одном продукте свойства нескольких производных.

Общая тенденция выражается в проведении модификации полисахаридных реагентов с целью улучшения их растворимости в воде, повышению солестойкости, увеличению вязкости растворов и суспензий. Для этого проводятся обширные исследования применения новых химических реагентов и проведения реакций с их участием.

Основными направлениями модификации являются:

1. Введение неионногенных полярных и неполярных групп в количестве не более 5%. Известно, что модифицирование водорастворимых полимеров прививкой небольшого количества гидрофобных групп, например, алкильных радикалов, приводит к образованию дифильных полимерных молекул (гидрофобизированных полимеров, ГП). Обычно доля гидрофобных

заместителей в них не превышает 1 %. Такие макромолекулы, являясь по своей природе поверхностно-активными полимерами, склонны к самоассоциации за счет гидрофобных взаимодействий. Эти полимеры при очень низких концентрациях в растворах образуют мицеллы (или гидрофобные микродомены). При бесконечном разбавлении такая система стремится к образованию внутримолекулярных мицелл. В данном случае говорят о «слабом агрегировании» макромолекул, которое, тем не менее, приводит к возрастанию вязкости и других реологических параметров растворов этих полимеров по сравнению с немодифицированными. Указанный эффект получил название «эффект ассоциирующихся загустителей» и широко используется в тех случаях, когда необходимо регулирование реологических свойств систем.

Предполагается, что самоассоциация гидрофобно-модифицированных полимеров положительным образом скажется на реологических свойствах бурового раствора. Эффекты внутреннего структурирования полимера в растворе будут способствовать повышению его выносящей способности, также сокращению удельного расхода полимера.

2. Увеличение степени замещения карбоксиметилловых эфиров целлюлозы и крахмала за счет оптимизации технологических процессов синтеза и активации сырья, применения модифицирующих добавок, позволяющих регулировать молекулярную массу и степень замещения продукта, проведения реакции в неводных и водно-органических средах для снижения побочных реакций и снижения расхода дорогостоящего алкилирующего реагента;

3. Расширение сырьевой базы для синтеза простых эфиров целлюлозы за счет применения нетрадиционных источников сырья, в том числе для получения высоковязких карбоксиметилловых эфиров целлюлозы, основным сырьем для которых является высококачественная хлопковая целлюлоза, производство которой на территории РФ отсутствует;

4. Синтез привитых производных целлюлозы и крахмала с целью получения новых реагентов, которые позволят создавать высокотиксотропные растворы для интенсификации нефтедобычи и применения в качестве жидкости носителя проппанта в процессах гидроразрыва пласта.

Результаты исследования

В рамках проведения второго этапа ПНИ были получены следующие результаты:

- разработана методика синтеза простых эфиров целлюлозы с различной степенью замещения;
- разработана методика синтеза простых эфиров крахмала с различной степенью замещения;
- синтезированы лабораторные образцы простых эфиров целлюлозы с различной степенью замещения;
- синтезированы лабораторные образцы простых эфиров крахмала с различной степенью замещения;
- разработана методика модифицирования простых эфиров целлюлозы для нужд нефтегазодобывающей отрасли;
- разработана методика модифицирования простых эфиров крахмала для нужд

нефтегазодобывающей отрасли;

- синтезированы лабораторные образцы модифицированных простых эфиров целлюлозы с различной степенью замещения;
- синтезированы лабораторные образцы модифицированных простых эфиров крахмала с различной степенью замещения;
- разработана программа и методики физико-химических исследований состава и свойств полученных образцов полисахаридных реагентов;
- разработана методика исследования степени замещения модифицированных простых эфиров полисахаридов;
- выполнено моделирование процесса синтеза модифицированных полисахаридных реагентов на опытном оборудовании;
- разработаны программа и методики приготовления и определения основных параметров технологических жидкостей с использованием синтезированных модифицированных полисахаридных реагентов для моделирования состава буровых растворов и жидкостей гидроразрыва пласта максимально приближенных к реальному составу;
- проведены испытания лабораторных образцов согласно программе и методикам приготовления и определения основных технологических параметров промывочных жидкостей, содержащих модифицированные полисахариды;
- подготовлена и подана заявка на охранный документ, отражающий одну или несколько ключевых особенностей разработанных реагентов.

Проведенные исследования показали, что изготовленные на данном этапе образцы реагентов отличаются от существующих промышленных аналогов:

- большей эффективностью (достижение требуемых технологических параметров промывочных жидкостей при меньшем расходе реагента);
- лучшей солестойкостью (сохранение технологических параметров промывочных жидкостей в условиях солевой агрессии);

Было доказано, что разработанные методики синтеза позволяют получить реагенты:

- с большим содержанием основного вещества (уменьшенным содержанием примесей);
- с меньшей себестоимостью за счет новых методов активации сырья и оптимального использования алкилирующего реагента;
- относящиеся к новым функциональным типам и отличающимися повышенной термической и биологической стойкостью.

Практическая значимость исследования

Реализация указанных подходов к процессу получения производных полисахаридов для нефтегазодобывающей отрасли позволит получать высокоэффективные полисахаридные реагенты, обладающие:

- высокой солестойкостью карбоксиметилэфиров целлюлозы и крахмала по отношению к солям одно- и двухвалентных катионов разной природы;
- расширенным температурным диапазоном действия производных;
- повышенной устойчивостью реагентов к воздействию микроорганизмов на основе модифицированного крахмала.

Разработка новых высокоэффективных методик синтеза полисахаридных реагентов суспензионным способом позволяет получать эфиры целлюлозы с равномерным распределением заместителей, а также проводить модифицирование продукта как на стадии мерсеризации полисахарида, так и непосредственно на стадии карбоксиметилирования.

Разработанные эфиры целлюлозы помимо нефтегазовой отрасли имеют большое практическое применение в области строительства, производства

лакокрасочных материалов, пищевой отрасли и в медицине.
Внедрение новых модифицированных полисахаридных реагентов позволит снизить зависимость от импортных продуктов, особенно понизителей фильтрации тампонажных растворов, на данный момент не производящихся на территории РФ.