



На правах рукописи

ИШМУРАТОВ ФАРИД ГУМЕРОВИЧ

**ПОЛИСАХАРИДЫ: ПОЛУЧЕНИЕ И ВЛИЯНИЕ
НА ИНГИБИРОВАНИЕ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ И
ГАЗОГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа–2018

Работа выполнена на кафедре Общей химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Докичев Владимир Анатольевич

Официальные оппоненты: **Проскурнина Марина Валентиновна**
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» /
кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза, ведущий научный сотрудник

Голованов Александр Александрович
кандидат химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет» / кафедра «Химия, химические процессы и технологии», заведующий кафедрой

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»

Защита диссертации состоится «12» декабря 2018 года в 12:00 на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.123.02 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.т.н.



Полетаева Ольга Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Среди многообразия органических природных соединений углеводы представляют самый значительный по объёму вид возобновляемого сырья, важной характеристикой которого является общая безопасность для человека и животных из-за отсутствия значительной токсичности, мутагенной активности и других опасных свойств. Полисахариды оказывают влияние на кристаллообразование солей щелочных и щелочноземельных металлов и полиформизм их кристаллов. Функционализация природных углеводов путем замены гидроксильных групп на другие функциональные группы может привести к существенному изменению, усилению или исчезновению их ингибирующей активности на процесс кристаллизации.

Современные тенденции развития рационального природопользования требуют уменьшения ассортимента и количества применяемых химических реагентов. Только в РФ нефтяные компании используют в год не менее 120 тыс. тонн различных химических продуктов. Применение традиционных химреагентов создает большую экологическую нагрузку. Одним из приоритетных направлений, развиваемых в настоящее время, является разработка экологически безопасных «зеленых» реагентов для нефтепромышленной химии и новых технологий на их основе.

Поэтому исследование, посвященное получению углеводов, изучению их влияния на ингибирование солеотложения и газогидратообразования, а также создание новых нефтепромышленных реагентов на основе природных экологически безопасных и промышленно доступных полисахаридов, снижающих экологическую нагрузку на окружающую среду, является актуальным и востребованным. Научное решение вопроса предполагает разработку новых технологий с использованием биоразлагаемых «зеленых» реагентов и электромагнитного излучения.

Исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательских работ Уфимского государственного авиационного технического университета в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (задание № 4.2703.2017/ПЧ) и при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 14-33-00022).

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 02.00.03 – «Органическая химия» ВАК РФ: п.1 (выделение и очистка новых соединений); п.3 – (развитие рациональных путей синтеза сложных молекул); п.7 – (выявление закономерностей типа «структура-свойство»).

Цель работы: разработка методов получения полисахаридов и изучение их ингибирующей активности на предотвращение отложений карбоната кальция и газогидратообразование.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Создание новых методик получения природных углеводов и их карбоксиметилпроизводных.

2. Выявление основных закономерностей «структура углевода-ингибирующая эффективность» в процессах кристаллизации карбоната кальция и газогидратообразования.

3. Изучение воздействия электромагнитного поля на размеры и морфологию образующихся кристаллов карбоната кальция.

4. Исследование совместного влияния полисахаридов и электромагнитного поля на процесс кристаллизации карбоната кальция.

5. Изучение влияния полисахаридов на процесс ингибирования газогидратообразования.

Научная новизна

Разработаны новые модифицированные методики получения солянокислого D-глюкозамина, гидрохлорида хитозана, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и выделения арабиногалактана с использованием углерод-кремнеземного сорбента СД-1, межфазного катализа и микроволнового излучения.

Впервые систематически исследовано влияние большой группы природных углеводов и их производных разнообразной природы и строения на процесс кристаллизации CaCO_3 (размеры и морфологию частиц), среди которых выявлены наиболее перспективные (Na-КМЦ, арабиногалактан, декстран) в качестве ингибиторов солеотложения.

Впервые установлен синергетический эффект совместного воздействия Na-КМЦ, арабиногалактана или декстрана и электромагнитного поля, приводящий к образованию нанокристаллов CaCO_3 .

Впервые обнаружено, что Na-КМЦ и арабиногалактан в малых дозах являются эффективными ингибиторами газогидратообразования.

Предложено решение актуальной научно-технической задачи – создание новых «зеленых» нефтепромысловых реагентов на основе природных экологически-безопасных и промышленно доступных полисахаридов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы состоит в разработке научных основ получения и создания современных эффективных экологически безопасных ингибиторов солеотложения и газогидратообразования на основе полисахаридов. Практическая ценность полученных результатов определяется созданием на их основе новых перспективных биоразлагаемых нефтепромысловых реагентов, отвечающих требованиям «зелёной химии».

Методология и методы исследования

Научную основу методологии составляет системный подход, включающий разработку методик получения природных углеводов и их производных и установление основных закономерностей «структура полисахарида – ингибирующая активность» в процессах газогидратообразования и кристаллизации CaCO_3 с привлечением современных методов исследования (ЯМР ^1H и ^{13}C , тонкослойная хроматография, методы «блокирования капилляра» и сканирующей электронной микроскопии и др.).

Положения, выносимые на защиту

Новые методики получения гидрохлоридов D-глюкозамина и хитозана, Na-КМЦ и арабиногалактана.

Результаты цикла исследований по установлению закономерностей влияния структуры углеводов на ингибирующую активность при кристаллизации CaCO_3 (размеры и морфологию частиц), в том числе в электромагнитных полях.

Данные по ингибирующей активности Na-КМЦ и арабиногалактана как ингибиторов газогидратообразования.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и интерпретации полученных результатов, написании статей, тезисов докладов и диссертационной работы.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность научных положений и выводов основана на значительном объеме экспериментальных данных, полученных с применением современного испытательного и аналитического оборудования, и статистической обработке полученных результатов. Основные результаты работы представлены на IX и X Всероссийских научных интернет-конференциях «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2015, 2016); X Всероссийской конференции «Химия и медицина» с Молодежной научной школы (Уфа-Абзаково, 2015); V-VII Всероссийских научно-практических конференциях с международным участием «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (Уфа, 2015, 2016, 2017); Всероссийской молодежной научной конференции «Мавлютовские чтения» (Уфа, 2015); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); II Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2016); Всероссийской научной конференции «Создание и модернизация технологий, материалов и аппаратов для инновационного развития экономики» (Уфа, 2016); научной конференции грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI века» (Москва, 2016).

Публикации

Основные материалы диссертации опубликованы в 7 статьях в журналах, рекомендованных для публикации ВАК РФ, в двух главах монографии и тезисах 13 докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 129 страницах и состоит из введения, обзора литературы (глава 1), обсуждения результатов (глава 2), экспериментальной части (глава 3), выводов, списка литературы и приложения. Список цитируемой литературы включает 180 наименований.

Автор благодарит члена-корреспондента РАН Н.Э. Нифантьева и с.н.с., к.т.н. С.Р. Алимбекову за помощь и консультации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

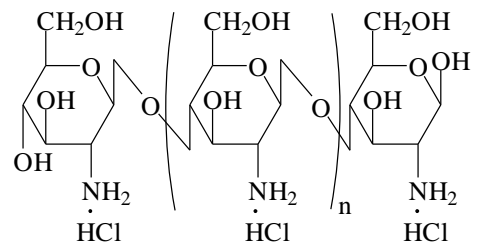
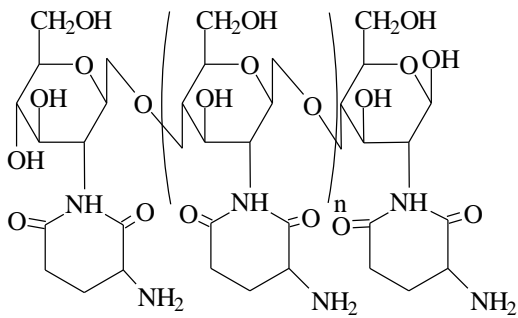
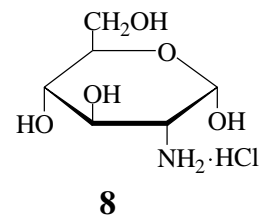
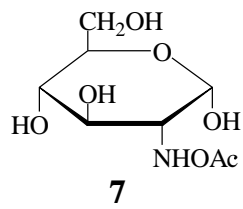
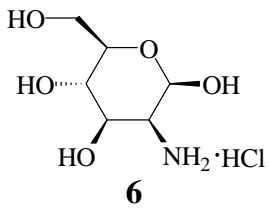
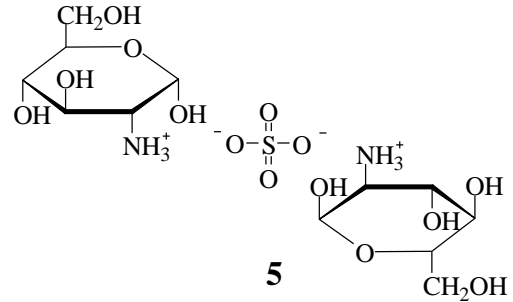
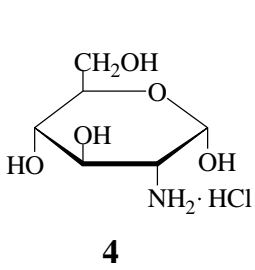
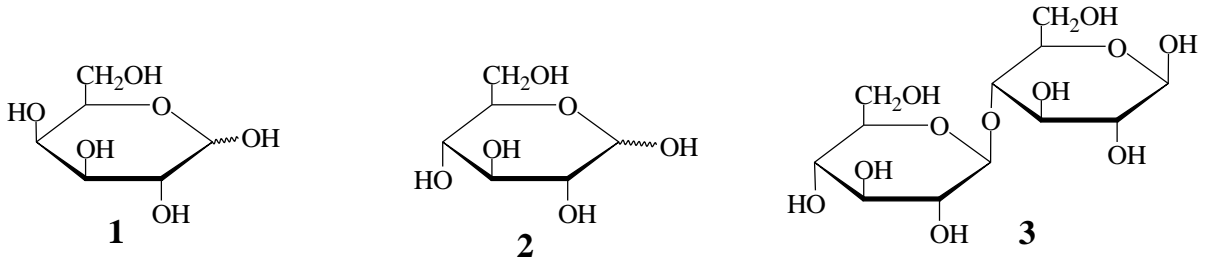
В первой главе приведены результаты анализа литературных данных. Представлены свойства и методы получения углеводов и их производных. Дана классификация методов предотвращения солеотложения и их характеристика. Особое внимание уделено химическим методам ингибирования отложений карбоната кальция и газогидратообразования с помощью органических соединений: аминокислот, полисахаридов, поверхностно-активных веществ и полимеров. Отмечено, что в последнее время наблюдается интенсивное изучение влияния природных соединений, включая полисахариды и их производных, на процесс кристаллизации карбоната кальция с целью разработки на их основе новых экологически безопасных «зеленых» ингибиторов солеотложения.

Во второй главе представлено обсуждение результатов проведенных исследований.

Проявляемый в последнее время большой интерес к процессу кристаллизации карбоната кальция CaCO_3 обусловлен его уникальной ролью в природе и практической значимостью. Например, солеотложение в призабойной зоне пласта в процессе нефтедобычи приводит к снижению проницаемости нефтеносного пласта и дебита скважин. Недавние исследования показали, что сферические пористые кристаллы карбоната кальция (ватерит) перспективны в качестве универсальной биосовместимой нано- и микросистемы доставки лекарственного средства, способной сохранять свойства биологически активных соединений.

Для достижения поставленных задач в работе было систематически исследовано влияние на процесс кристаллизации карбоната кальция из пересыщенных растворов и ингибирование газогидратообразование доступных в препаративных количествах и производящихся индустриально линейных и разветвленных природных углеводов и их карбоксилированных и сульфатированных производных, содержащих глюкозные, галактозные, галактопиранозные и другие фрагменты (рис. 1):

- *моно- и дисахариды* - D-галактоза **1**, D-глюкоза **2**, целлобиоза **3**;
- *производные моносахаридов* - D-глюкозамина гидрохлорид **4**, D-глюкозамина сульфат **5**, D-маннозамина гидрохлорид **6**, N-ацетил-D-глюкозамин **7**, D-галактозамина гидрохлорид **8**;
- *олиго- и полисахариды* - глутамат хитозания **9**, гидрохлорид хитозания **10**, арабиногалактан **11**, альгинат натрия **12**, агароза **13**, пектин свекловичный **14**, ксантановая камедь **15**, декстран **16**;
- *карбокси- и сульфопроизводные сахаров* – каррагинан **17**, N-сукциноилхитозан **18**, Na-КМЦ **19**.



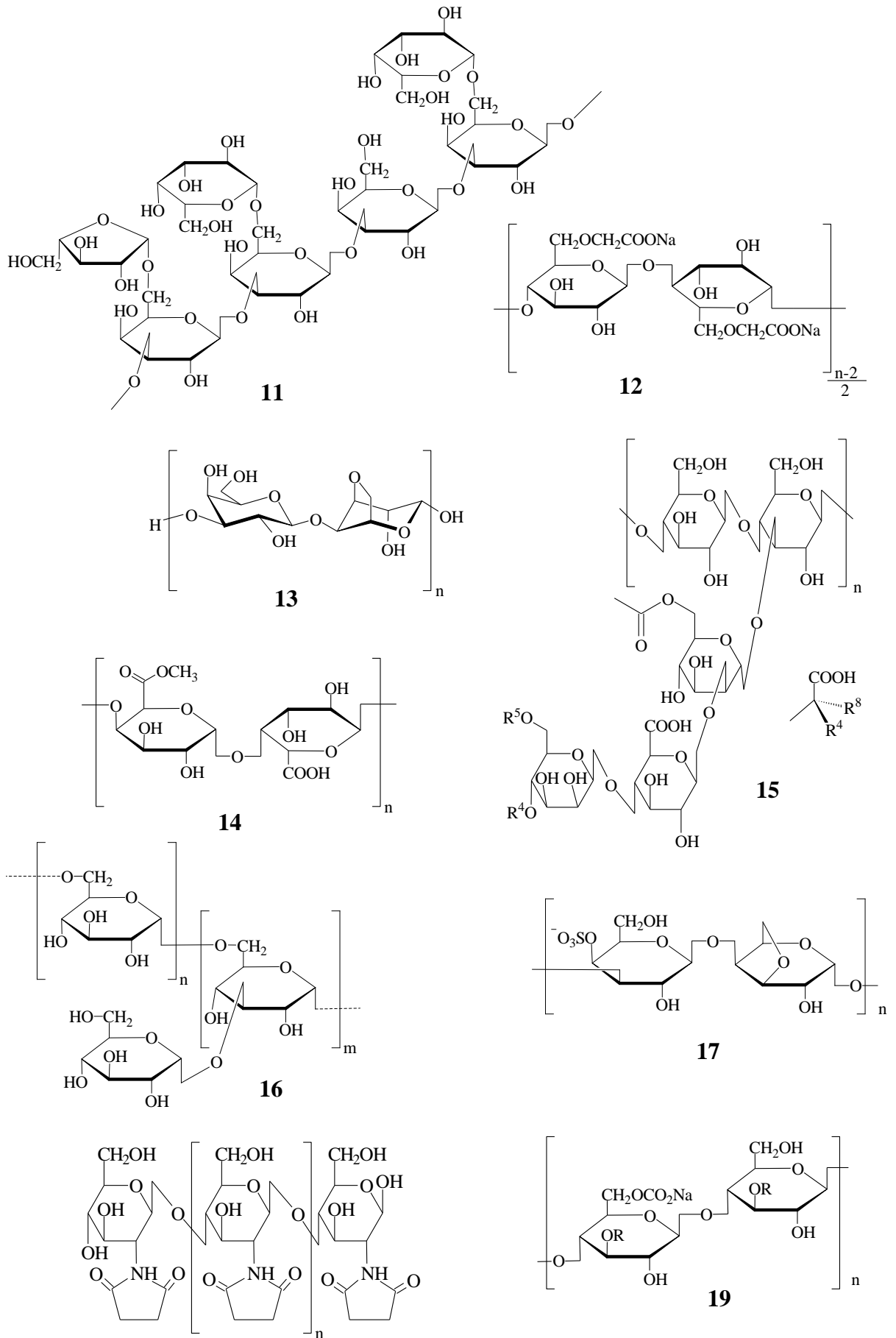
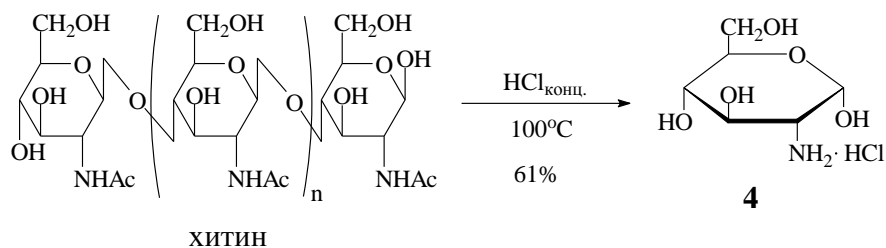
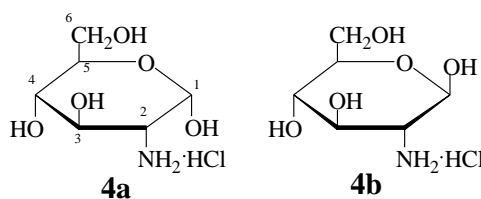


Рисунок 1 – Структуры углеводов и их производных 1-19

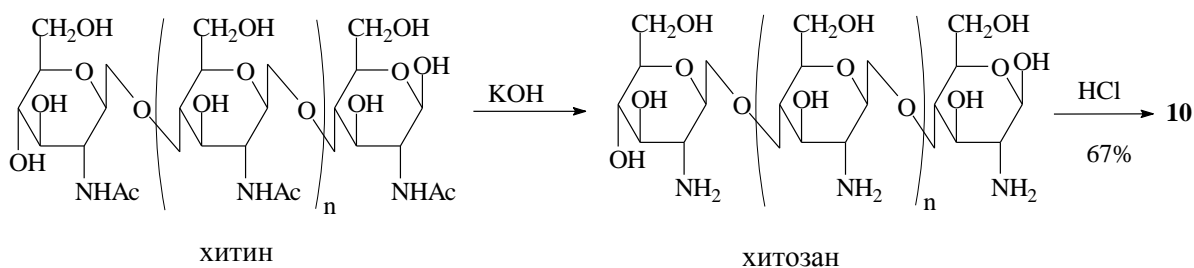
D-Глюкозамина гидрохлорид **4** получали нагреванием хитина при 100°C с соляной кислотой. Применение углерод-кремнеземного сорбента СД-1, сочетающего свойства углеродных материалов и SiO₂, позволило увеличить выход целевого продукта (до 61%) и его чистоту, которую определяли методом тонкослойной хроматографии в системе бутанол-1 : уксусная кислота : вода : пиридин в соотношении 2:1:1:1.



По данным ЯМР ¹H и ¹³C, D-глюкозамин гидрохлорид **4** представлял собой смесь α- (**4a**) и β-аномеров (**4b**) в соотношении 3:2.



Гидрохлорид хитозана **10** синтезировали с выходом 67% по модифицированной нами методике путем применения на стадии гидролиза хитина гидроксида калия и диэтиленгликоля.



Арабиногалактан **11** выделяли из промышленной пищевой добавки «Лавитол-арабиногалактан» (ТМ ЗАО «Аметис») путем переосаждения из водного раствора смесью изопропанола с ацетоном. Предварительно водный раствор арабиногалактана в течение 5 ч держали над сорбентом СД-1. Предложенная нами методика выделения позволяет получать чистый арабиногалактан **11**, практически не содержащий дигидрокверцетин и другие растворимые в спиртах низкомолекулярные фенольные соединения.

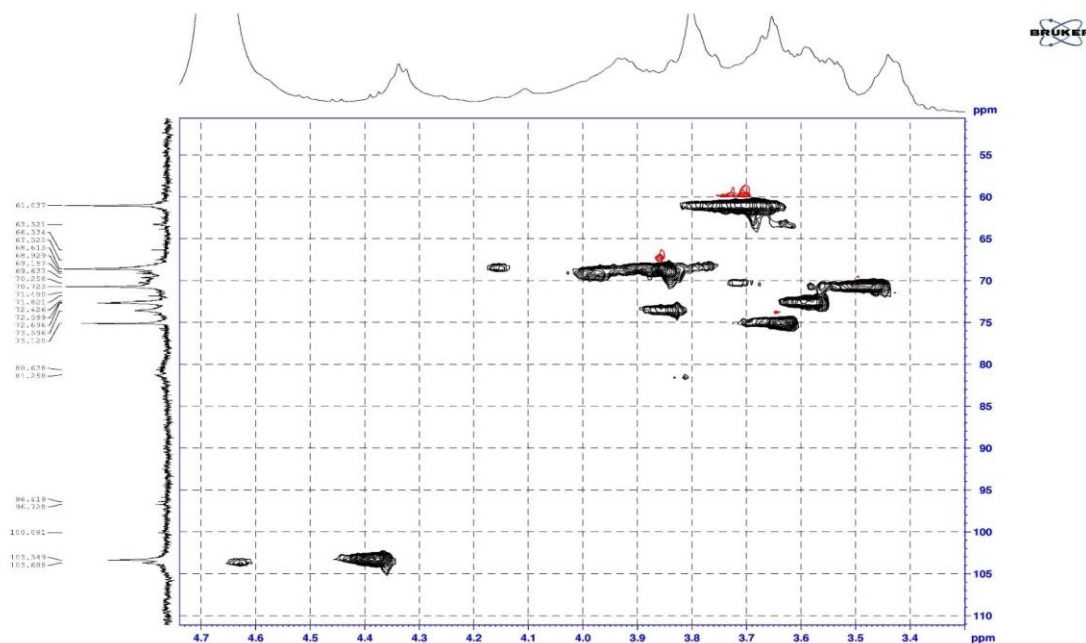
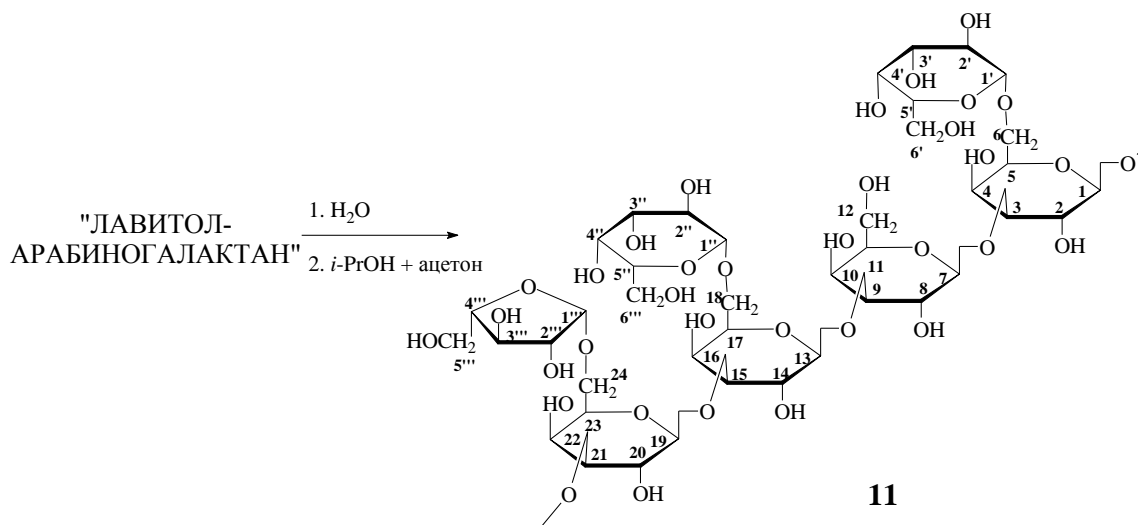


Рисунок 2 – 2D ^1H - ^{13}C HSQCED спектр арабиногалактана **11**



Согласно данным ЯМР ^1H и ^{13}C (рис. 2), полученный образец представляет собой полисахарид, состоящий из фрагментов галактозы и арабинозы в соотношении 6:1 $[(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_6]_x$. Отнесение сигналов углеродных атомов арабиногалактана **11** проводили сопоставлением химических сдвигов с литературными данными. В спектре ПМР наблюдаются сигналы при δ_{H} 3.75 и 3.82 м.д., принадлежащие CH_2OR и CH_2OH фрагментам галактозы, а так же при 4.21 м.д., относящиеся к CH_2OH группе арабинозы.

Для получения карбоксиметилированных производных углеводов нами была выбрана микрокристаллическая целлюлоза, которая отличается от волокнистых целлюлоз и перспективна для химических модификаций. Для получения Na-КМЦ **19** были предложены три метода:

- взаимодействием микрокристаллической целлюлозы при 50 °С с 40% - ным водным раствором NaOH и монохлоруксусной кислоты в изопропиловом спирте.

концентрации 10, 20, 30 и 40 мг/л. Модель природной воды (МПВ), содержащей Ca^{+2} , Na^+ , Cl^- и CO_3^{+2} , прокачивали со скоростью 1 мл/мин через капилляр из нержавеющей стали длиной 2,5 м и внутренним диаметром 1 мм и фиксировали динамику перепада давления в капилляре, вызванную осаждением CaCO_3 .

Эффективность ингибирования определяли по формуле:

$$\text{Эд} = 100 \times (\Delta P_1 - \Delta P_2) / \Delta P_1$$

где ΔP_1 – перепад давления на капилляре при прокачивании МПВ без углевода;

ΔP_2 – перепад давления на капилляре при прокачивании МПВ с углеводом.

Среди группы изученных соединений **1-19** выявлены четыре углевода - D-галактозамин гидрохлорид **8**, декстран **16**, Na-КМЦ **19** и арабиногалактан **11**, которые проявили высокую ингибирующую активность при кристаллизации карбоната кальция в пересыщенном водном растворе (рис. 3).

Капиллярный тест на эффективность ингибирования солеотложения показал следующий ряд активности полисахаридов в концентрации 10 мг/л: декстран **16** (98%) > Na-КМЦ **19** (97%) > арабиногалактан **11** (89%) > D-галактозамин гидрохлорид **8** (81%).

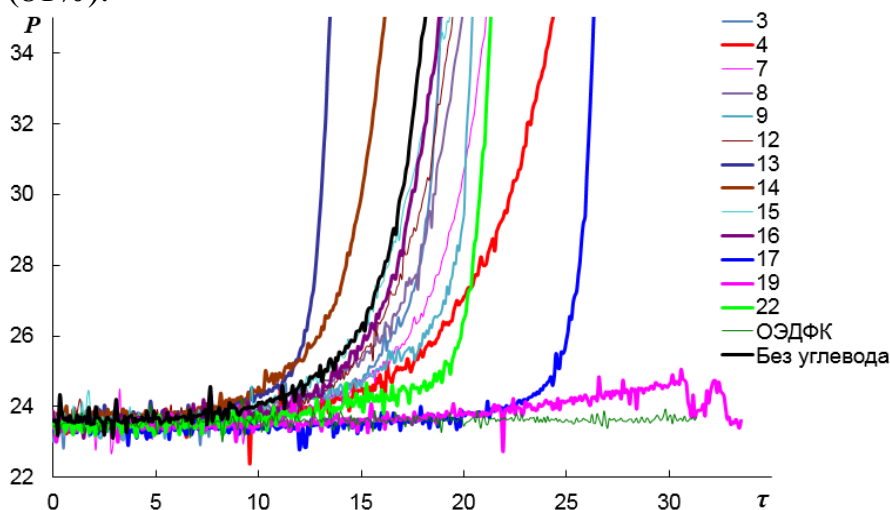


Рисунок 3 - Изменение давления во времени при пропускании через капилляр минерализованной природной воды в присутствии испытуемых углеводов в концентрации 10 мг/л (ОЭДФК – ингибитор сравнения). P – давление (кПа), τ — время (мин).

Ингибирующую активность по отношению к отложению карбоната кальция проявил D - галактозамин гидрохлорид **8**, тогда как D - галактоза **1** была инертна. Это вероятно, объясняется изменением в структуре последней: замене гидроксильной группы на аминокислотную. Высокую ингибирующую активность показали полисахарид арабиногалактан **11**, содержащий в своем составе остатки галактозы и арабинозы, декстран **16** и Na-КМЦ **19**, содержащая фрагменты альфа- и бета-изомеров глюкозы. При концентрациях 10 мг/л декстрана **16**, 20 мг/л арабиногалактана **11**, 20 мг/л Na-КМЦ **19** или 30 мг/л D-галактозамина

гидрохлорида **8** в минерализованной воде практически не происходит отложения карбоната кальция в течение всего эксперимента.

Функционализация декстрана – разветвлённого полисахарида, главная цепь которого состоит из молекул глюкозы, связанных α -1,6 связью, в результате введения сульфогруппы приводит к увеличению ингибирующей активности на порядок (рис. 4).

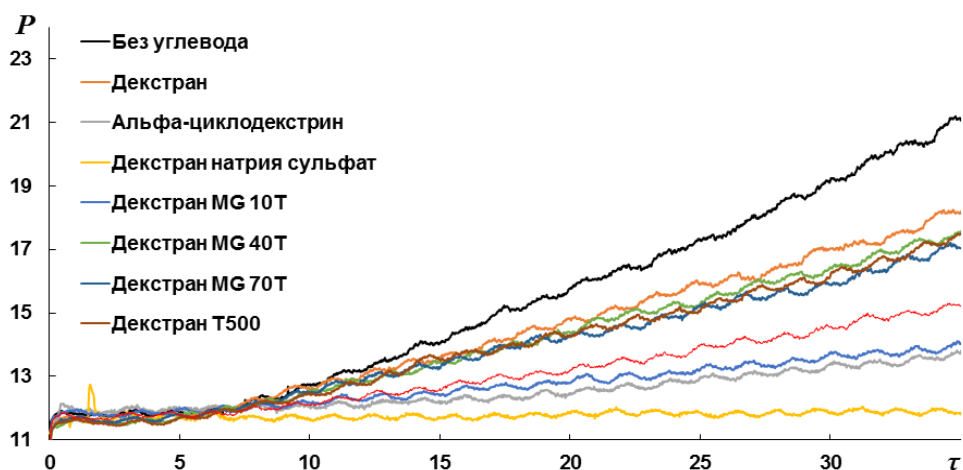


Рисунок 4 - Изменение давления во времени при пропускании через капилляр минерализованной природной воды в присутствии декстранов в концентрации 10 мг/л. P – давление (кПа), τ — время (мин).

Таким образом, нами впервые методом «блокирования капилляра» исследованы 19 углеводов и их производных (моносахаридов, дисахаридов, олигосахаридов, полисахаридов и их карбокси- и сульфопроизводных) в качестве ингибиторов осаждения карбоната кальция и установлено, что наиболее эффективны из них Na-КМЦ, декстран и арабиногалактан.

Влияние арабиногалактана на ингибирование отложения CaCO_3

Одним из доступных водорастворимых полисахаридов является арабиногалактан **11**, получаемый из древесины лиственницы, произрастающей в Сибири. Макромолекула арабиногалактана имеет высоко разветвленное строение: главная цепь ее состоит из звеньев галактозы, а боковые цепи – из звеньев галактозы и арабинозы, а также уроновых кислот. Арабиногалактан не проявляет острой токсичности в дозе 5 г/кг и хронической токсичности – в дозе 500 мг/кг в сутки, и физико-химические свойства его практически не изменяются до 130°C .

Исследование арабиногалактана как ингибитора солеотложения методом капиллярного тестирования при температуре 80°C показало, что при концентрации 20 мг/л реагент практически полностью ингибирует процесс солеотложения CaCO_3 , и его эффективность составляет $\sim 98\%$ (рис. 5). В капилляре при пропускании минерализованной воды в течение всего эксперимента практически не происходит отложения кристаллов карбоната кальция. Вероятно, высокая эффективность арабиногалактана обусловлена тем, что вследствие уникальной сфероидальной структуры в водной среде макромолекулы арабиногалактана образуют комплексы

при взаимодействии с солями кальция, магния, бария и стабилизируют образующиеся суспензии.

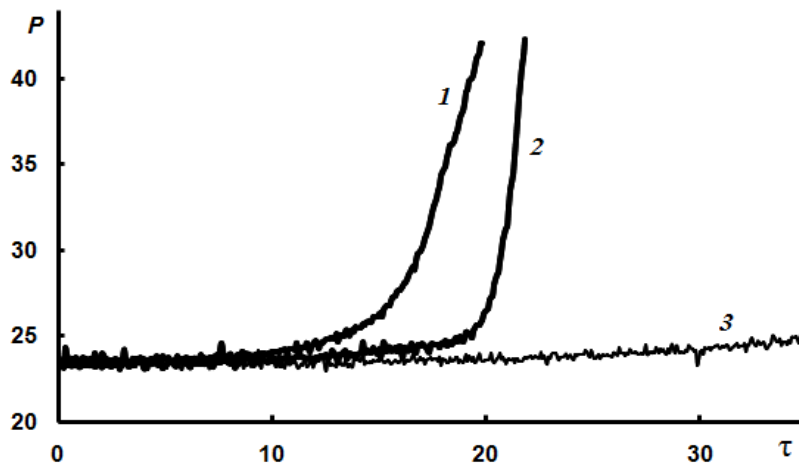


Рисунок 5 - Влияние арабиногалактана на процесс солеотложений CaCO_3 при концентрациях 0 (1), 10 (2) и 20 (3) мг/л при 80°C . P — давление (кПа), τ — время (мин).

Электронные микрофотографии CaCO_3 , полученного в присутствии арабиногалактана **11**, свидетельствуют о полиморфности карбоната кальция (рис. 6). В образце, полученном в отсутствие полисахарида, присутствуют вытянутые кристаллы арагонита, который в выбранных условиях является термодинамически наиболее устойчивой фазой. При кристаллизации карбоната кальция в присутствии арабиногалактана наблюдается практически полное отсутствие арагонита, изменение размеров и формы образовавшихся кристаллов, представляющих собой частицы неправильной формы с закругленными гранями.

Полученные с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц данные по распределению размеров образующихся кристаллов CaCO_3 под действием арабиногалактана показали, что в присутствии его наблюдается уменьшение среднего размера кристаллов на ~ 12 мкм и более широкий интервал их распределения (рис. 7).

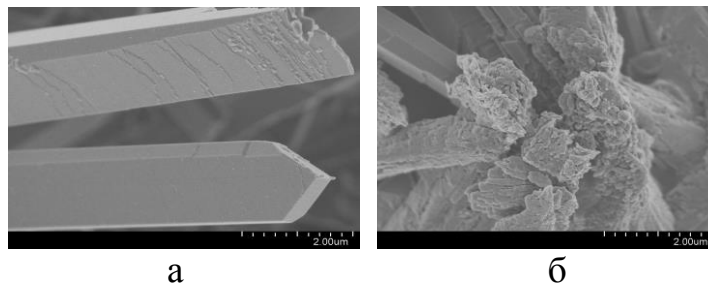


Рисунок 7 - Электронная микрофотография кристаллов CaCO_3 , полученных без (а) и в присутствии арабиногалактана (б).

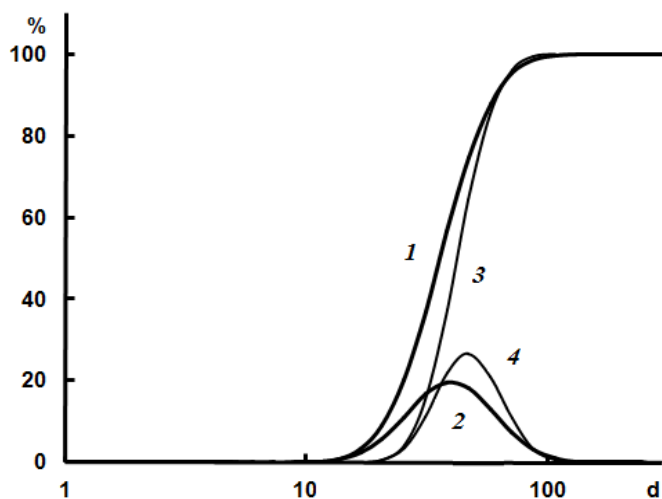


Рисунок 6 - Размер образующихся кристаллов CaCO_3 (3,4 – без арабиногалактана) и кристаллов CaCO_3 в присутствии арабиногалактана (1,2). 1,3 — интегральные кривые. d — размер (μm).

Влияние Na-КМЦ на ингибирование отложения CaCO_3

Na-КМЦ **19** термически устойчива, не токсична и биоразлагаема в аэробных и анаэробных условиях и в настоящее время нашла широкое применение в промышленности. Макромолекулы Na-КМЦ **19** в водной среде имеют конформацию вытянутых клубков с размерами гипотетически прямолинейных участков 13-18 нм (приблизительно 25 глюкозных мономеров целлюлозы), соответствующих размерам образующихся наночастиц солей кальция. Также известно, что Na-КМЦ **19** влияет на стабильность растворенных предзародышевых кластеров CaCO_3 , поскольку способна образовывать достаточно прочные комплексы с ионом Ca^{+2} , что может потенциально снизить выпадение карбоната кальция и препятствовать образованию солеотложения CaCO_3 . Исследование Na-КМЦ **19** как ингибитора солеотложений методом капиллярного тестирования при температуре 80°C показало, что при концентрации 20 мг/л реагент практически полностью ингибирует процесс солеотложения CaCO_3 , и его эффективность составляет $\sim 100\%$ (рис. 8). В капилляре при пропускании минерализованной воды в течение всего эксперимента не происходит отложение кристаллов карбоната кальция.

Полученные с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц данные по распределению размеров образующихся кристаллов CaCO_3 показали, что в присутствии Na-КМЦ **19** наблюдается уменьшение среднего размера кристаллов на $\sim 30,2$ мкм и образование более широкого интервала их распределения: от 0,41 до 161,62 мкм (рис. 9). Более широкий интервал распределения частиц CaCO_3 по размерам в присутствии Na-КМЦ **19**, вероятно, обусловлен образованием комплексов Na-КМЦ **19** с CaCO_3 , так как высокая изотерма адсорбции указывает на высокое сродство Na-КМЦ **19** к поверхности карбоната кальция.

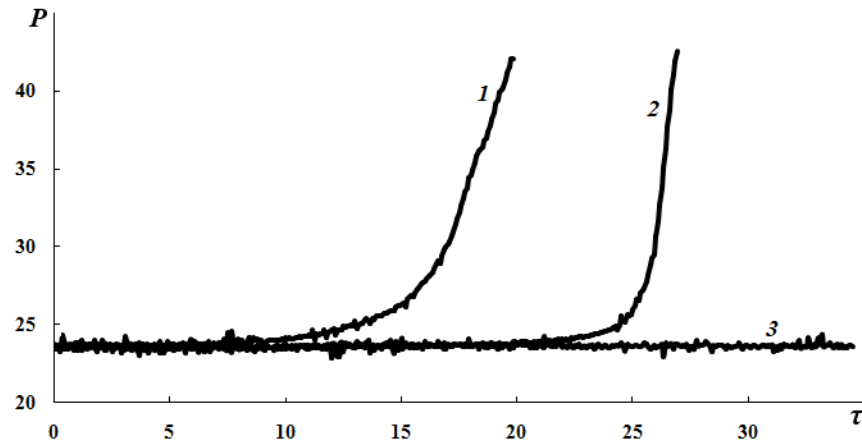


Рисунок 8 - Влияние Na-КМЦ **19** на процесс солеотложений CaCO_3 при концентрациях 0 (1), 10 (2) и 20 (3) мг/л при 80°C . P — давление (кПа), τ — время (мин).

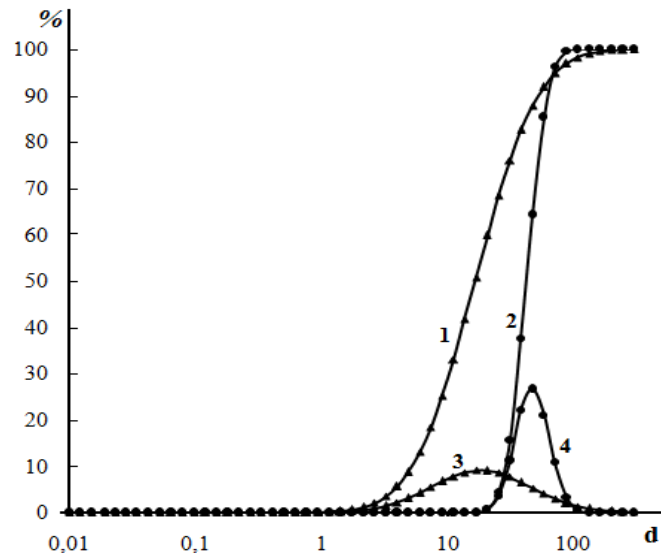


Рисунок 9 - Распределение образующихся кристаллов CaCO_3 по размерам (1,3 — в присутствии Na-КМЦ **19**; 2,4 — без Na-КМЦ **19**; 1,2 — интегральные кривые). d — размер (μm).

Электронные микрофотографии CaCO_3 , полученного в присутствии Na-КМЦ **19**, свидетельствуют о полиморфности карбоната кальция (рис. 10). В образце, полученном в отсутствие полисахарида, содержатся вытянутые кристаллы арагонита, который в выбранных условиях является термодинамически наиболее устойчивой фазой. При кристаллизации карбоната кальция в присутствии Na-КМЦ **19** практически не наблюдается образование арагонита. Кристаллы представляют собой частицы неправильной формы с закругленными гранями.

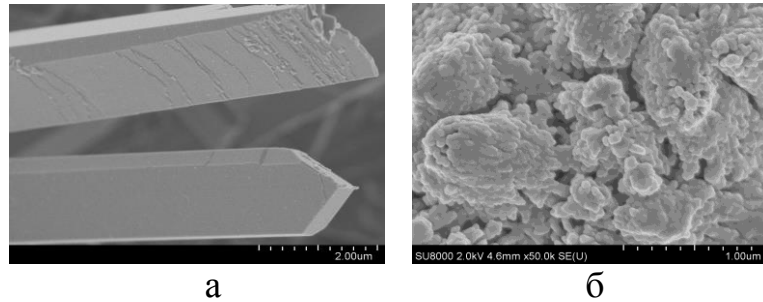


Рисунок 10 - Электронная микрофотография кристаллов CaCO_3 , полученных без (а) и в присутствии Na-КМЦ **19** (б)

Изменение пропускания света через суспензию CaCO_3 в водной фазе изучали при концентрациях Na-КМЦ **19** 10 и 20 мг/л при 80 °С. В отсутствие Na-КМЦ **19** образуется мелкодисперсная взвесь кристаллов карбоната кальция, которые в результате агрегации и агломерации оседают, и наблюдается осветление раствора (рис. 11).

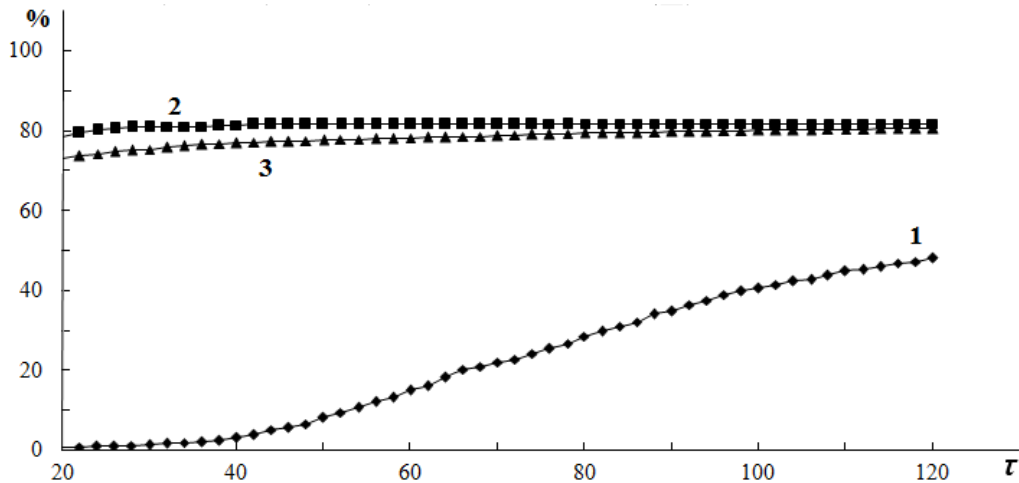


Рисунок 11 – Изменение пропускания света через суспензию CaCO_3 в водной фазе в присутствии Na-КМЦ **19** в концентрациях 0 (1), 10 (2) и 20 (3) мг/л при 80°С. τ — время (мин).

В течение двух часов не происходит образования и выпадения кристаллов CaCO_3 , что свидетельствует о высокой эффективности Na-КМЦ **19** в качестве ингибитора солеотложения.

Вероятно, основной причиной влияния арабиногалактана и Na-КМЦ **19** на кристаллообразование карбоната кальция можно считать специфическую адсорбцию арабиногалактана **11** и Na-КМЦ **19** на формирующихся гранях карбоната кальция, как за счёт электростатического взаимодействия ионизированных карбоксильных групп с ионами Ca^{2+} , расположенными на поверхности кристалла, так и за счёт координационных и водородных связей с атомами кислорода и ОН-группами D-глюкозных фрагментов. Такое взаимодействие приводит к образованию полиморфных форм без выраженных морфологических признаков и изменению размеров частиц карбоната кальция.

В связи с этим, очевидно, исследованные полисахариды относятся по механизму действия к ингибиторам солеотложения порогового действия, поскольку происходит специфическая адсорбция полисахарида на формирующихся гранях микрокристаллического ядра карбоната кальция, приводящая к замедлению роста кристаллов и удерживанию их в растворе во взвешенном состоянии при концентрациях выше уровня осаждения.

Синергетическое влияние полисахаридов и электромагнитного поля на кристаллизацию карбоната кальция

На сегодняшний день одним из перспективных направлений управления процессом формирования кристаллов солей является применение комбинированного воздействия нефтепромысловых реагентов и физических полей, которое позволит заложить научные основы новых технологий для борьбы с солеотложениями при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений.

В связи с этим нами исследовано совместное влияние полисахаридов - На-КМЦ **19**, декстрана **16**, арабиногалактана **11** и электромагнитного поля на процесс кристаллизации, размерность и морфологию образующихся частиц карбоната кальция.

Предварительно мы изучили влияние частоты низкочастотного электромагнитного поля с прямоугольной формой сигнала на процесс кристаллизации карбоната кальция и структуру образующихся кристаллов CaCO_3 . Исследования проводили путем смешения водных растворов CaCl_2 и NaHCO_3 при 80°C и облучении в течение 15 мин в индукторе при частотах 30, 50, 100, 200 или 250 кГц.

Полученные с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц данные по распределению размеров образующихся кристаллов CaCO_3 показали, что под воздействием электромагнитного поля с частотой 200 кГц наблюдается наибольшее уменьшение среднего размера кристаллов (на $\sim 26,6$ мкм), а также образование более узкого интервала их распределения: от 0.27 до 87.07 мкм (рис. 12).

В выбранных нами условиях под влиянием магнитного поля Земли протекает селективное формирование кристаллов кальцита. В дифрактограмме частиц CaCO_3 , полученных под воздействием электромагнитного поля (200 кГц), все обнаруженные сигналы принадлежат арагониту и кальциту (рис. 13).

Данные, полученные методом электронной микроскопии, согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа. На СЭМ-изображениях кристаллы кальцита имеют более правильные формы, в то время как кристаллы арагонита имеют дендритную структуру, образуя кристаллические радиально-лучистые псевдогексагональные сростки.

Практически важный синергетический эффект был установлен нами при одновременном воздействии полисахаридов и электромагнитного поля на кристаллизацию CaCO_3 в пересыщенном водном растворе: наблюдался суммирующий эффект влияния на размер образующихся кристаллов, характеризующийся тем, что их действие существенно превосходит эффект

отдельно реагента и физического метода в виде простой суммы. Также необходимо отметить, что при этом кристаллы частично становятся наноразмерными (рис. 14).

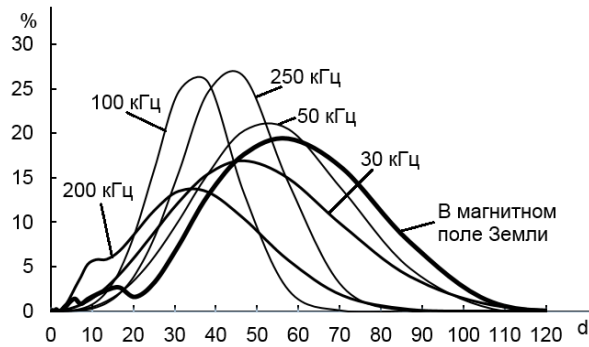


Рисунок 12 - Влияние частоты электромагнитного поля на размер образующихся кристаллов CaCO_3 . d — размер (μm).

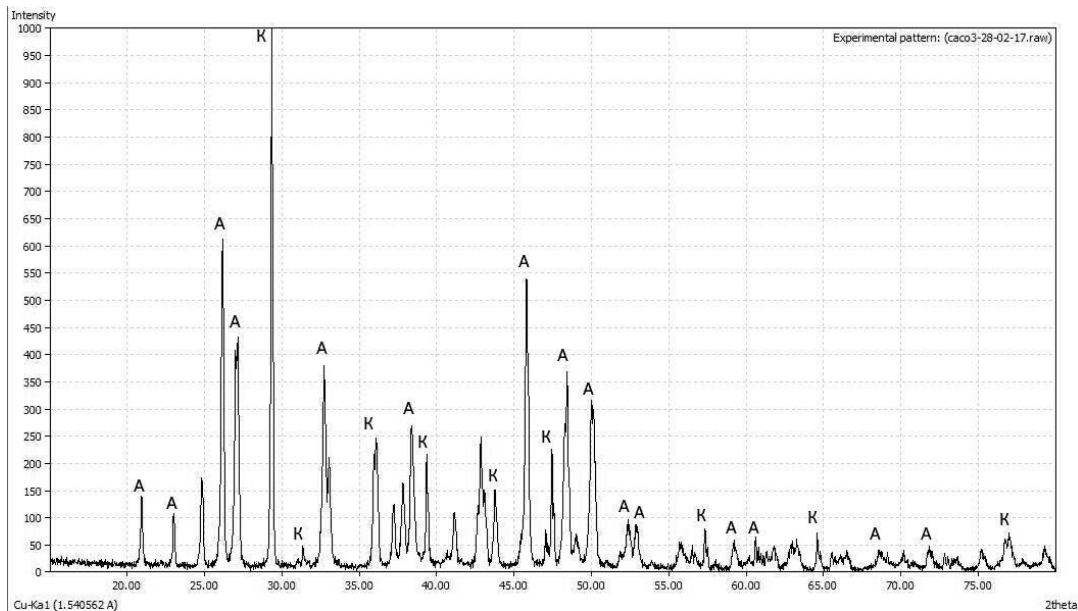


Рисунок 13 - Дифрактограмма кристаллов CaCO_3 , полученных под воздействием электромагнитного поля (200 кГц). Кальцит (К). Арагонит (А).

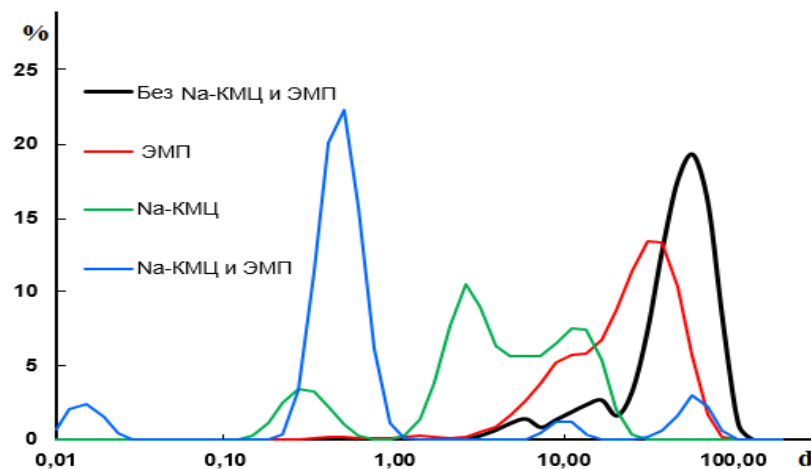


Рисунок 14 - Влияние одновременного воздействия ЭМП (200 кГц) и ингибитора Na-КМЦ **19** на распределение частиц CaCO_3 по размерам. d — размер (μm).

Таблица 1 - Распределение частиц CaCO_3 по размерам при совместном воздействии полисахаридов и ЭМП (200 кГц)

Условия эксперимента	Положения максимумов, (интервал), мкм*	Объемная доля частиц, %
Na-КМЦ 19	11.08 (9.01-13.61)	20.7
	2.65 (1.73-7.33)	77.6
	0.22 (0.12-0.41)	1.8
Na-КМЦ 19 + ЭМП	57.65 (4.85-131.50)	11.8
	0.503 (0.18-1.41)	80.9
	0.015 (0.01-0.03)	7.3
Декстран 16	16.73 (13.61-38.17)	31.7
	4.86 (0.75-11.07)	62.9
	0.33 (0.15-0.62)	5.4
Декстран 16 + ЭМП	25.27 (13.61-161.62)	19.0
	0.409 (0.08-11.08)	78.9
	0.015 (0.01-0.028)	2.1
Арабиногалактан 11	46.91 (3.95-38.17)	98.8
	0.18 (0.10-0.27)	1.6
Арабиногалактан 11 + ЭМП	13.61 (2.13-87.07)	95.3
	1.41 (1.73-0.62)	2.2
	0.27 (0.12-0.50)	2.5

* относительная ошибка измерения – 2 %.

Таким образом, при совместном воздействии электромагнитного поля с частотой 200 кГц и с арабиногалактаном **11**, декстраном **16** или Na-КМЦ **19** на процесс кристаллизации карбоната кальция наблюдается синергетический эффект, приводящий к существенному уменьшению размеров частиц CaCO_3 . Частицы карбоната кальция в форме арагонита обладают более низкими значениями свободной поверхностной энергии по сравнению с кальцитом, что обуславливает низкую адгезию их к поверхности, а также низкую агломерацию кристаллов арагонита между собой.

В связи с этим полученные результаты имеют значение для разработки новых методов борьбы с солеотложением карбонатов кальция при добыче нефти, так как кристаллы арагонита, имеющие низкую адгезию, легко будут уноситься из скважины водонефтяной эмульсией, а не оседать на нефтепромысловом внутрискважинном оборудовании.

Влияние арабиногалактана и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы на ингибирование газогидратообразования

Нефте- и газодобыча, а также транспорт углеводородного сырья сопровождаются образованием газогидратов, отложение которых на оборудовании скважин и в трубопроводах приводит к уменьшению пропускной способности добывающих скважин и технологических трубопроводов. Для решения проблемы образования техногенных газовых гидратов в настоящее время используют термодинамические и кинетические ингибиторы газогидратообразования, среди которых наиболее широкое применение нашел метанол, смещающий равновесие

газогидратообразования в сторону более низких температур и более высоких давлений. По прогнозам, применение метанола в газовой промышленности в 2020 г. составит только в РФ около 751 тысяч тонн. Современные тенденции управления газогидратообразованием в нефтедобыче направлены на замену токсичного метанола ингибиторами газогидратообразования малой концентрации, которые эффективно работают в дозировках в 100–500 раз меньше метанола (кинетические ингибиторы газогидратообразования, антиагломеранты). Требования в области охраны окружающей среды и рационального природопользования обуславливают необходимость разработки новых высокоэффективных «зеленых» ингибиторов газогидратообразования, применение которых значительно снижает отрицательное воздействие на природу.

В настоящей работе исследовано влияние полисахаридов - арабиногалактана **11** и Na-КМЦ **19** на ингибирование газогидратообразования.

В качестве газогидратобразующей модельной среды использовали смесь газов, состав которых соответствовал составу нефтяного газа. Газогидратообразование изучали в термобарических условиях образования газогидратов при давлении превышающем равновесное давление газогидратообразования на 3 - 5 атм. Исследование газогидратообразования для данной смеси газов показало, что оно в отсутствие ингибитора происходит при температуре 24.5 °С и давлении 143 атм.

Газогидратообразование в присутствии метанола протекает при существенно более высоких значениях давления. В таблице 2 приведены значения давлений в ячейке в момент начала образования газогидратов при различных концентрациях метанола в воде.

Таблица 2 - Давление образования газогидратов газовой смеси в присутствии метанола в изотермических условиях ($t = 24,5 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Концентрация метанола, %	Давление газогидратообразования, атм.
0	143
1	155.3
2	174.6
5	210
7	245

Зависимость роста давления начала газогидратообразования от концентрации метанола подчиняется следующему уравнению (рис. 15):

$$P = 143 \cdot \exp(0.0781 \cdot C_{\text{MeOH}})$$

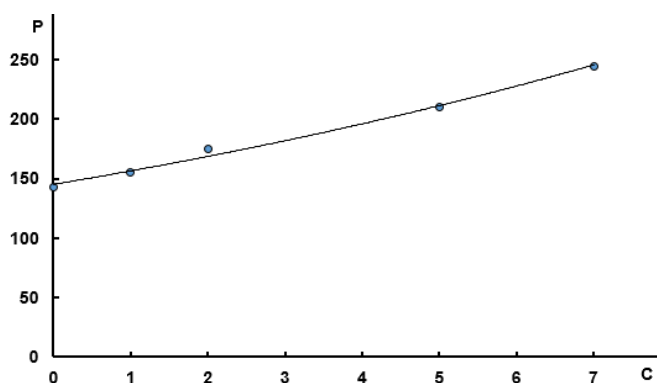


Рисунок 15 - Зависимость давления начала газогидратообразования от концентрации метанола. P – давление (атм), с – концентрация метанола (%).

Исследование полисахаридов – арабиногалактана **11** и Na-КМЦ **19**, взятых в концентрациях 0.005, 0.0065 и 0.008 %, на газогидратообразование модельной смеси газов, продемонстрировало их высокую ингибирующую активность, которая возрастала с повышением концентрации полисахарида. Без ингибитора процесс газогидратообразования начинался при 143 атм, тогда как при применении полисахаридов образование газогидратов наблюдалось при более высоких давлениях 155-185 атм.

Эффективность ингибиторов газогидратообразования (**11** и **19**) оценивали:

- по разнице давлений газогидратообразования (ΔP) в присутствии углевода ($P_{инг}$) и в его отсутствие ($P_0 = 143$ атм) в изотермических условиях (24.5°C) для заданных концентраций ингибитора ($C_{инг}$):

$$\Delta P = P_{инг} - P_0;$$

- по соотношению концентраций метанола (C_{MeOH}) и углевода (**11** или **19**) ($C_{инг}$), обеспечивающих одинаковое значение давления начала газогидратообразования:

$$\alpha = \frac{C_{MeOH}}{C_{инг}} \quad \text{при} \quad \Delta P_{MeOH} = \Delta P_{инг},$$

где C_{MeOH} – концентрация метанола, обеспечивающая повышение давления на ΔP_{MeOH} , $C_{инг}$ – концентрации арабиногалактана **11** или Na-КМЦ **19**, обеспечивающие повышение давления на $\Delta P_{инг}$.

Оценка эффективности по двум выбранным критериям приведена в таблице 3.

Таблица 3 - Оценка эффективности ингибиторов газогидратообразования

Углевод	Концентрация углевода, $C_{инг}$ (%)	Изменение давления газогидратообразования, $\Delta P_{инг}$ (атм)	Эквивалентная концентрация метанола, C_{MeOH} (%)	α
11	0.005	12	0.85	170
	0.0065	24	1.50	231
	0.008	41	2.10	263
19	0.005	26	1.57	314
	0.0065	33	1.80	277
	0.008	40	1.98	248

Из результатов, приведённых в таблице 3, следует, что с ростом концентрации полисахаридов **11** и **19** увеличивается перепад давления газогидратообразования. При этом для достижения такого же эффекта увеличения давления газогидратообразования в систему необходимо вводить метанол в 170 -314 раз больших дозировках.

Итак, исследованием термобарических условий образования газогидратов в присутствии полисахаридов (арабиногалактан, Na-КМЦ) в квазиравновесном термодинамическом эксперименте установлено, что они являются ингибиторами газогидратообразования смешанного типа - термодинамическими и кинетическими малой дозировки и по сравнению с «традиционными» ингибиторами не проявляют способность растворять гидраты, о чем свидетельствует более высокий перепад давления (40-45 атм.) при газогидратообразовании. Вероятно, основными причинами ингибирования газогидратообразования Na-КМЦ и арабиногалактаном являются как электростатическое взаимодействие ионизированных карбоксильных групп с молекулами воды, расположенными на поверхности образующегося газогидрата, так и образование водородных связей с атомами кислорода и ОН-группами углеводных фрагментов.

Технологическая схема очистки арабиногалактана

На основе модифицированной методики выделения арабиногалактана нами предложена следующая технологическая схема очистки арабиногалактана (рис. 16).

В емкость с мешалкой 4 объемом 200 л загружают 20 кг лавитола-арабиногалактана, 4 кг сорбента СД-1. Туда же насосом 1 закачивают 80 л воды. Полученную смесь тщательно перемешивают при комнатной температуре (20-25 °С) в течение 5 ч, далее полученный раствор фильтруют от сорбента СД-1 и закачивают в емкость с мешалкой 5, содержащей 95 л изопропанола и 95 л ацетона. Полученную массу фильтруют и отправляют на сушку выделенный арабиногалактан.

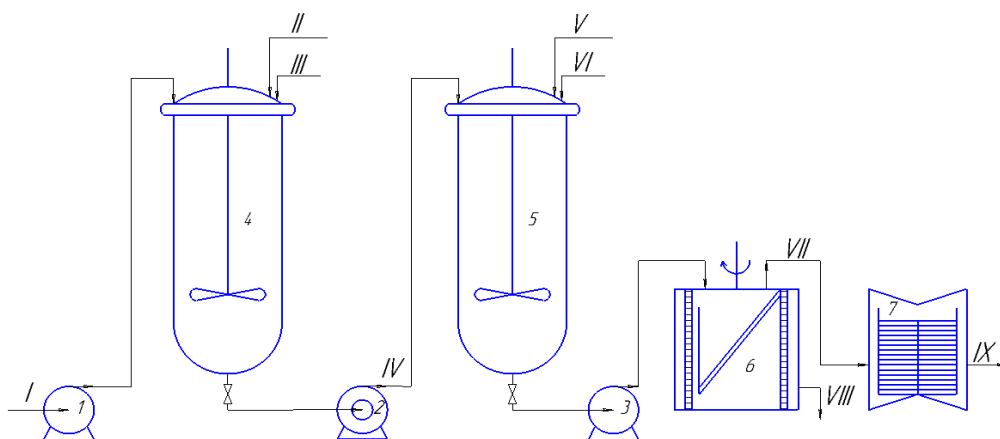


Рисунок 16 - Технологическая схема выделения арабиногалактана. 1,3 – Компрессоры, 2 – фильтр, 4,5 - мешалки, 6 – центрифуга, 7 – сушильный шкаф, I - вода, II – лавитол-арабиногалактан, III – сорбент СД-1, IV – водный раствор лавитола-арабиногалактана, V – изопропанол, VI – ацетон, VII – влажный арабиногалактан, VIII – смесь изопропанола, ацетона и воды, IX – арабиногалактан.

В третьей главе (экспериментальная часть) представлены физико-химические характеристики полисахаридов, методики их исследования в качестве ингибиторов отложения карбоната кальция и газогидратообразования.

Выводы

1. Разработаны новые усовершенствованные методики получения гидрохлоридов D-глюкозамина и хитозана, арабиногалактана и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

2. Выполнен цикл исследований по установлению влияния структуры углевода на его ингибирующую активность при кристаллизации карбоната кальция из пересыщенного водного раствора. Установлено, что наиболее эффективными являются углеводы, содержащие звенья галактозы, арабинозы, глюкозы и карбоксиметилированные или аминные фрагменты.

3. Впервые в результате систематического исследования большой группы из 19 природных углеводов и их производных (моносахаридов, дисахаридов, олигосахаридов, полисахаридов и их карбокси- и сульфопроизводных) на процесс кристаллизации карбоната кальция и структуру образующихся кристаллов CaCO_3 методом «блокирования капилляра» выявлены 3 полисахарида (декстран, арабиногалактан и Na-КМЦ), перспективных в качестве эффективных и экологически безопасных ингибиторов осаждения карбоната кальция.

4. Показано, что под влиянием низкочастотного электромагнитного поля (200 кГц) наблюдается уменьшение среднего размера частиц CaCO_3 и преимущественное образование арагонита. Выявлено, что в результате совместного воздействия декстрана, арабиногалактана или Na-КМЦ и электромагнитного поля (200 кГц) на процесс кристаллизации карбоната кальция наблюдается синергетический эффект, приводящий к существенному уменьшению величины образующихся кристаллов (вплоть до наноразмерных) и изменению их морфологии.

5. Установлено, что арабиногалактан и Na-КМЦ в малых концентрациях (0.005, 0.0065 и 0.008 %) являются эффективными ингибиторами газогидратообразования.

6. Полученные в ходе работы результаты исследований вносят существенный вклад в разработку новых «зеленых» ингибиторов солеотложения и газогидратообразования.

Публикации в журналах из списка ВАК РФ

1. Ишмуратов, Ф.Г. Арабиногалактан — эффективный ингибитор солеотложения карбоната кальция / Ф.Г. Ишмуратов, Е.И. Коптяева, А.И. Волошин, А.Г. Телин, Ю.В. Томилов, Н.Э. Нифантьев, В.А. Докичев // ЖПХ. —2015. — Т. 88. — №12. — С.1672-1675.

2. Ишмуратов, Ф.Г. Новый «зеленый» полисахаридный ингибитор газогидратообразования на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы / Ф.Г. Ишмуратов, Н.Т. Рахимова, Э.Р. Ишмияров, А.И. Волошин, В.Н. Гусаков, Ю.В. Томилов, Н.Э. Нифантьев, В.А. Докичев // ЖПХ. —2018. — Т. 91. — №4. — С.584-587.

3. Докичев, В. А. О влиянии низкочастотного электромагнитного поля на кристаллизацию карбоната кальция / В. А. Докичев, Ф. Г. Ишмуратов, С. Р.

Алимбекова, Ф. Ф. Мусин, С. П. Кулешов, Р.Ф. Кадыров // Башкирский химический журнал. – 2017. – Т.4. - №4. – С.3-7.

4. Ишмуратов, Ф.Г. Получение углеводов и их производных для тестирования в качестве «зеленых» ингибиторов солеотложения и гидратообразования в нефтегазовой отрасли / Ф.Г. Ишмуратов, С.Р. Алимбекова // НефтеГазоХимия. – 2017. - №4. – С.28-31.

5. Докичев, В.А. Углеводы – новый класс «зеленых» ингибиторов солеотложений / В.А. Докичев, Е.И. Коптяева, Ф.Г. Ишмуратов, С.Р. Алимбекова, Ю.В. Томилов, Н.Э. Нифантьев // Нефтяное хозяйство. – 2016. – №5. – С.92-94.

6. Докичев, В.А. Влияние электромагнитного поля на процесс кристаллизации карбоната кальция, сульфатов бария и стронция / В.А. Докичев, Ф.Г. Ишмуратов, Е.И. Коптяева, С.Р. Алимбекова, Р.М. Сафуанова, А.И. Волошин, А.Г. Телин // Нефть. Газ. Новации. – 2015. – №6. – С.78-81.

7. Алимбекова, С.Р. Новый «зеленый» электромагнитный способ предупреждения солеотложений при добыче нефти / С.Р. Алимбекова, Т.Р. Исангильдина, Ф.Г. Ишмуратов, В.Н. Гусаков, Р.Н. Бахтизин, В.А. Докичев, Р.У. Рабаев // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2017. – Т.110. - №4. – С.63-72.

Другие публикации

8. Алимбекова, С.Р. Ишмуратов Ф.Г., Алимбеков Р.И., Рабаев Р.У., Бахтизин Р.Н., Докичев В.А. «Зеленый» электромагнитный способ предупреждения солеотложений при добыче нефти // Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза: монография / под общ. ред. акад. АН РБ проф., д-ра физ.-мат наук Р.Н. Бахтизина. –Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – С. 47-64.

9. Нифантьев, Н.Э., Фахреева А.В., Ишмуратов Ф.Г., Волошин А.И., Рабаев Р.У., Бахтизин Р.Н., Докичев В.А. Природные полисахариды – «зеленые» высокоэффективные нефтепромысловые реагенты // Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза: монография / под общ. ред. акад. АН РБ проф., д-ра физ.-мат наук Р.Н. Бахтизина. –Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – С. 65-83.

10. Докичев, В.А. Углеводы – новый класс «зеленых» реагентов для нефтепромысловой химии / В.А. Докичев, Д.Р. Латыпова, Е.И. Коптяева, Ф.Г. Ишмуратов, А.Г. Телин, А.И.Волошин, С.Р. Алимбекова, С.Н. Греков, Ю.В. Томилов, Н.Э. Нифантьев // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 4: тез. докл. – Екатеринбург. – 2016. – С.58.

11. Ишмуратов, Ф.Г. Новые высокоэффективные «зеленые» ингибиторы гидратообразования на основе полисахаридов/ Ф.Г. Ишмуратов, Н.Т. Рахимова, Э.Р. Ишмияров, А.И. Волошин, Ю.В. Томилов, Н.Э. Нифантьев, В.А. Докичев // Материалы научной конференции грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI века». – Москва. – 2016. – С.406.