

Коновалов Константин Борисович

**ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА И ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ
ВЫСШИХ α -ОЛЕФИНОВ И АППАРАТЫ ДЛЯ ИХ РЕАЛИЗАЦИИ**

Специальность 05.17.08 – процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук
Несын Георгий Викторович

Официальные оппоненты: **Ильин Александр Петрович** – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей и неорганической химии ГОУ ВПО НИ ТПУ
Фетисова Вероника Александровна – к.т.н., инженер отдела концептуального проектирования и технико-экономического анализа проектов ОАО «ТомскНИПИнефть»

Ведущая организация: **Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»**

Защита состоится 23 апреля 2013 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, пр. Ленина 43а.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан 22 марта 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, доцент, к.т.н.



Т.С. Петровская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Нефтепроводы и продуктопроводы – одно из экономичных средств транспортирования углеводородов. Антитурбулентные присадки (АТП) широко используются при перекачке жидкого углеводородного сырья во всем мире. Они позволяют снизить гидродинамическое сопротивление потока при турбулентном режиме течения. На отечественном рынке представлены только импортные продукты АТП, или отечественные с использованием полимеров импортного производства. Эти обстоятельства в значительной степени являются причиной отсутствия конкуренции на российском рынке и обуславливают искусственное завышение цен на АТП. Потребность российского рынка в такой продукции составляет ~7000 т/год. Стоимость готового продукта колеблется в интервале \$7-\$15 за кг, а себестоимость производства на отечественной базе по нашим расчетам не должна превысить \$4 за кг, что делает данный товар высокомаржинальным.

Основой большинства используемых на рынке АТП являются сверхвысокомолекулярные полимерные агенты на основе (со)полимеров высших α -олефинов (1-гексена, 1-децена, 1-додецена). Кроме сверхвысокой молекулярной массы полимерного агента снижения гидродинамического сопротивления (СГДС) для АТП важна скорость растворения полимерных частиц, таким образом кроме синтеза (со)полимера высшего α -олефина необходимо также разработать процесс получения быстрорастворимой формы (со)полимера, для возможности введения ее в трубопровод. Следовательно разработка процессов и аппаратов для синтеза сверхвысокомолекулярного (со)полимера на отечественной промышленно-сырьевой базе, а также производственной линии для получения товарной формы присадки является актуальной задачей по внедрению экономически эффективной импортозамещающей технологии.

Работа выполнена в рамках х/д ТПУ 5-98/09у, 5-208/09, 5-74/10 5-179/10у «Разработка технологии и получение опытных образцов антитурбулентной присадки суспензионного типа» в 2009–2011 гг. Соответствует приоритетному направлению науки, технологий и техники В РФ № 8 «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика» (указ президента РФ № 899 от 7.07.2011 г).

Целью работы является разработка процессов синтеза, измельчения (со)полимеров высших α -олефинов и получения эффективной антитурбулентной присадки суспензионного типа для нефти, нефтепродуктов и аппаратурно-технологической линии для их реализации.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработать способ и процесс синтеза сверхвысокомолекулярного (со)полимера высшего α -олефина на основе подбора мономера и каталитической системы.
2. Разработать способ и процесс измельчения полимерного агента антитурбулентной присадки и получить исходные данные для проектирования аппарата измельчения.
3. Предложить методику расчета объема реактора и тепловых потоков процессов синтеза и измельчения (со)полимера.
4. Предложить методику расчета аппарата измельчения и его конструкцию.
5. Разработать аппаратурно-технологическую схему процесса получения антитурбулентной присадки суспензионного типа.

Научная новизна:

1. Установлено, что при синтезе полимерного компонента антитурбулентной присадки, в случае использования в качестве мономеров высших α -олефинов, сополимер 1-гексена с 1-деценом в соотношении 9:1 обеспечивает наиболее эффективное снижение гидродинамического сопротивления, что позволяет снизить содержание присадки в потоке жидкости в 2 раза, при этом массовое содержание катализатора (TiCl_3) находится в пределах $3,0 \cdot 10^{-3}$ – $3,5 \cdot 10^{-3}$ мас.%, соотношение катализатор:сокатализатор ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) от 1/50 до 1/55. Процесс необходимо проводить до 70-75% степени конверсии.

2. Константы сополимеризации для 1-гексена и 1-децена составляют 4,13 и 0,44, соответственно, что свидетельствует об образовании статсополимера. Предложенный критерий для оценки способности сверхвысокомолекулярных полимеров снижать гидродинамическое сопротивление коррелирует с характеристической вязкостью данных образцов, а соответственно, и с их средневязкостной молекулярной массой.

3. Установлено, что криогенное измельчение блочного сополимера 1-гексена с 1-деценом в электроимпульсных аппаратах, при энергии импульса 312,5 Дж, обеспечивает отсутствие механодеструкции и получение полимерных частиц с эквивалентным диаметром 800 мкм.

4. Установлено, что увеличение содержания катализатора в 1,5 раза приводит к увеличению скорости конверсии, в кинетической области, в 3 раза и, как следствие, увеличению температуры от 40°C до 60°C , что приводит к вскипанию 1-гексена. Процесс сополимеризации целесообразно вести при температуре 10 - 23°C .

Практическая значимость работы

1. Предложена методика для расчета приращения среднерасходной объемной скорости, позволяющая масштабировать полученные лабораторные экспериментальные данные на реальные объекты.

2. Разработан способ получения антитурбулентной присадки, включающий измельчение сверхвысокомолекулярного полимера, полученного на катализаторах Циглера-Натта, в аппарате электроимпульсного измельчения, и дальнейшее смешение полимерной крошки с суспензионной средой. Патент РФ 2463320.

3. Разработан аппарат, для криогенного электроимпульсного измельчения каучукоподобных полимеров, позволяющий практически исключить их механодеструкцию. Пат. на полезную модель 90731 Рос. Федерация, МПК⁸ В29В13/04

4. Предложены методики расчета объема реакционной зоны и аппарата для криогенного электроимпульсного измельчения полимеров высших α -олефинов.

5. Разработана и предложена аппаратурно-технологическая схема процесса синтеза высокоэффективной антитурбулентной присадки, включающая начало процесса полимеризации в реакторе, фасовку полимера, «дозревание» и последующее криогенное электроимпульсное измельчение, которая позволяет вести полимеризацию до глубоких степеней превращения, экономить компоненты каталитического комплекса, уменьшить долю регенерируемых мономеров.

На защиту выносятся:

1. Наибольшую активность в снижении гидродинамического сопротивления турбулентному течению углеводородных жидкостей, в ряду полимеров высших α -олефинов C_6 – C_{10} проявляют сополимеры 1-гексена с 1-деценом при соотношении мономеров 9:1 в исходной мономерной смеси. Предложенный критерий – концен-

трация полуэффекта, для оценки способности сверхвысокомолекулярными полимерами снижать гидродинамическое сопротивление, коррелирует с характеристической вязкостью данных образцов, а соответственно и с их молекулярной массой.

2. Повышение температуры процесса синтеза, которое может быть вызвано передозировкой катализатора или плохим теплоотводом от реакционной зоны, отрицательно сказывается на способности получаемого сополимера снижать гидродинамическое сопротивление, а также может привести к вскипанию легкого сомомера в реакционной зоне. Процесс сополимеризации целесообразно вести до конверсии 70-75%.

3. Криогенное электроимпульсное измельчение позволяет получить быстрорастворимую форму сверхвысокомолекулярного (со)полимера высшего α -олефина без ущерба для молекулярной массы последнего.

4. Аппаратурно-технологическая схема процесса синтеза высокоэффективной антитурбулентной присадки, включающая начало процесса сополимеризации в реакторе, фасовку полимера, «дозревание» и последующее криогенное электроимпульсное измельчение.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на конференции «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем» (Карачарово, 2007); на научно-практ. конференции и выставке «Инновации РАН-2010» (Казань, 2010); на XXV симпозиуме по реологии (Осташков, 2010); на I Междунар. Российско-Казахстанской конф. по химии и химической технологии (Томск, 2011); на XXVI симпозиуме по реологии (Тверь, 2012); на XVIII Междунар. научно-практ. конференции студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (Томск, 2012).

Публикации

Результаты работы опубликованы в 13 научных публикациях, включая 4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК и 2 патента РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, приложений и списка цитируемой литературы из 205 наименований, изложена на 155 страницах, содержит 50 рисунков, 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и задачи исследований, отражена научная новизна, практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** содержится аналитический обзор публикаций по теоретическим моделям описания природы эффекта Томса, граничным условиям его проявления, при которых достигается максимально возможная величина эффекта для конкретной системы: полимер – углеводородная жидкость – трубопровод. Представлен критический анализ способов синтеза сверхвысокомолекулярного полимера – основного компонента АТП, обзор по мономерам и каталитическим системам, способам получения готовой формы АТП. Описаны современные направления исследований и применения эффекта Томса. Обоснована актуальность, цель и задачи исследования.

Во **второй главе** описаны экспериментальные методики синтеза блочного (со)полимера на основе высших α -олефинов в присутствии каталитической системы: микросферический $TiCl_3$ (МСК) – диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), и получения товарной формы АТП. Рассматриваются методики исследования и обработки (в том числе, авторские) экспериментальных данных измерения активности агентов СГДС.

На основе общепринятых представлений рассмотрена термодинамика процесса полимеризации в массе высших α -олефинов, откуда следует, что с ростом температуры равновесная концентрация остаточного мономера возрастает, т.е. глубина полимеризации снижается. В процессе полимеризации требуется строго выдерживать температурный режим. По литературным данным стандартная энтальпия процесса полимеризации 1-гексена составляет -83 кДж/моль, полимеризации 1-децена – 116 кДж/моль. Приведена кинетическая схема бинарной сополимеризации 1-гексена с 1-деценом.

Описан турбореометрический метод анализа агентов СГДС. Сравнение зависимостей степени снижения гидродинамического сопротивления (DR – «drag reduction») от концентрации (рис. 1) для разных образцов агентов СГДС даёт представление, какой из них обладает большей активностью в снижении сопротивления. Отмеченная на кривой точка DR_{max} соответствует максимальному эффекту. Минимальная концентрация, при которой наблюдается максимальный эффект, называется оптимальной (C_{opt}). Максимум на кривой зависимости DR от C находится в области, где большому изменению функции соответствует малое изменение аргумента, сопоставимое с величиной допустимой ошибки эксперимента, что приводит к образованию «плато» из экспериментальных данных, длина проекции которого по оси абсцисс обычно сопоставима или превышает длину проекции возрастающего участка кривой. Таким образом, определение значения C_{opt} связано с большой погрешностью. Для более точной и наглядной оценки активности полимера в качестве агента СГДС данные концентрационной зависимости DR представляли в виде зависимости C/DR от

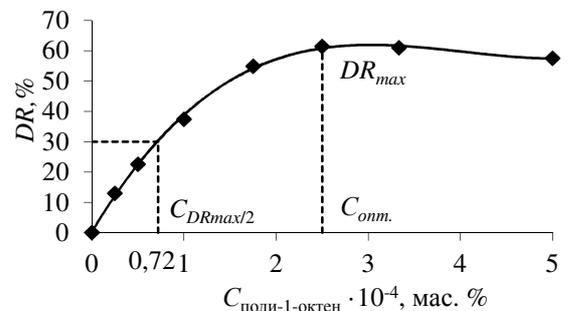


Рисунок 1 – Зависимость степени снижения гидродинамического сопротивления от концентрации поли-1-октена в гептане

концентрации полимера в растворе (рис. 2). Экстраполируя прямую к нулевой концентрации, получали характеристическое значение C/DR , обратная величина которого есть гидродинамическая эффективность полимера f . Таким образом, f есть молекулярная характеристика полимера и представляет собой степень снижения сопротивления на единицу концентрации полимера при бесконечном разбавлении. Нахождение C_{opt} делает необходимым измерение 7-10 экспериментальных точек, что связано с относительно большой продолжительностью анализа и значительным расходом растворителя, а определение гидродинамической эффективности f не всегда дает воспроизводимые и корректные результаты. В связи с этим, для сравнения качества агентов СГДС и АТП была предложена величина «концентрация полуэффекта», т.е. концентрация, при которой агент СГДС позволяет получить степень снижения гидродинамического сопротивления равную половине DR_{max} . На турбулентном реометре с диаметром капилляра 1,75 мм и длиной 800 мм DR_{max} для лучших образцов составляет 60...62%, т.е. половина эффекта DR_{max} равна 30...31%. Концентрация полимера (или товарной формы присадки) в растворе, соответствующая 30%-ой степени снижения сопротивления, в данном случае является концентрацией полуэффекта – $C_{DRmax/2}$. Последняя располагается на линейной части зависимости DR от концентрации. (см. рис.1). Концентрация полуэффекта хорошо коррелирует со средневязкостной молекулярной массой, что видно из рис. 3 и рис. 4. Зависимости характеристической вязкости и концентрации полуэффекта от времени синтеза поли-1-октена представляют собой зеркально отраженные кривые, из чего следует, что в ходе синтеза молекуляр-

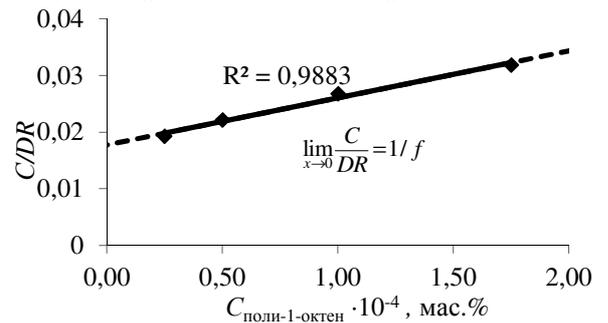


Рисунок 2 – Зависимость C/DR от концентрации поли-1-октена в гептане

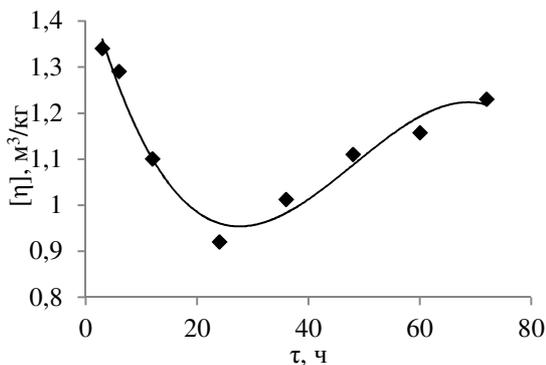


Рисунок 3 – Зависимость характеристической вязкости в гептане от времени синтеза поли-1-октена

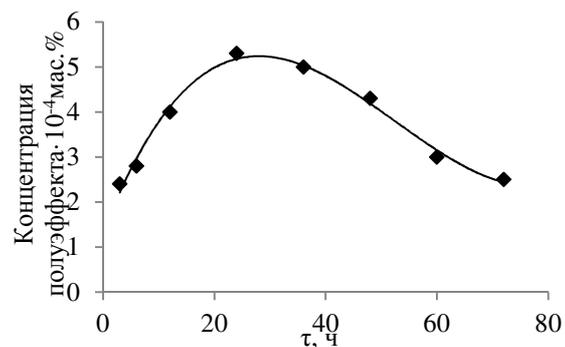


Рисунок 4 – Зависимость концентрации полуэффекта от времени синтеза поли-1-октена

ная масса поли-1-октена растет в течение суток, а затем начинает снижаться. Поскольку экспериментальное тестирование полимеров осуществляется на лабораторном турбулентном реометре, возникает необходимость прогнозирования полученных результатов на промышленный трубопровод. Поэтому на основе математической модели В.Н. Манжая, описывающей эффект СГДС потока при введении в него полимерной АТП, была разработана программа расчета дозировки АТП для достижения заданной производительности и/или степени снижения турбулентности потока в среде программирования Delphi 7. Величина приращения среднерасходной объемной скорости ΔU в цилиндрическом канале с радиусом R_w задается напряже-

нием сдвига τ_w , объемной долей макромолекулярных клубков в растворе Ψ и их модулем упругости G в растворителе с плотностью ρ [1]:

$$\Delta U = \Psi \frac{\tau_w}{\sqrt{\rho G}} \left(1 - \sqrt{\frac{G}{\tau_w}} \right) \quad (1),$$

где $\Psi \approx [\eta] \cdot C / (1 + [\eta] \cdot C)$ C – концентрация полимера в растворе, $[\eta]$ – его характеристическая вязкость. Таким образом, из уравнения 1 видно, что чем выше молекулярная масса, концентрация полимера и расход жидкости, тем больше приращение объемной скорости.

Важным этапом диссертационного исследования является разработка методов оценки качества полимера на различных стадиях полимеризации. Поскольку процесс полимеризации высших α -олефинов в массе мономера под действием катализатора Циглера-Натта чувствителен к присутствию примесей и нарушению инертной атмосферы, его необходимо контролировать с момента внесения катализатора. В качестве метода оценки глубины превращения на ранних стадиях полимеризации предложена интерференционная рефрактометрия совместно с турбореометрическими измерениями. В рамках предложенного метода строили график зависимости разности показателей преломления чистого растворителя и растворов исследуемого полимера от концентрации полимера в этом растворителе. Получив калибровочный график для конкретной полимеризационной системы (рис.5), определяли концентрацию полимера, исследуемого на турбореометре. Способность снижать ГДС синтезированного полимера на глубоких стадиях полимеризации можно оценить, построив

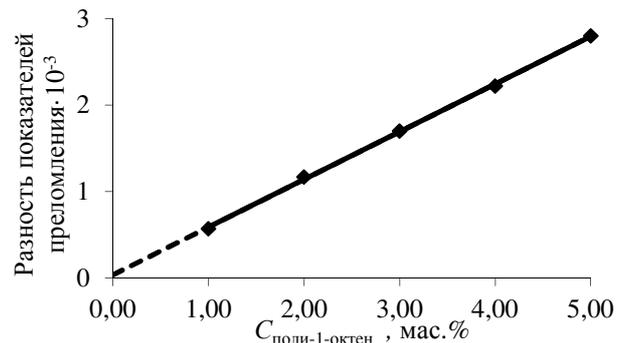


Рисунок 5 – Зависимость разности показателей преломления растворов и чистого растворителя от концентрации поли-1-октена в 1-октене

зависимость гидродинамической эффективности, или величины концентрации полуэффекта, от глубины протекания (со)полимеризации. Зависимость степени конверсии сомономеров от времени блочной сополимеризации 1-гексена и 1-децена (75:25) представленная на рис. 6, демонстрирует быстрое увеличение концентрации полимера в течение первых суток (конверсия 30 %) и медленное «вызревание» продукта на глубоких стадиях превращения (80 % за 11 суток). Оценить влияние глубины блочной сополимеризации на молекулярную массу полимера можно по рис. 7, откуда

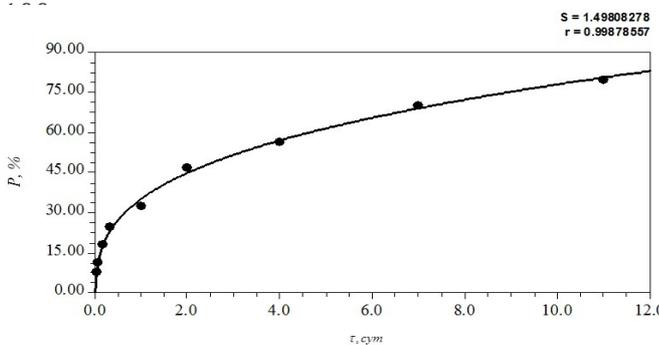


Рисунок 6 – Зависимость конверсии сомономеров от времени (суток) сополимеризации 1-гексена и 1-децена с соотношением мономеров в исходной смеси 9:1

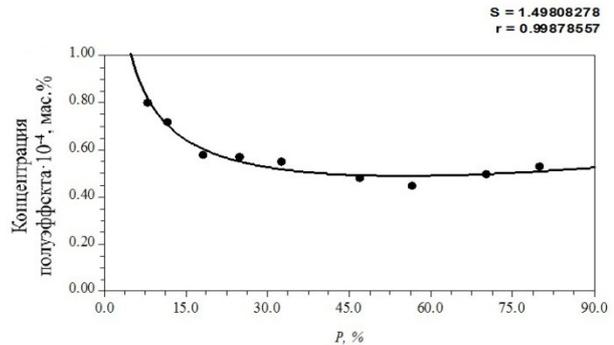


Рисунок 7 – Зависимость концентрации полуэффекта от глубины протекания блочной сополимеризации 1-гексена с 1-децемом

следует, что зависимость фактически выходит на плато после 50% степени превращения сомономеров, таким образом рост молекулярной массы сополимера после 50% конверсии прекращается. Останавливать сополимеризацию на этой конверсии не целесообразно с технологической точки зрения, т.к. необходимо дегазировать и отправлять на рецикл 50% мономеров. Кроме того, возрастание концентрации полуэффекта получаемого сополимера после 50% конверсии незначительно.

Одной из главных задач диссертационной работы был выбор способа измельчения полученного сверхвысокомолекулярного поли-мера для АТП. После проведенных исследований был выбран способ криогенного электроимпульсного измельчения. Измельчение блочного полимера проводили методом электроимпульсной дезинтеграции в среде жидкого азота (табл.1).

Таблица 1 – Основные характеристики процесса криогенного измельчения поли-1-октена

Параметры	Эквивалентный диаметр частиц, мм		
	0,8	1,6	2,4
Энергозатраты, кВт·час/кг	0,16	0,058	0,021
Удельная производительность, г/имп.	1,1	2,15	4,36
Потребление жидкого азота, л/кг	7,0	5,0	4,0
Количество растворенного вещества, %	100	98	95

Зависимости напряжения пробоя от времени получены для различных толщин образцов и при различных скоростях нарастания напряжения, при достижении варьированием индуктивности разрядного контура (рис. 8). Как видно из рис. 8, внедрение канала разряда во фрагменты поли-1-октена, помещённого в среду жидкого азота ($T=78\text{ K}$), реализуется при средних градиентах напряжения 8-10кВ/мм и скорости нарастания напряжения не менее 450 кВ/мкс. Для создания устойчивой к расслоению во времени АТП плотность среды должна быть близка к плотности применяемого (со)полимера, тогда полимерная крошка равномерно распределяется по всему объему жидкости. Для гексен-деценовых сополимеров плотность составляет примерно 830 кг/м^3 . С этой точки зрения, наиболее приемлемой средой является смесь изоамилового спирта с диэтиленгликолем при объемном соотношении 4,5:1. При таком соотношении плотность жидкой фазы составляет 830 кг/м^3 , что практически соответствует плотности сополимера, и полимерная крошка равномерно распределена по всему объему жидкости. Особо заслуживает внимания в этом плане смесь рапсового масла с высшими спиртами, например, с 1-гексанолом. В данном случае 1-гексанол выступает в роли легкого (плотность около 800 кг/м^3) компонента среды, а масло является тяжелым компонентом (плотность около 900 кг/м^3).

В третьей главе рассмотрены основные закономерности и процессы синтеза и измельчения сополимеров. На рис. 9 и 10 представлены зависимости концентрации полуэффекта C_{DRmax2} от содержания катализатора ($TiCl_3$) и сокатализатора ($Al(C_2H_5)_2Cl$) в полимеризационной среде, которые хорошо коррелируют с величи-

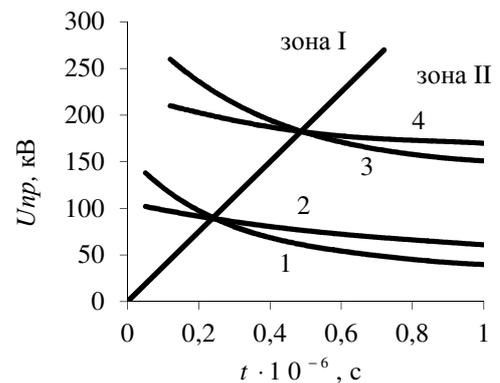


Рисунок 8 – Зависимость напряжения пробоя от времени импульса для жидкого азота (1, 3) и глубокоохлажденных фрагментов поли-1-октена (2, 4). Длина разрядного промежутка: 1, 2 – 10 мм, 3, 4 – 30 мм

ной молекулярной массы полимера. В качестве растворителя для турбореометрических исследований в данных экспериментах использовали гептан. Как видно из рис. 9

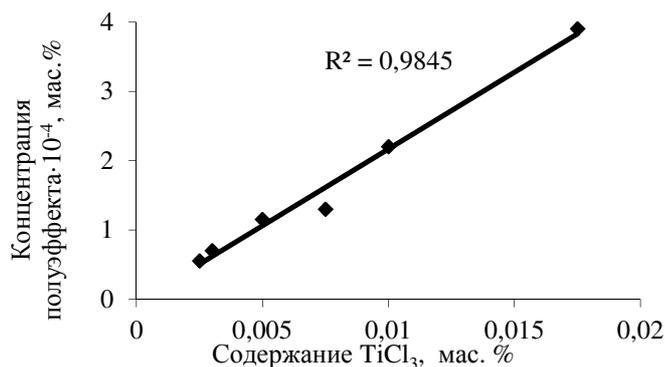


Рисунок 9 – Зависимость концентрации полуэффекта от массовой доли катализатора в полимеризационной среде для образцов поли-1-гексена

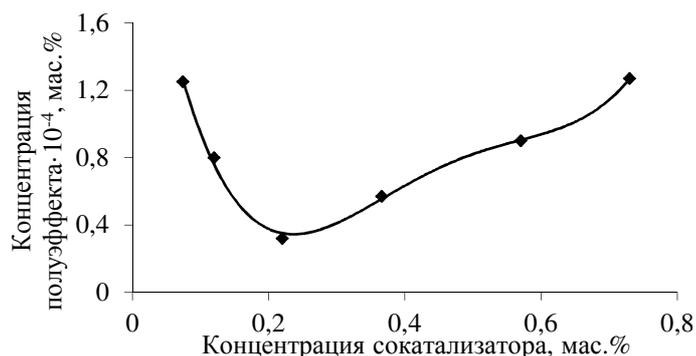


Рисунок 10 – Зависимость величины концентрации полуэффекта от массовой доли сокатализатора ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) в полимеризационной среде для образцов поли-1-гексена

зависимость носит линейный характер. При получении высокоэффективного агента СГДС, наибольший интерес представляет точка, наиболее близкая к нулю. Эта точка соответствует минимальному содержанию катализатора, при котором начинается полимеризация. Поскольку содержание катализатора при этом очень мало (0,0025 мас.%), то на положение данной точки может оказать влияние малейшее изменение содержания примесей в реакционной среде. Примеси могут быть привнесены с любым из компонентов (катализатор, сокатализатор, мономеры). В результате проведенных исследований было определено эффективное содержание катализатора 0,003-0,035 мас.%. Содержание ДЭАХ при этом должно быть 0,22 мас.% (рис.10). После определения эффективного содержания катализатора и сокатализатора были проведены эксперименты для выявления эффективного соотношения сомономеров (1-гексена и 1-децена) при получении высокоэффективной присадки (рис.11).

Получено 3 кривые с использованием одного и того же форообработанного катализатора, но с разной степенью старения. Конкретный результат эксперимента зависит от срока хранения форообработанного катализатора перед использованием. Наличие минимумов на кривых свидетельствует о том, что при полимеризации чистого 1-гексена (либо при больших концентрациях 1-децена) молекулярная масса получаемого сополимера меньше, чем при добавке небольшого количества 1-децена (содержание от 7 об.% до 13 об.%) к 1-гексену. При концентрации 1-децена 10 об.% в исходной мономерной смеси получается сополимер с характеристической вязкостью в гептане $2,15 \text{ м}^3/\text{кг}$. В процессе полимеризации в массе мономера выделяется значительное количество тепла, скорость тепловыделения напрямую зависит от скорости химической реакции, которая, в свою очередь, зависит от содержания каталитического комплекса.

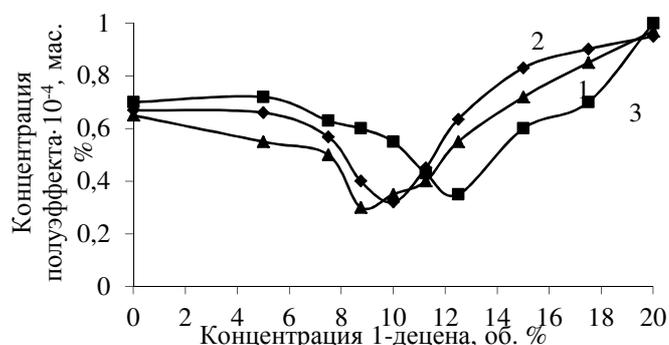


Рисунок 11 – Зависимость концентрации полуэффекта от объемного содержания 1-децена в полимеризационной среде для гексен-деценовых сополимеров. Синтезы проведены с использованием одного и того же форообработанного катализатора с разной степенью старения: 1 – через 12 часов после форообработки; 2 – через 15 суток после форообработки; 3 – через 40 суток после форообработки

На рис. 12 представлено изменение температуры реакционной массы при сополимеризации 1-гексена и 1-децена (9:1) МСК. Во всех случаях по истечении 45 минут величина температуры выходит на постоянное значение, причём в первом случае эта температура близка к температуре кипения 1-гексена (63°C). Анализ показывает, что второй и третий случаи более предпочтительны для

промышленного использования. Во-первых потому что, температура является показателем интенсивности процесса полимеризации: чем медленнее процесс, тем выше молекулярная масса продукта; во-вторых, если температура полимеризации ниже кипения самого лёгкого компонента, такой процесс не грозит разгерметизацией контейнеров, в которых будет проходить вызревание сополимера. Для реализации процесса блочной (со)полимеризации важно знать кинетику процесса на ранних (до 10%) степенях превращения. На рис. 13 представлены зависимости степени конверсии от времени сополимеризации

1-гексена с 1-деценом (9:1) при 23°C при разном содержании катализатора в реакционной смеси. При значении молекулярной массы полимера $\sim 10^7$, его раствор в мономере концентрацией около 10% становится практически нетекучим. Эта концентрация предельно допустимая при выгрузке полимера из реактора. Как видно из рис. 13, в первом случае для достижения 10%-ной конверсии требуется 13 мин., во втором – 30 мин. В третьем случае по истечении 60 мин. была достигнута конверсия 3%.

Промышленная реализация первого варианта затруднительна, т.к. на выгрузку и фасовку полимера в технологическом процессе затрачивается не более 13 мин. Второй вариант более предпочтителен, поскольку на выгрузку и фасовку здесь может быть затрачено 30 мин., что реально выполнимо. Третий случай является неприемлемым, потому что в течение 1 часа образовалось лишь 3% полимера. Такие системы редко достигают глубокой конверсии при вызревании, а присутствие большого количества невступившего в реакцию мономера делает невозможным криогенное измельчение образца. Таким образом, при сополимеризации 1-гексена и 1-децена эффективным содержанием TiCl_3 с точки зрения скорости сополимеризации является (0,003-0,0035) мас.%. Это же содержание удовлетворяет критерию тепловыделения при вызревании сополимера. В качестве «основного» сомономера может также использоваться 1-октен.

Для определения компонентного состава мономерной смеси были проведены исследования по синтезу поли-1-октена и поли-1-гексена, при одинаковом содержании катализатора, сокатализатора и температуре процесса. Из рис. 14 видно, что образец поли-1-гексена эффективнее в процессе снижения гидродинамического сопротивления. При этом, не только длина молекул поли-1-гексена больше, чем у

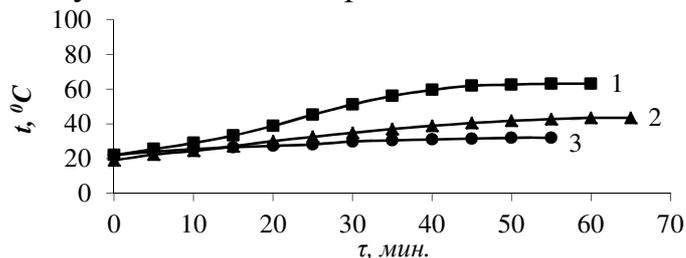


Рисунок 12 – Зависимость температуры реакционной массы при сополимеризации 1-гексена и 1-децена (9:1) от времени при сополимеризации 1-гексена и 1-децена (9:1) от времени при различном содержании TiCl_3 (мас. %): 1 – $9,2 \cdot 10^{-3}$; 2 – $4,4 \cdot 10^{-3}$; 3 – $2,2 \cdot 10^{-3}$

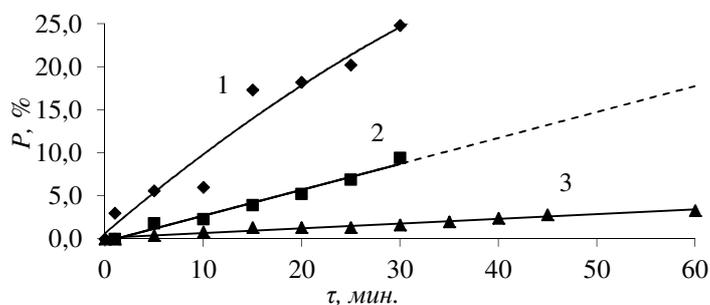


Рисунок 13 – Зависимость степени конверсии мономеров в реакции сополимеризации 1-гексена с 1-деценом в массе мономеров от времени при разном содержании TiCl_3 (мас. %): 1- $8,9 \cdot 10^{-3}$; 2 - $6,6 \cdot 10^{-3}$; 3 - $2,9 \cdot 10^{-3}$

поли-1-октена, но и скорость их образования выше, о чём свидетельствуют зависимости конверсии от времени, представленные на рис. 15.

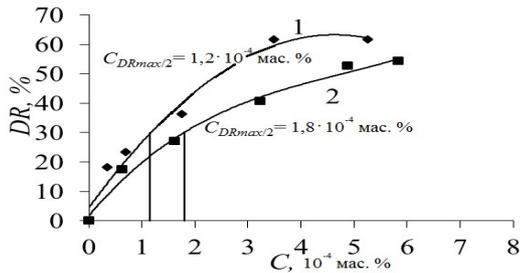


Рисунок 14 – Зависимость степени снижения сопротивления гептана от концентрации поли-1-гексена (1) и поли-1-октена (2)

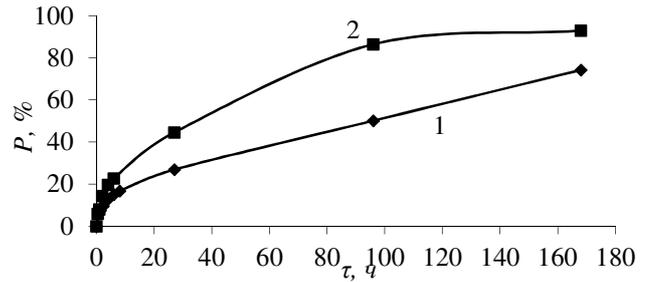


Рисунок 15 – Зависимость конверсии от времени для полимеризации 1-октена (1) и 1-гексена (2)

Состав сомономера в материальном балансе и тепловой эффект сополимеризации 1-гексена с 1-деценом в тепловом балансе рассчитывали, исходя из эквимольного вклада теплот реакций гомополимеризации отдельных мономеров согласно константам сополимеризации. Константы сополимеризации были определены нелинейным методом наименьших квадратов, получены значения: $r_{1\text{-гексен}}=4,13$, $r_{1\text{-децен}}=0,44$. Приняв, что константы сополимеризации не изменяются в ходе процесса, были пошагово рассчитаны составы сополимера 1-гексена с 1-деценом (соотношение в исходной мономерной смеси 9:1) для каждой степени превращения и получена зависимость (рис. 16). Для каждой следующей расчетной точки взяты концентрации сомономеров, соответствующие предыдущей точке.

Была также определена вязкость реакционной среды по методу Брукфильда в зависимости от степени конверсии при различной температуре

Блочный сополимер 1-гексена с 1-деценом представляет собой каучукоподобный материал. Для осуществления процесса электроимпульсного измельчения необходимо перевести сополимер в стеклообразное состояние, для чего были определены температуры стеклования гексен-деценовых сополимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии, приведены в табл.2.

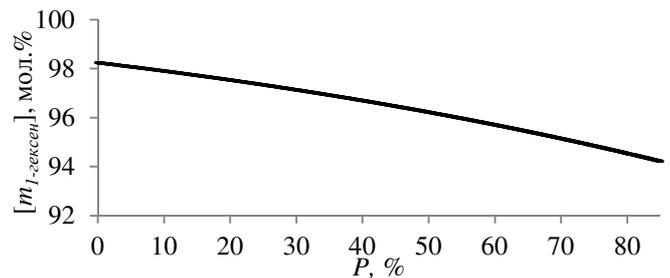


Рисунок 16 – Зависимость содержания мономерных звеньев 1-гексена ($[m_{1\text{-гексен}}]$) от конверсии (P) в полученном сополимере 1-гексена с 1-деценом при соотношении 9:1 в исходной мономерной смеси

Таблица 2 – Температуры стеклования гомо- и сополимеров высших α -олефинов

Состав сополимера	Температура стеклования, °С
$C_6 - C_{10}$ (10% C_{10})	-49,3
$C_6 - C_{10}$ (30% C_{10})	-58,9
$C_6 - C_{10}$ (40% C_{10})	-60,6
$C_6 - C_{10}$ (50% C_{10})	-58,6

Наиболее дешевый и эффективный хладагент, который способен охладить до данных температур – жидкий азот.

Для определения минимального эквивалентного диаметра частиц полимера, до которого возможно измельчать сополимер 1-гексена с 1-деценом, был построен график зависимости значения концентрации полуэффекта от эквивалентного диаметра частиц измельченного сополимера рис. 17. Из графика видно, что

измельчать сополимер до частиц с эквивалентным диаметром меньше 400 мкм не целесообразно, т.к. при этом происходит механодеструкция сополимера. На рис. 18

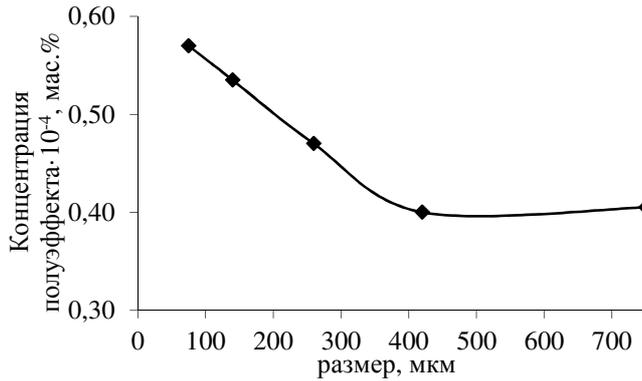


Рисунок 17 – Зависимость концентрации полуэффекта от эквивалентного диаметра частиц сополимера

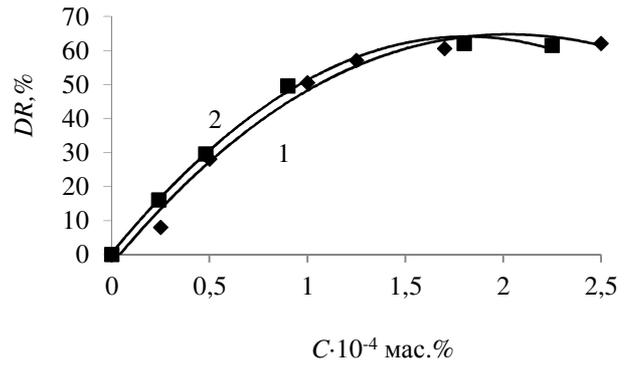


Рисунок 18 – Зависимость степени снижения (*DR*) сопротивления нефраса от концентрации сополимера 1-гексена и 1-децена (75:25): 1 – до; 2 – после криогенного измельчения

представлены данные для гексен-деценового сополимера с 25 % содержанием 1-децена до и после криогенного электроимпульсного измельчения до эквивалентного диаметра частиц 800-1000 мкм. Как видно из рис.18, зависимости степени снижения гидродинамического сопротивления от концентрации для измельченного и не измельченного сополимера практически не отличаются, что согласуется с данными, представленными на рис.17. Для определения максимального эквивалентного диаметра полимерных частиц, при котором присадка имеет приемлемую скорость растворения были исследованы зависимости концентрации растворенного полимера от времени растворения при различном эквивалентном диаметре полимерных частиц (рис.19). Из графика видно, что сополимер достаточно измельчать до эквивалентного диаметра частиц – 2 мм. В свою очередь для того, чтобы определить конкурентоспособность полученной присадки, необходимо знать насколько быстро она растворяется по сравнению с импортными аналогами. Как видно из рис. 20, за

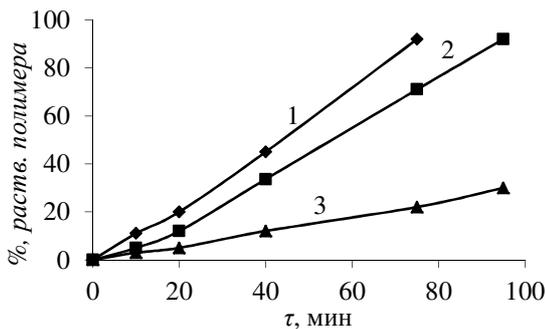


Рисунок 19 – Зависимость доли растворённого полимера присадки от времени растворения при эквивалентном диаметре частиц: 1 – 0,8 мм; 2 – 1,6 мм 3 – 2,4 мм

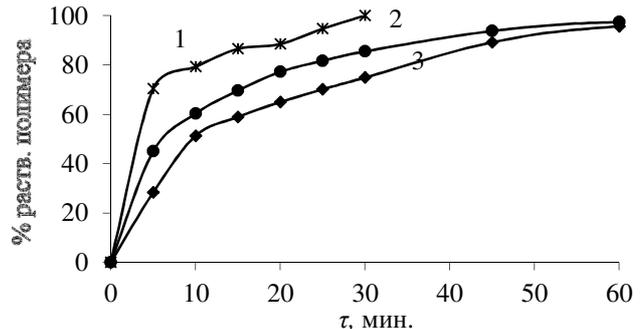


Рисунок 20 – Зависимость доли растворённого полимера присадки от времени растворения для образцов: 1 – производства Baker Hughes и полученных методом: 2 – осаждения; 3 – электроимпульсного криогенного измельчения

30 мин. образец производства Baker Hughes растворился полностью, присадка полученная методом осаждения из раствора, растворилась на 85 %, присадка, полученная методом криогенного измельчения – на 70 %. Следует отметить, что выявленные различия в скорости растворения радикально не скажутся на поведении присадок в магистральном трубопроводе, где время действия присадки исчисляется десятками часов. Скорость растворения имеет большее значение в коротких нефтепромысловых трубопроводах.

В четвертой главе предложен аппарат для криогенного электроимпульсного измельчения, методика его расчета, а так же методика расчета необходимого объема реактора. На основании чего предложена аппаратурно-технологическая схема процесса получения АТП суспензионного типа. В патентной литературе описано механическое измельчение полимеров высших α -олефинов в среде жидкого азота на мельницах ударного типа. Мы предложили использовать метод электроимпульсного измельчения горных пород для измельчения сополимера при криогенных температурах. Электроимпульсное измельчение проводили в аппарате, рис. 21, разработанном нами [4]. Расстояние между электродами 7 и 8 устанавливали в 30 мм. Дозирование фрагментов сополимера производили дозирующим устройством 17, после загрузки разрядной камеры кусками полимера с эквивалентным диаметром до 30 мм и охлаждения жидким азотом на электроды подавали серию высоковольтных импульсов (250кВ).

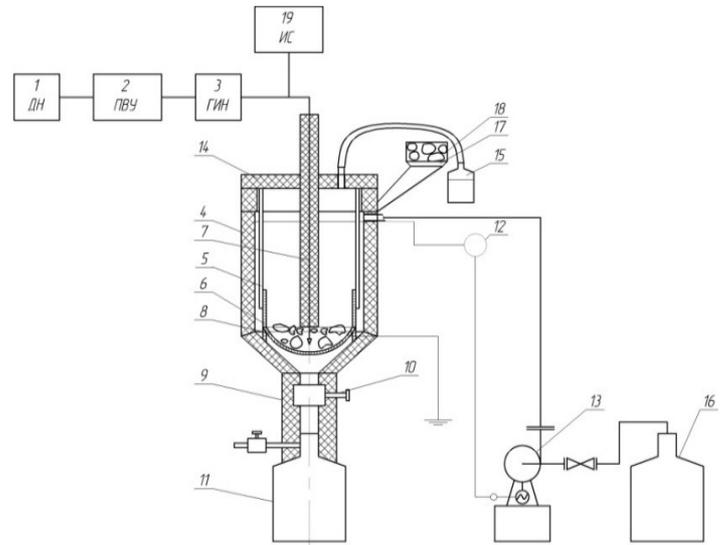
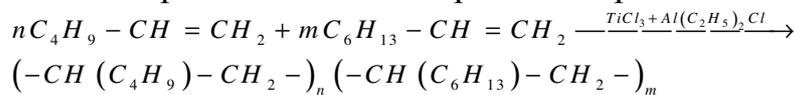


Рисунок 21 – Аппарат для криогенного измельчения
1-3 – генератор Аркадьева-Маркса; 4 – рабочая камера; 5 – разрядная камера; 6 – цилиндрическое кольцо; 7, 8 – электроды; 9 – шланг; 10 – вентиль; 11, 16 – сосуды Дьюара; 12 – датчик уровня азота; 13 – насос; 14 – крышка; 15 – улавливатель частиц; 17 – дозирующее устройство; 18 – фрагменты сополимера; 19 – измерительная система.

Уравнение основной реакции сополимеризации представлено ниже:



Суточная производительность установки по сополимеру:

$$G_n = G_{сут} \cdot \omega_n / 100 \quad (2),$$

где $G_{сут}$ – суточная производительность по готовой присадке, ω_n – массовая доля полимера в готовой присадке (рекомендуемое значение 25-35 мас. %).

Суточный массовый расход мономеров равен:

$$G_m = G_n / P_{кон} \cdot 100\% \quad (3),$$

где $P_{кон}$ – конечное значение степени превращения мономеров.

Содержание катализатора, сокатализатора и мономеров выбираются согласно рисункам 7, 9–11. Эффективное соотношение катализатор:сокатализатор находится в интервале 1/50...1/55. В таком случае массовый расходный коэффициент для МСК(на тонну мономеров) равен:

$$k_{МСК} = \frac{C_{МСК} \cdot 1000}{100 - C_{МСК} - C_{ДЭАХ} - (C_{МСК} (100 - \omega_{МСК}) / \omega_{МСК} + C_{ДЭАХ} (100 - \omega_{ДЭАХ}) / \omega_{ДЭАХ})} \text{ кг/т} \quad (4),$$

где $C_{МСК}$ – массовое содержание катализатора, $C_{ДЭАХ}$ – массовая концентрация сокатализатора (ДЭАХ), $C_{неф}$ – массовая концентрация нефраса, который поступает вместе с МСК (в виде суспензии МСК в нефрасе) и с ДЭАХ (в виде раствора), $\omega_{ДЭАХ}$ и $\omega_{МСК}$ – массовая концентрация ДЭАХ и содержание МСК в растворе и суспензии, соответственно.

Соотношение катализатор:сокатализатор равно:

$$f' = C_{МСК} / C_{ДЭАХ} \quad (5),$$

Соответственно массовый расходный коэффициент для ДЭАХ:

$$k_{ДЭАХ} = k_{МСК} / f' \text{ кг/т} \quad (6)$$

Массовые расходы 1-гексена и 1-децена:

$$\begin{aligned} G_{1\text{-гексен}} &= \bar{x}_{1\text{-гексен}} \cdot G_M \\ G_{1\text{-децен}} &= \bar{x}_{1\text{-децен}} \cdot G_M = (1 - \bar{x}_{1\text{-гексен}}) \cdot G_M \end{aligned} \quad (7),$$

где $\bar{x}_{1\text{-гексен}}$, $\bar{x}_{1\text{-децен}}$ – массовые доли в мономерной смеси 1-гексена и 1-децена, соответственно, выбираются согласно рис. 9.

Массовый расход МСК равен:

$$G_{\text{МСК}} = k_{\text{МСК}} \cdot G_M / 1000 \quad (8)$$

Массовый расход ДЭАХ равен:

$$G_{\text{ДЭАХ}} = k_{\text{ДЭАХ}} \cdot G_M / 1000 \quad (9),$$

Массовый расход нефраса с компонентами катализатора:

$$G_{\text{неф}} = G_{\text{ДЭАХ}} \cdot (100 - \omega_{\text{ДЭАХ}}) / \omega_{\text{ДЭАХ}} + G_{\text{МСК}} \cdot (100 - \omega_{\text{МСК}}) / \omega_{\text{МСК}} \quad (10)$$

Требуемый объем реакционной зоны равен:

$$V_{\text{сут}} = G_{\text{МСК}} / \rho_{\text{МСК}} + G_{\text{ДЭАХ}} / \rho_{\text{ДЭАХ}} + G_{\text{неф}} / \rho_{\text{неф}} + G_{1\text{-гексен}} / \rho_{1\text{-гексен}} + G_{1\text{-децен}} / \rho_{1\text{-децен}} \quad (11),$$

где $\rho_{\text{МСК}}$, $\rho_{\text{ДЭАХ}}$, $\rho_{1\text{-гексен}}$, $\rho_{1\text{-децен}}$ – плотности МСК, ДЭАХ, нефраса, 1-гексена и 1-децена, соответственно.

Коэффициент заполнения реакторов n следует принять в интервале 0,7-0,8, тогда общий объем реакторов равен:

$$V_{\text{реакт}}^{\text{общ}} = V_{\text{сут}} / n \cdot n_{\text{ц}} \cdot n_{\text{реакт}} \quad (12),$$

где $n_{\text{ц}}$ – количество циклов в сутки, $n_{\text{реакт}}$ – количество реакторов.

Целесообразно иметь 3 реактора и 2 линии дробления.

Расчет аппарата электроимпульсного измельчения.

Зависимости напряжения пробоя от времени импульса для сополимера 1-гексена с 1-деценом в жидком азоте соответствуют зависимости напряжения пробоя от времени импульса для поли-1-октена и жидкого азота и представлены на рис. 8. Таким образом, оптимальный разрядный промежуток l составляет примерно 30 мм, такое расстояние обеспечивает «вклинивание» крупных кусков полимера в межэлектродный промежуток. Минимальный (критический) диаметр высоковольтного электрода, при котором начинается пластическая деформация:

$$D_{\text{кр}} = \sqrt{4 \cdot a' \cdot F_{\text{max}} / E \cdot V_{\text{кр}}}, \quad (13),$$

где F_{max} – максимальная нагрузка, действующая на электрод в результате возникновения давления в канале разряда ($F_{\text{max}} \approx 100$ кг), a' – скорость звука в материале стержня, E – модуль Юнга, $V_{\text{кр}}$ – критическая скорость перемещения стержня, при которой еще не может быть пластической деформации.

Количество высоковольтных электродов:

$$n = 0.28 G_{\text{изм}} / av \quad (14),$$

где $G_{\text{изм}}$ – требуемая производительность, кг/ч, v – частота посылок импульсов от генератора имп./с (с^{-1}), a – производительность единичного импульса (г/имп.) (см. табл. 1).

Площадь низковольтного электрода (сита):

$$S_0 = \rho_{\text{полимер}} \theta d_3^{\text{кр}} / 1.95 \pi n a v \quad (15),$$

где $\rho_{\text{полимер}}$ – плотность полученного сополимера, θ – «скважность» сита (отношение S_0 к площади отверстий), $d_3^{\text{кр}}$ – эквивалентный диаметр частицы полимера, при котором вероятность ее прохода через отверстие с эквивалентным диаметром d_0 равняется 1 ($d_3^{\text{кр}} = 0.8 \cdot d_0$), поскольку S_0 – площадь полусферы, которая является дном разрядной камеры.

Диаметр аппарата равен:

$$D_{\text{ан}} = \sqrt{2S_0 / \pi} + 2\Delta r \quad (16),$$

где Δr – зазор между рабочей и разрядной камерами.

Объемную скорость движения частиц полимера можно принять равной скорости жидкого азота, т.к. их плотности близки, тогда общая объемная производительность:

$$V_0 = G_1 \cdot k_{\text{изм}}^{N_2^{\text{жид}}} / 1000 \cdot \rho_{N_2^{\text{жид}}} + G_1 / \rho_{\text{полимер}} \quad (17),$$

где G_1 – секундный массовый расход готового измельченного сополимера, кг/с; $k_{\text{изм}}^{N_2^{\text{жид}}}$ – расходный массовый коэффициент жидкого азота (определяется из теплового баланса), кг/т; $\rho_{N_2^{\text{жид}}}$ – плотность жидкого азота, кг/м³.

Объем рабочей камеры аппарата равен:

$$V_{\text{ап}} = V_0 \cdot \tau / n \quad (18),$$

где τ – время пребывания измельчаемого полимера в рабочей камере, с; n – коэффициент заполнения. На основе экспериментально полученных данных время пребывания обычно находится в районе 600с (10 мин).

Высота рабочей камеры аппарата равна:

$$H_{\text{ап}} = 4V_{\text{ап}} / \pi D_{\text{ап}}^2 \quad (19),$$

Одним из основных преимуществ электроимпульсного измельчения является то, что измельчаемый материал подвергается напряжению на разрыв, а не на сжатие, таким образом работа измельчения при электроимпульсном измельчении равна:

$$A_{\text{изм}} = \frac{3[\sigma_{\text{разр}}]^2}{2E} \delta_{\text{к}}^3 \left(\frac{\delta_{\text{н}}}{\delta_{\text{к}}} - 1 \right) = \frac{m_{\text{изм}}}{a} W \cdot \eta = \frac{m_{\text{изм}}}{a} \frac{C \cdot U^2 \cdot \eta}{2 \cdot \Delta F} \quad (20),$$

где $\sigma_{\text{разр}}$ – предельное напряжение сополимера на разрыв, Па; E – модуль упругости, Па; $\delta_{\text{к}}$ – конечный размер частиц, мм; $\delta_{\text{н}}$ – начальный размер частиц, мм; W – запасенная энергия в генераторе импульсных напряжений типа Аркадьева-Маркса, Дж; $\eta=60\%$ – к.п.д., экспериментально полученный для установок по-добного типа; C – суммарная емкость конденсаторов, Ф; U – напряжение импульса, В.

Тепловой баланс для удобства расчета можно разбить на 3 взаимосвязанные части:

1. Стадия подготовки, синтеза и фасовки полимеризата;
2. Стадия вызревания на складе;
3. Стадия измельчения полимера и розлива готовой присадки;

На первой стадии необходимо найти теплоту, отводимую рубашкой реакторов и промежуточных емкостей.

На второй стадии необходимо найти теплоту, которую уносит охлаждающий складское помещение воздух. Теплота, выделяется в результате полимеризации от степени превращения, достигаемой при фасовке полимеризата, до конечной степени превращения.

На третьей стадии искомая теплота – это теплота, поглощаемая в результате испарения жидкого азота – $Q_{N_2^{\text{исп}}}$

Уточненное значение расходного коэффициента для жидкого азота (приблизительное значение выбирается из табл.1):

$$k_{\text{дробл}}^{N_2^{\text{жид}}} = Q_{N_2^{\text{исп}}} / r_{N_2^{\text{исп}}} \cdot (100 - P_{\text{кон}}) / 100 \quad (21),$$

где $r_{N_2^{\text{исп}}}$ – удельная теплота испарения азота.

На основе проведенных исследований была предложена аппара-турно-технологическая схема процесса (рис. 22). Подробное описание схемы приведено в полном тексте диссертации.

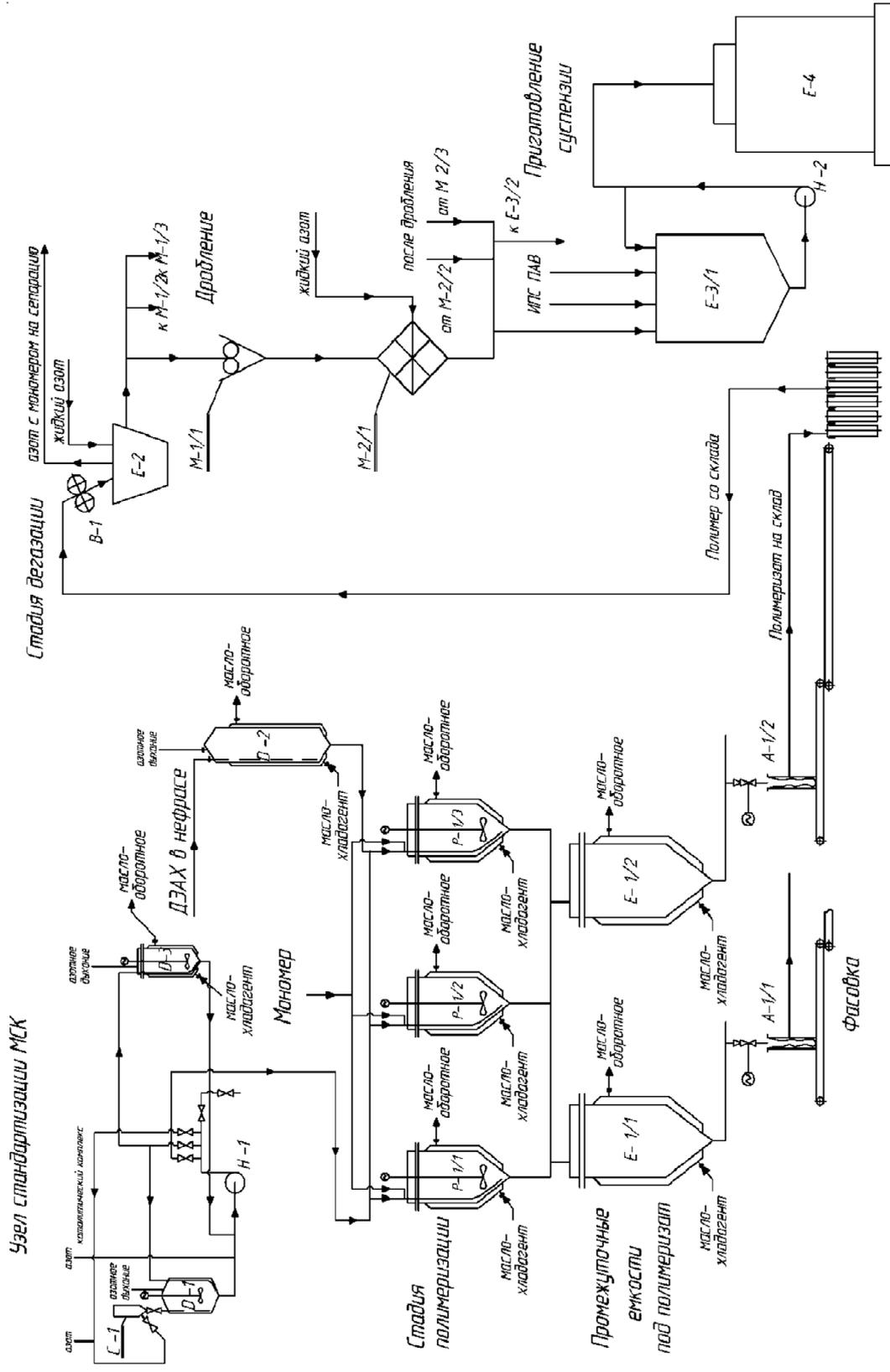


Рисунок 22 – Аппаратурно-технологическая схема производства антитурбулентной присадки суспензионного типа. С-1 – контейнер с катализатором (TiCl₃); D-1 – стандартизатор; D-2, D-3 – термостаты для сокатализатора (ДЭАХ) и катализатора; P-1/1-3 – реакторы сополимеризации; E-1/1-2 – промежуточные емкости; A-1/1-2 – фасовочные аппараты; B-1 – валки; E-2 емкость для дегазации; M-1/1-3 – дробилки предварительного измельчения; M-2/1-3 – электроимпульсные аппараты для тонкого измельчения; E-3/1-2 – емкости для приготовления суспензии; E-4 – складская емкость.

Основные выводы

1. Высокоэффективная антитурбулентная присадка может быть получена из сополимера 1-гексена с 1-деценом в соотношении 9:1, путем криогенного измельчения в электроимпульсных аппаратах. Рекомендованное количество присадки для дозирования в трубопровод составляет 8-16 г/тонну нефти.

2. Синтез сверхвысокомолекулярного сополимера 1-гексена с 1-деценом с конверсией 70-75% протекает в течение 8сут. при содержании катализатора (TiCl_3) $3,0 \cdot 10^{-3}$ - $3,5 \cdot 10^{-3}$ мас.% и соотношении катализатор:сокатализатор ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) от 1/50 до 1/55, при этом характеристическая вязкость полученного сополимера составляет $2,15 \text{ м}^3/\text{кг}$ в гептане.

3. Для измельчения сополимера 1-гексена с 1-деценом до эквивалентного диаметра частиц 0,8 мм. Аппарат криогенного электроимпульсного измельчения сополимера 1-гексена с 1-деценом должен обладать следующими характеристиками: средний градиент напряжения 8-10 кВ/мм, скорости нарастания напряжения не менее 450 кВ/мкс, энергия импульса 312,5 Дж, при этом измельчение возможно производить до эквивалентного диаметра полимерных частиц менее 0,8мм, энергоёмкость процесса составляет – 0,16 кВт·ч/кг, удельная производительность – 1,1 г/имп.

4. Предложенные методики расчета объема реакционной зоны и аппарата для криогенного электроимпульсного измельчения полимеров высших α -олефинов позволяют получить данные для конструктивных и тепловых расчетов данных аппаратов. Приращение среднерасходной объемной скорости может быть рассчитано исходя из характеристической вязкости полимерного образца, молекулярной массы полимеры, его концентрации в растворе и напряжения сдвига на стенке трубы, что позволяет масштабировать полученные лабораторные экспериментальные данные на реальные объекты.

5. Избыточная дозировка катализатора ($9,2 \cdot 10^{-3}$ мас.%) приводит к нагреву реакционной массы до температуры кипения 1-гексена в течение 40 мин, при проведении реакции в реакционном объеме до 1л. При нагреве реакционной массы с 23°C до 40°C происходит увеличение концентрации полуэффекта для образца в два раза. Содержание катализатора при этом равно $4,4 \cdot 10^{-3}$ мас.%.

6. При температуре 15°C динамическая вязкость увеличивается с 12 сП при 0,25% конверсии до 1080 сП при 3,0% конверсии, таким образом экстраполируя зависимость на 10% конверсию получаем, что динамическая вязкость составит ~100000 сП, это граничит с порогом текучести. Таким образом, необходимо разгрузить реактор полимеризации до достижения этого значения.

7. Разработанная конструкция аппарата электроимпульсного измельчения позволяет измельчить сополимер 1-гексена с 1-деценом при отсутствии механодеструкции не меньше, чем до эквивалентного диаметра частиц 800 мкм.

8. Увеличение содержания катализатора в 1,5 раза приводит к увеличению скорости конверсии в кинетической области в 3 раза и, как следствие, увеличивается температура с 40°C до 60°C , что приводит к вскипанию 1-гексена.

10. Методики расчета объема реакционной зоны и аппарата для криогенного электроимпульсного измельчения полимеров высших α -олефинов позволяют получить данные для конструктивных и тепловых расчетов реакторов сополимеризации и аппарата электроимпульсного измельчения.

11. Аппаратурно-технологическая схема процесса синтеза антитулбулентной присадки, включающая начало процесса сополимеризации в реакторе, фасовку сополимера и последующее криогенное электро-импульсное измельчение, позволяет вести полимеризацию до глубоких степеней превращения (до 85%), экономить компоненты каталитического комплекса, уменьшить долю регенерируемых мономеров.

12. Полученная путем криогенного электроимпульсного измельчения антитулбулентна присадка по качеству полимерного агента и скорости растворения соответствует уровню зарубежных аналогов. Полная заводская себестоимость полученной присадки составляет 98 руб./кг, при цене реализации – 220 руб./кг, соответственно капитальные затраты на строительство установки окупятся за 3 года.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК

1. Курец, В.И. Электроимпульсное разрушение глубоко охлажденных полимеров (высших α -олефинов) / В.И. Курец, Г.В. Несын, Г.П. Филатов, А.Ю. Юшков, **К.Б. Коновалов** // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314, № 4. – С. 103-106.

2. **Коновалов, К.Б.** Сравнение способов производства антитулбулентных присадок к нефти на основе лабораторных данных / К.Б. Коновалов, Г.В. Несын, В.Н. Манжай, Н.М. Полякова // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318, № 3. – С.131-135.

3. Несын, Г.В. Механизм действия, оценка эффективности и особенности получения полимерных антитулбулентных присадок для транспорта углеводородных жидкостей / Г.В. Несын, В.Н. Манжай, Ю.В. Сулейманова, В.С. Станкевич, **К.Б. Коновалов** // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2012. – Т. 54, № 1. – С. 65-72.

4. Станкевич В.С. Контроль и оценка эффективности полимерных антитулбулентных присадок / В.С. Станкевич, **К.Б. Коновалов**, С.В. Романенко // Контроль. Диагностика. – 2012. – № 13. – С. 161-163.

Патенты

5. Устройство для разрушения полимерных материалов: пат. на полезную модель 90731 Рос. Федерация, МПК⁸ В29В13/04 / Г.П. Филатов, **К.Б. Коновалов**, Г.В. Несын; заявитель и патентообладатель Томский политех. ун-т. – № 2009136887/22; заявл. 05.10.09; опубл. 20.01.10.

6 Способ получения антитулбулентной присадки суспензионного типа для нефти и нефтепродуктов: Патент 2463320 РФ МПК⁸ С08J3/205, F17D1/16, С08L23/18, С08K5/05, С08K5/098, С08F10/14, В29В17/00, С10L1/16 / **К.Б. Коновалов**, Н.М. Полякова, Г.В. Несын; заявитель и патентообладатель Томский политех. ун-т. – Заявл. 27.07.11; Опубл. 10.10.12.

Статьи и тезисы докладов

7. **Коновалов, К.Б.** Получение быстрорастворимой формы эластомеров с высокой молекулярной массой / К.Б. Коновалов // Химия и химическая технология в XXI в. : Тезисы VIII Всерос. научно-практ. конф. студентов и аспирантов (14-15 мая 2007). – Томск : Изд. Том. Политех. ун-та ПУ, 2007. – С. 131.

8. Несын, Г.В. Экспресс-метод оценки эффективности агентов снижения гидродинамического сопротивления жидкостей / Г.В. Несын, **К.Б. Коновалов**, Н.М. Полякова // Материалы науч.-практ. конф. «Инновации РАН-2010» (1-4 июня 2010). – Казань, 2010. – С.37-39.

9. **Коновалов, К.Б.** Экспресс-контроль качества антитурбулентных присадок / **К.Б. Коновалов**, Г.В. Несын, Н.М. Полякова // Материалы XXV симпозиума по реологии (5-10 сентября 2010). – Осташков, 2010. – С. 135-137.

10. **Коновалов, К.Б.** Экспресс-контроль качества процесса полимеризации на ранних стадиях / **К.Б. Коновалов**, Н.М. Полякова // Материалы I Междунар. Росс.-Казахстан. конф. по химии и хим.технологии (26-29 апреля 2011). – Томск, 2011. – С. 687-688.

11. **Коновалов, К.Б.** Разработка технологии и оценка эффективности производства антитурбулентной присадки суспензионного типа / **К.Б. Коновалов**, Г.В. Несын, Н.М. Полякова, В.С. Станкевич // Вестник науки Сибири. – 2011. – № 1. – С. 104-111.

12. Станкевич, В.С. Прогнозирование величины эффекта снижения турбулентного сопротивления потока жидкости в магистральном трубопроводе / В.С. Станкевич, **К.Б. Коновалов**, Н.М. Полякова // Материалы XXVI симпозиума по реологии (10-15 сентября 2012 г.). – Тверь, 2012. – С. 158-159.

13. Станкевич, В.С. Методика оценки эффективности полимерных антитурбулентных присадок / В.С. Станкевич, **К.Б. Коновалов** // «Современные техника и технологии» (СТТ-2012). Секция 9 : Контроль и управление качеством. : XVIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных – Томск, 2012. – С. 129-130.

Подписано в печать 19.03.2013 г.
Формат А4/2. Ризография
Печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 09/03-13
Отпечатано в ООО «Позитив-НБ»
634050 г. Томск, пр. Ленина 34а