

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

**KŐOLAJOK HARMADLAGOS KITERMELÉSÉBEN
FELHASZNÁLHATÓ NÖVÉNYOLAJ ALAPÚ NEMIONOS
TENZIDEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA**

**Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok és
Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében.**

KÉSZÍTETTE:

NAGY ROLAND

OKLEVELES VEGYÉSZMÉRNÖK

OKLEVELES KUTATÓ-FEJLESZTŐ SZAKMÉRNÖK

TÉMAVEZETŐ:

DR. BARTHA LÁSZLÓ

PROFESSOR EMERITUS

PANNON EGYETEM

MÉRNÖKI KAR

VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS FOLYAMATMÉRNÖKI INTÉZET

MOL - ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTECHNOLÓGIAI INTÉZETI TANSZÉK

VESZPRÉM

2015

**KŐOLAJOK HARMADLAGOS KITERMELÉSÉBEN FELHASZNÁLHATÓ
NÖVÉNYOLAJ ALAPÚ NEMIONOS TENZIDEK
ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:

Nagy Roland

Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok és Anyagtudományok
Doktori Iskola iskolája keretében

Témavezető: Dr. Bartha László, professor emeritus

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

A jelölt a doktori szigorlaton%-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve:) igen /nem

.....
(aláírás)

***Bíráló neve:) igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém,

.....

a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDHT elnöke

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

„... nagy és sokat ígérő kapu nyílt ott előttem, de az ellenfél is sok” (1Korinthus 16:9)

A kutatómunka megoszthatja az emberek véleményét, így nemcsak támogatók, hanem ellenlábasok is jelen voltak/vannak munkám során. Mégis, szeretnék köszönetet mondani azoknak, akik folyamatos érdeklődésükkel, biztatásukkal segítettek felvállalni a kihívásokat és átlendülni a holtponatokon.

Ezúton is szeretném kifejezni köszönetemet témavezetőmnek, dr. Bartha László egyetemi tanár, professor emeritus úrnak, aki az elmúlt években hasznos szakmai útmutatásaival, építő jellegű kritikáival, bizalmával és nem utolsósorban türelmével rengeteg segítséget nyújtott a kutatómunka és a dolgozat elkészítése során. Hálás vagyok dr. Miskolczi Norbertnek, aki hosszú évekkel ezelőtt elindított a kutató munka rögös, de érdekes és sok kihívást tartogató útján. Hálás vagyok dr. Varga Csillának, aki a kutató munkámhoz szükséges feltételek biztosításához jelentősen hozzájárult.

Köszönet illeti az Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszéken oktató és dolgozó kollégáimat, közülük dr. Deák Gyulát, Martona Zsuzsát, dr. Angyal András, Lepsényi Istvánt, Lukácsiné Németh Ilonát és Winkler Györgyöt emelném ki, akik javaslataikkal és munkájukkal kiemelten hozzájárultak a kísérletek elvégzéséhez és a dolgozat megírásához.

Köszönet illeti a Műszaki Kémiai Kutató Intézetben dolgozó kollégákat, közülük dr. Tóth Juditot és Dudás Józsefet emelném ki, akik javaslataikkal és munkájukkal kiemelten hozzájárultak a kísérletek elvégzéséhez és a dolgozat megírásához.

Köszönöm a Tanszék jelenlegi és volt graduális és posztgraduális hallgatóinak, kiemelten Elekes Andreának, Kothencz Rékának és Sallai Rubinának, akik meghatározó segítséget nyújtottak dolgozatom elkészítéséhez.

Kiemelten köszönettel tartozom a MOL Nyrt. Termelés Technológia csoportjának, aki bizalmuk jeleként munkatársuk lehetek. Külön köszönöm Ördög Tibornak felém kifejezett bizalmát és mellém állását. Köszönöm dr. Puskás Sándornak az általa vezetett

kutatási témában való részvétel lehetőségét és az ehhez fűződő támogatását is. És végül, de egyáltalán nem utolsósorban hálás szívvel köszönöm Vágó Árpád segítségét, aki messzemenően támogatta PhD munkámat és hatalmas ipari tapasztalatával segítette fejlődésemet.

Köszönettel tartozom a MOL-LUB Kft. munkatársainak, Nagy Gábornak és Aguilárné Vas Erzsébetnek, akik a tenzidekhez fűződő elemzéseket végeztek és hasznos szakmai tanácsokkal is elláttak.

Szeretném megköszönni Családomnak, hogy az elmúlt években is mindig mellettem álltak és mindenben támogattak.

*Ama nemes harcot megharcoltam, futásomat elvégeztem, a hitet megtartottam, végül eltétem nekem az igazság koronája, amelyet megad nekem az Úr, az igaz bíró azon a napon; de nemcsak nekem, hanem mindazoknak is, akik várva várják az ő megjelenését.
(2 Tim 4:7-9)*

Soli deo gloria!

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS.....	1
2. IRODALMI HÁTTÉR	3
2.1. A tenzidek alkalmazásának szerepe és módja a kőolajtermelésben.....	3
2.1.1. Kőolaj kitermelési eljárások	4
2.1.2. A tenzidek felhasználásán alapuló kémiai EOR módszerek.....	7
2.2. Kémiai harmadlagos kőolajkitermelésre alkalmazható tenzidek.....	20
2.2.1. A kőolajok polimeres-tenzides kitermeléséhez felhasznált tenzidek tulajdonságai és szerkezeti jellemzői.....	20
2.2.2. Növényolaj alapú nemionos tenzidek előállítása.....	26
2.3. Tenzidek vizsgálatára alkalmas vizsgálati módszerek.....	31
2.3.1. Hatásvizsgálati módszerek.....	32
2.4. Szakirodalmi adatok értékelése.....	36
3. MÓDSZERFEJLESZTÉSEK EREDMÉNYEI.....	38
3.1 Nemionos tenzidek összetételének vizsgálata gélkromatográfias módszerrel.	39
3.2 Vízben való oldhatóság meghatározása	41
3.3 HLB és ROM érték meghatározása.....	45
3.4 Olajkimosó hatás vékonyréteg kromatográfias meghatározása	47
3.5 Reológiai tulajdonságok vizsgálata.....	48
3.6 Részecskeméret és méreteloszlás vizsgálata.....	50

4. TENZIDEK ÉS KOMPOZÍCIÓIK ELŐÁLLÍTÁSÁNAK ÉS VIZSGÁLATÁNAK EREDMÉNYEI	52
4.1 Repezsírsav-dietanolamin reakciótermék összetételének vizsgálata	53
4.2 Fizikai kémiai jellemzők meghatározása	57
4.3 Speciális kőolajipari vizsgálatok.....	60
4.4 A tenzidkompozíciók jellemzői	61
4.4.1 Speciális kőolajipari vizsgálatok	61
4.4.2 A polimer-tenzid kölcsönhatás vizsgálata	67
4.5 Polimer-tenzid kompozícióik előszelekciójának komplex hatásvizsgálati módszere	73
4.5.1 Tenzidek jellemzése összesített értéksszámmal	78
5. ÖSSZEFOGLALÁS	82
6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	85
7. NEW SCIENTIFIC RESULTS	88
A kutatási eredmények ipari hasznosítása.....	91
FELHASZNÁLT IRODALOM.....	92
MELLÉKLET.....	105
M1. Mérőműszerek.....	105
M2. Összetétel-vizsgálati eredmények	111
M3. Vállalati laboratóriumban alkalmazott mérések.....	133
M4. Oldhatósági vizsgálatok	134
M5. Megbízhatósági vizsgálatok eredményei	136
M6. Részecskeméret analízis eredményei	139

**KŐOLAJOK HARMADLAGOS KITERMELÉSÉBEN FELHASZNÁLHATÓ
NÖVÉNYOLAJ ALAPÚ NEMIONOS TENZIDEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS
VIZSGÁLATA**

NAGY ROLAND

MOL - ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTÉCHNOLÓGIAI INTÉZETI TANSZÉK

KIVONAT

A szerző kémiai harmadlagos kőolajkitermelés során felhasználható növényolaj alapú nemionos tenzidek felhasználásával készült tenzidkompozíciókat állított elő. A tenzidkompozíciók jellemzésére alkalmas módszerek fejlesztése során hatásvizsgálati módszereket dolgozott ki vagy fejlesztett tovább.

A kísérleti tenzidkompozíciók egyik alkotójának, a nemionos tenzid összetételének meghatározására nagynyomású gélkromatográfias módszert dolgozott ki. A kísérleti nemionos tenzidek HLB számának meghatározására alkalmas módszert továbbfejlesztette.

Tanulmányozta a harmadlagos kőolajkitermelés során alkalmazandó folyásmódosító polimer és a kiválasztott tenzidkompozíció között kialakuló kölcsönhatást. E jelenség kimutatására reológiai tulajdonságokat határozott meg és részecskeméret eloszlást mért.

A kísérleti munka során az új szelektív módszerekkel elvégzett vizsgálatok eredményét tanulmányozta és az egyes tulajdonságok közötti kapcsolatot derítette fel. A tenzidkompozíciókra komplex értékelő módszert dolgozott ki.

Kulcsszavak: kémiai harmadlagos kőolajkitermelés, nemionos tenzid, tenzidkompozíció, módszerfejlesztés, kölcsönhatás

SYNTHESES AND INVESTIGATION OF NONIONIC SURFACTANTS BASED ON VEGETABLE OIL FOR ENHANCED OIL RECOVERY

ROLAND NAGY

**UNIVERSITY OF PANNONIA
DEPARTMENT OF MOL - HYDROCARBON AND COAL PROCESSING**

ABSTRACT

Surfactants mixtures of nonionic surfactants based on vegetable oil for chemical enhanced oil recovery have been synthesized. In the development of methods for characterization of surfactant mixtures new screening tests have been developed.

The composition of the the nonionic component of experimental surfactant mixtures was determined by gel permeation chromatography method. New method for the determination of HLB value of the experimental non-ionic surfactants was also developed.

The interaction between the flow-modifier type polymer and surfactant mixtures was studied. Rheological properties and size distribution for demonstrating the effect of additive interactions were determined.

In the experimental work the results obtained by the new screening methods were studied. The relationship between the surface active properties was find out. Complex screening test for CEOR surfactant mixtures was prepared.

Keywords: chemical enhanced oil recovery (CEOR), non-ionic surfactant, surfactant mixtures, method development, interaction

**HERSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON NICHTIONISCHEN
TENSIDEN MIT PFLANZENÖL-BASIS FÜR TERTIÄRE
ERDÖLAUSFÖRDERUNG**

ROLAND NAGY

PANNONISCHE UNIVERSITÄT VESZPRÉM

LEHRSTUHL FÜR MOL-MINERALÖL- UND KOHLENVERARBEITUNG

AUSZUG

Der Autor hat nichtionische Tenside mit Pflanzenöl für tertiäre Erdölausförderung hergestellt. Er hat manche Methode für Charakterisierung von Tensidkompositionen entwickelt und weiter entwickelt. Er hat eine gelchromatographische Methode für die Bestimmung der Zusammensetzung aus den Tensidkompositionen ausgearbeitet. Er hat eine Methode für Bestimmung der HLB Werte der nichtionischen Tenside entwickelt.

Der Autor hat die Wechselwirkung unter flussmodifizierenden Polimern und Tensidkompositionen studiert. Er hat reologische Eigenschaften zum Nachweis dieser Erscheinung bestimmt und Verteilung der Partikelgröße gemessen.

Die Ergebnisse mit neuer Selektionsmethode wurden in den Experimentarbeiten untersucht. Er hat das Verhältnis unter einzelnen Eigenschaften aufgeklärt. Er hat eine komplexe Bewertungsmethode für die Tensidkompositionen ausgearbeitet.

Schlüsselwörter: chemische tertiäre Erdölausförderung, nichtionische Tenside, Tensidkomposition, Methodenentwicklung, Wechselwirkung