**Аңдатпа**

**философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация**

**6D073900 – Мұнай химиясы мамандығы**

**Шахворостов Алексей Валерьевич**

«Парафинді тұндырудың баяулату және мұнайдың аққыштық жоғалту температурасының төмендетуге арналған гидрофобты-модификацияланған полимерлі қоспалар»

**Жұмыстың жалпы сипаттамасы**. Диссертациялық жұмыс – мұнай резервуарларында парафинді процестерінің алдын-алу және мұнай кеніштері мен магистралдық құбырлар арқылы тасымалданатын Қазақстанның жоғары тұтқырлы және жоғары парафинді мұнайларының аққыштық температурасын төмендету үшін қолданылатын гидрофобты-модификацияланған көпфункционалды полимерлердің синтезін жүргізуге бағытталған.

Зерттеудің өзектілігіне қасиеті жақын және алыс шетелдерден тасымалданатын депрессанттық қоспалардан кем емес, отандық реагенттерді әзірлеу болып табылады.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы. Құрамы ұзын тізбекті көмірсутек (C12-C18) «құйрықтарынан» және Михаэль реакциясы бойынша алынған гидрофильді цвиттерионды «бастарынан» тұратын гидрофобты-модификацияланған мономерлер мен полимерлер әлемдік тәжірибеде алғаш рет синтезделді.

1 тонна мұнайға 200-1000 г мөлшерде полимерлік қоспаны қосқан жағдайда термиялық өңделген және шикі мұнаймен салыстырғанда мұнайдың тұтқырлығы мен парафин қабатының түзілуі 80-99%-ға дейін азайып, мұнай аққыштығының температурасы 15-30°C дейін төмендейді. Сонымен қатар, гидрофобты-модификацияланған полимерлер мұнай алуды арттыруда реактивтер ретінде пайдаланылады. Полимерлік қоспалардың негізгі тұтынушысы «ҚазТрансОйл» акционерлік қоғамы болып табылатындықтан, аталмыш ұйымның ғылыми-техникалық орталығында бірлесе отырып, ішкі әдістеме бойынша сынақтар өткізілді.

Жұмыс - Қазақстан Республикасы Білім министрлігінің «Парафинді шөгінділерді баяулату және мұнайдың аққыштық жоғалу температурасын төмендетуге арналған гидрофобты-модификацияланған полимерлі қоспалар технологиясын жасау» атты 102 «Ғылыми зерттеулерді гранттық қаржыландыру» кіші бағдарламасы аясында «Табиғи ресурстарды рационалды пайдалану, шикізат пен өнімді қайта өңдеу» басымдылық бағыты бойынша ғылыми **жобасы негізінде жүзеге асырылды**, мемлекеттік тіркеу нөмірі: 0115РК01023.

**Жұмыстың өзектілігі.** Мұнайды өндіру, дайындау, тасымалдау және өңдеу үшін Қазақстан жақын және алыс шетелдерден химиялық заттарды (полимерлер, беттік белсенді заттар, коррозия ингибиторлары, қоспалар) және катализаторларды импорттау үшін қомақты қаржы жұмсай отырып, технологиялық тәуелділікке тап болады. Осыған байланысты Қазақстан Республикасының мұнай өнеркәсібі саласында шетелдік әріптестермен бәсекеге түсе алатын отандық реагенттерді әзірлеу кезек күттірмейтін міндет болып табылады. Мұнай тасымалдау барысында төмен температура жағдайында жоғары молекулалық, атап айтқанда негізінен парафинді көмірсутектер бөлініп, тұнбаға тұнбаға түседі де, олар мұнай құрылғыларының әр жерлеріне, құбырларға немесе резервуарларға жинақталады. Бүгінгі таңда мұнайдың табиғи құрамына байланысты жоғары парафинді мұнайды кен орнынан магистралдық құбырға дейін тасымалдау міселесі өзекті болып отыр.

Магистралдық мұнай құбырындағы әр түрлі кен орындарынан жинақталған мұнай құрамы өзгеріске ұшырайды. Айта кететін мәселе, әр түрлі кен орындарының шикі мұнайы құрамы жағынан ерекшеленіп, оның құрамында құрылымы мен концентрациясы бір-бірінен өзгешелеу болып келетін парафиндер болады. Парафиннің жинақталуына байланысты мәселе мұнай тасымалдау барысында құбыр диаметрінің біртіндеп кішіреюіне, мұнайды тасымалдауға қажетті қысымның артуына және кристаллиттердің түзілуіне байланысты мұнай аққыштығының төмендетуіне (тұтқырлықтың артуы) негізделеді.

Тез қататын мұнайды тасымалдаудың әр түрлі әдістері белгілі. Ең көп таралғаны және сенімдісі - «ыстық айдау» әдісі болып табылады. Алайда жол бойына жылыту барысында қолданылатын пештер қоршаған ортаға зиянды заттарды бөлетін негізгі көзге айналады. Сондай-ақ, төтенше жағдайлар туындау қаупі экологиялық және техникалық проблемаларға әкелуі мүмкін.

Соңғы уақытта, тұтқырлығы жоғары мұнайды тасымалдау үшін мұнайды суытқанда парафиндердің кристалдану үрдісіне қатыса отырып, олардың біріңғай кристалдық құрылым түзуіне кедергі жасайтын депрессорлық қоспалар қолданыла бастады. Бұл мұнайдың реологиялық қасиеттерінің жақсаруына әкеледі, атап айтқанда, қату температурасын, тиімді тұтқырлықты төмендетіп, үйкеліс салдарынан қысымның шығындануын азайтады.

Болашағы зор бағыттардың бірі - қазақстандық ғалымдар әзірлеген және жоғары температурада қататын Малайзия мұнайын тасымалдауға қолданыс тапқан, гидрофобты-модификацияланған полибетаин құрылымдары парафинді тұндыру ингибиторларын синтездеу болып табылады. Отандық әзірлемелерді қолдана отырып, мұнайдың қату температурасын 12°C (шикі мұнай қоспасының бастапқы қату температурасы 57°C) және тұтқырлықты шамамен екі есеге төмендету мүмкіншілігі жүзеге асты. Бұл нәтижелер жоғары тұтқыр және тез уақытта қататын мұнайдың реологиялық сипаттамаларын реттеу тұрғысынан қазақстандық даму перспективаларын көрсетеді.

Бұл жұмыс осы зерттеулердің жалғасы болып табылады және гидрофобтық ұзындығы әр түрлі (С12-С18) болатын гидрофобты-модификацияланған полибетаиндер синтезін әзірлеуге, қоспалардың мұнайдың термиялық сипаттамаларына әсерін және құбырда асфальт-шайырлы парафинді шөгінділердің пайда болуын тежеу қабілетін зерттеуге бағытталған.

Жоғарыда айтылғандарды ескере отырып, құбыр арқылы тасымалдауда қолданылатын химиялық технологиялар мен реактивтер, атап айтқанда депрессорлық қоспалар, оларды әзірлеу, өндіру және пайдалану бүгінгі таңдағы маңызды және өзекті міндет болып табылады.

**Зерттеу мақсаты.** Цистерналарда сақталатын және мұнай кеніштері мен магистралдық құбырлар арқылы тасымалданатын Қазақстанның жоғары тұтқырлы және жоғары парафинді мұнайларының аққыштығын жоғалту температурасын төмендетуге қажетті гидрофобты түрлендірілген мономерлер мен полимерлерді синтездеу және оны зерттеу.

**Негізгі ғылыми міндеттер:**

1) гидрофобты-түрлендірілген мономерлер мен полимерлер синтезі,

2) гидрофобты-түрлендірілген полимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу,

3) полимерлік материалдардың құрылымын анықтау,

4) мұнайдың физика-химиялық және реологиялық қасиеттерін зерттеу,

5) полимерлік қоспалардың тиімділігін бағалау үшін модельдік резервуар мен мұнай құбырын құру,

6) үлгілік резервуарда және үлгілік мұнай құбырындағы полимерлік қоспалардың депрессор және парафин ингибиторы ретінде пайдалану тиімділігін зерттеу.

**Зерттеу нысаны** Маңғыстау мен Бозащы-Маңғышлақ шикі мұнайын қолдана отырып, парафинді тұндыру үрдісін болдырмауға және жоғары тұтқырлық пен жоғары парафинді мұнайдың аққыштығын жоғалту температурасын төмендетуге және тұтқырлыққа қатысты аққыштықты төмендетуге қабілетті алкиламинокротонаттарға және қанықпаған карбон қышқылдарына негізделген гидрофобты түрлендірілген мономерлер және полимерлер депрессорлық қоспалар қолдану, модельдік резервуарда және құбырда асфальт-шайырлы парафинді шөгінділердін ингибирлендіру.

**Зерттеу нысандары:**

1) Михаэль механизмі бойынша ацетосірке эфирі және ұзын тізбекті алкиламиндер негізінде алкиламинокротонаттардың түзілу реакциясы.

2) Акрил қышқылының қатысуымен алкиламинокротонаттардың радикалды полимерленуі.

3) Алынған полимерлердің физика-химиялық қасиеттері мен сипаттамалары.

4) Қоспаның зерттелетін мұнай температурасына, тұтқырлығына және реологиялық қасиеттеріне әсері.

5) Температураның өзгеруі жағдайында және депрессорлық қоспалар қатысында мұнай парафиндерінің кристалдану үрдістері.

6) Полимерлі қоспалардың депрессорлық қасиеттері, модельдік резервуар мен мұнай құбыры жағдайында парафинді шөгінділердің пайда болуы.

**Жұмыстың ғылыми жаңалығы.** Ацетосірке эфирге негізделген алкиламинокротонаттар және ұзын тізбекті алкиламиндер (C12 - C18) алынды. 13С және 1Н NMR, ИҚ-Фурье, ГХ-масс-спектроскопия көмегімен алкиламинокротонаттар мен акрил қышқылына негізделген гидрофобты-модификацияланған мономерлер мен полимерлердің құрылымы анықталды.

Қатты күйдегі, сулы және органикалық еріткіштердегі полимерлердің жылу, гидродинамикалық және конформациялық сипаттамалары анықталды. Суда және органикалық еріткіштерде изоэлектрлік нүктелер, орташа гидродинамикалық өлшемдер және макромолекулалардың дзета потенциалдары анықталды. Су ерітіндісінде гидрофобты-модификацияланған полебетейндер ұзын алифатты «құйрықтардың» гидрофобты өзара әрекеттесуімен тұрақтанатын мицеллярлық құрылымды құрайтындығы анықталды. Органикалық еріткіште - DMSO ішінде бетаин топтарының ішкі немесе интериондық әрекеттесуімен тұрақтанатын, кері мицеллалардың пайда болатындығы көрсетілді.

Полимердің тиімділігін тексеру үшін модельдік резервуар мен мұнай құбыры жасалды. Маңғышлақ кен орны мен Бозащы-Маңғышлақ мұнай қоспаларының физика-химиялық және реологиялық қасиеттері зерттелген. Шикі мұнайдың аққыштығының төмендеу температурасы, оның құрамы, парафиннің таралуы және қышқыл саны анықталды.

Полимерлі қоспалардың зерттелген мұнайдың тұтқырлығы мен реологиялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Оптикалық микроскопия әдісін қолдана отырып, мұнайлардағы парафиндердің кристалдануын зерттеуге және мұнайдың аққыштығына әсер ететін температураның сыни параметрлерін анықталды. Гидрофобты-модификацияланған полимерлердің тиімді үйлесімі анықталды (200 – 1000 ppm), бұл Маңғыстау мұнайының аққыштығын жоғалту температурасының 24°С дейін және Бұзашы-Маңғышлақ мұнай қоспаларының -39°С дейін максималды төмендеуіне әкеледі. Полимерлі депрессанттар парафин кристалдарының бетін өзгерту және тиімді тұтқырлықты төмендету арқылы мұнайдың реологиялық көрсеткіштерін жақсартады.

KPO үлгісіндегі полимерлік депрессанттардың оңтайлы концентрациясы 500 ppm болып табылады және сынақ нәтижелері модельдік резервуарда және мұнай қоймасында -60°C температурада асфальт-шайырлы парафинді шөгінділердің мөлшерін азайтуға мүмкіндік береді, сонымен қатар KPO сериясының полимерлік қоспалары тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақта енгізілді. «ҚазТрансОйл» АҚ ғылыми-техникалық орталығы үшін полимерлік қоспаларды қолдану дайындалды.

**Қорғауға ұсынылатын ережелер:**

- алкиламинокротонаттар негізінде гидрофобты-модификацияланған мономерлер мен полимерлер алу әдістемесі;

- гидрофобты-модификацияланған мономерлер мен полимерлердің физика-химиялық қасиеттері;

- полимерлік қоспаның мұнайдың физика-химиялық қасиеттеріне әсері (аққыштық температурасы, тұтқырлық, реологиялық зерттеулер),

- полимерлік қоспалардың қатысуымен модельдік резервуарда және мұнай құбырында полимерлік қоспаларды сынау,

- парафиннің түзілуіне байланысты ингибиторлық тиімділікті анықтау

**Жұмыстың ғылыми маңызы.** Гидрофобты-модификацияланған мономерлерді дайындау және алынған мономерлерді қанықпаған қышқылдармен бірге радикалды полимерлеу әдістемелері әзірленді. Маңғышлақ және Бозащы-Маңғышлақ мұнай қоспаларына депрессанттың қатысуымен аққыштықты жоғалту температурасын төмендету, сыналған мұнайлардың тұтқырлығы мен реологиялық қасиеттерінің өзгеруі және модельдік құбырларда асфальт-шайырлы парафинді шөгінділердің түзілуінің ингибиторлық қабілеті анықталды. Гидрофобты-модификацияланған мономерлерді дайындау әдісі және алынған мономерлерді қанықпаған қышқылдармен бірге радикалды полимерлеу әдісі әзірленді. Маңғышлақ және Бозащы-Маңғышлақ мұнай қоспаларына қатысты депрессанттың қатысуымен аққыштықты жоғалту температурасын төмендетудің, сыналған мұнайдың тұтқырлығы мен реологиялық қасиеттерінің өзгеруі және модельдік құбырларда асфальт-смол парафинді шөгінділердің түзілуінің ингибиторлық қабілеті анықталды.

**Практикалық маңыздылығы** әлемдік дәрежеде бәсекеге қабілетті отандық өнімдер мен технологияларды дамыту болып табылады. Зерттеу нәтижелері «жоғары парафинді және тұтқырлығы жоғары мұнай мен мұнай қоспаларын алу және тасымалдау полимерлері» жаңа ғылыми бағыттың дамуына мүмкіншілік жасады.

**Зерттеу әдісі.** Жалпы зерттеу әдістемесі синтетикалық, зерттеу және практикалық бөлімді қамтиды. Полимерлеу, гравиметрия, потенциометриялық титрлеу, ЯМР, газ хроматографиясы және инфрақызыл спектроскопиясы, газ хроматография, тарату электронды микроскопиясы, оптикалық микроскопия, дифференциалды сканерлеу калориметриясы, рентген-флуоресценттік талдау, вискометрия, реология әдістері қолданылды.

**Жұмыстың сыналуы.** Жұмыстың нәтижелері төменде көрсетілген халықаралық конференцияларға ұсынылды және талқыланды:

‒ Жетінші Бүкілресейлік ғылыми-тәжірибелік конференция «Мұнай мен газды өндіру, дайындау, тасымалдау», Томск, Ресей, 19-23 қыркүйек, 2016 ж.

‒ 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials” (MAM-17), Sochi, Russia June 6-10, 2017,

‒ Полимер-2017 VII Бүкілресейлік Каргин конференциясы, Мәскеу, Ресей, 2017 жыл 13-17 маусым,

‒ VII International Workshop «Specialty polymers for environment protection, oil industry, bio-, nanotechnology and medicine», Almaty, Kazakhstan, September 7-9, 2017,

‒ 12th International Symposium on Polyelectrolytes, ISP, Wageningen, Netherlands, August 27-31, 2018

**Жарияланымдар.** Докторантурада оқу барысында бірлесіп жарияланған жұмыстар: 4 - Scopus және Web of Science мәліметтер базасына енгізілген журналдарда, 1 - Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті және Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі ұсынған журналдарда, 5- Халықаралық және Республикалық конференция материалдарында, 1 - ұжымдық монография, 1 - патент.

**Диссертацияның қысқаша мазмұны.**

**Кіріспеде** диссертацияның өзектілігі және оның негізгі ережелері келтірілген.

**Диссертацияның бірінші тарауында** мұнай мен мұнай өнімдерінің аққыштықты жоғалту температурасын төмендету саласындағы технологиялық және ғылыми жетістіктердің қазіргі жағдайы талданды. Парафинді кристалдар мен асфальт-шайыр парафинді шөгінділердің себептері мен заңдылықтары анықталған. Мұнайдың топтық құрамы мен парафинді тұндыру және асфальт-шайыр парафинді шөгінділердің тұндыру процестерінің арасындағы байланыс орнатылды. Полимерлік депрессорлық қоспалардың негізгі түрлері келтірілді.

**Екінші тарауда** диссертацияда пайдаланылған бастапқы материалдар мен негізгі әдістемелік мәліметтер туралы ақпарат берілген. Сондай-ақ, гидрофобты-модификацияланған мономерлер мен полимерлерді алу әдісі және олардың синтезделу шарттары сипатталған**.**

**Үшінші тарау** алынған гидрофобты-модификацияланған мономерлер мен полимерлердің физика-химиялық қасиеттеріне арналған. Алынған полимерлік материалдарды депрессорлық қоспа ретіндегі зертханалық зерттеулер нәтижелері келтірілген. Алынған депрессорлық қоспалардың қатысуымен Маңғышлақ мұнайының және Бозащы-Маңғышлақ қоспаларының (67-33%) аққыштық жоғалту температурасын өлшеу нәтижелері келтірілген**.**

Мұнай қоспаларының реологиялық қасиеттеріне әсері көрсетілген. «Салқын өзекті» орнатуында парафинді тұндыруды тежеу тиімділігі көрсетілген. Модельдік мұнай құбырында парафинді шөгінділердің пайда болуына байланысты полимерлік қоспалардың тиімділігін тексеру нәтижелері келтірілген. «ҚазТрансОйл» АҚ ғылыми-техникалық орталығымен бірге KPO сериялы қоспалар туралы сынақ мәліметтері ұсынылды.

**Қорытындыда** диссертацияның негізгі нәтижелері мен қорытындылары келтірілген.