

ТҮЙІН

философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін диссертациялар
6D072100 – "Органикалық заттардың химиялық технологиясы" мамандығы

Бекбасов Тимур Мұратұлы

"Мұнайдың реологиялық қасиеттерін реттеу үшін полимерлі реагенттерді әзірлеу"

Мәселенің өзектілігі. Көмірсутекті шикізатты жаһандық ауқымда тұтынудың жыл сайынғы ұлғаюы оны тасымалдау көлемінің ұлғаюына әкеледі. Шикізатты өңдеу нысандарына дейін жеткізу мәселелері тасымалдаушылар алдында бұрынғыдан да өткір тұр. Тасымалданатын қоспалардағы ауыр мұнай үлесінің артуы суық мезгілде магистральдық құбырлар арқылы айдау проблемаларына әкеледі.

Тасымалданатын мұнайдың басым бөлігі құрамында парафиндердің едәуір үлесі бар Қазақстанда бұл мәселе аса өткір болып отыр, бұл жоғары қату температурасына және температураның төмендеуімен реологиялық қасиеттердің нашарлауына алып келеді.

Бұл мәселені шешудің бірнеше тәсілдері бар. Қазіргі уақытта Қазақстанда мұнайдың реологиялық қасиеттерін бақылау мен реттеудің екі негізгі әдісі кең таралған: термиялық және химиялық. Термиялық әдіс тасымалдаудың тұрақты температурасын және мұнайдың реологиялық параметрлерін сақтау үшін мұнайды айдау кезінде құбыр учаскелерін үнемі жылытуды қамтиды. Алайда, бұл әдіс өте энергияны көп қажет етеді, мұнай жолында жылыту станциялары түрінде күрделі шығындарды және, тиісінше, осы қондырғыларға техникалық қызмет көрсетуді қажет етеді. Аққыштықты бақылаудың химиялық әдісі айдалатын мұнайды әртүрлі сипаттағы арнайы функционалды заттардың қоспаларымен, депрессорлық қоспалар деп аталатын, төмен температуралы жұмыс режимінде мұнайдың реологиялық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік беретін өңдеуді қамтиды. Қазіргі уақытта Қазақстанда өнеркәсіптік өндірілетін депрессорлық қоспалар этилен-винилацетат сополимер (ЭВА) негізінде кең таралған. Алайда, бұл қоспалар әрдайым қажетті тиімділікті көрсете бермейді, бұл олардың мұнайдағы концентрациясы төмендеген кезде азаяды, сонымен қатар өңделген мұнайдың шығу тегі мен сипаттамаларына байланысты болуы мүмкін. Бұл жағдай қол жетімді депрессорлық қоспалардың ассортиментін кеңейтуге, сондай-ақ химиялық модификация арқылы олардың тиімділігін арттыруға бағытталған зерттеулердің өзектілігін анықтайды.

Диссертациялық зерттеудің мақсаты этилен-винилацетат сополимерлерінің негізінде әртүрлі сипаттағы гидрофобты мономерлермен радиациялық-инициацияланған егу сополимеризациясы жолымен жаңа тиімділігі жоғары депрессорлық телімдерді әзірлеу болып табылады.

Зерттеу міндеттері:

- Құмкөл кен орындары тобынан мұнайдың реологиялық қасиеттеріне температураның әсерін жүйелі зерттеу, сондай-ақ ағымдағы "Рандеп-5102" коммерциялық депрессорлық қоспасының тиімділігін бағалау;

-этилен-винилацетаттың сополимерлеріне әртүрлі сипаттағы гидрофобты мономерлерді (бутилакрилат, бутилметакрилат, стирол) радиациялық егу процесін пысықтау және оңтайландыру;

-этилен-винилацетат сополимерлерінің және этилен-винилацетат сополимерлерінің гидрофобты мономерлерінің қатысуымен радикалды егу сополимеризациясының механизмін және кинетикасын спиндік тұзақ әдісімен зерттеу;

-депрессорлық қоспалары ретінде этилен-винилацетат сополимерлерінің алынған егілген сополимерлерінің тиімділігін зерттеу және оларды бірқатар параметрлер бойынша қолданылатын коммерциялық реагенттермен салыстыру;

Зерттеу әдістері: радиациялық-иницирленген сополимеризация әдісі, гравиметрия, дифференциалды сканерлеу калориметриясы (ДСК), поляризацияланған жарықпен микроскопия, айналмалы вискозиметрия, реология, суық өзек әдісі, электронды парамагниттік спектроскопия (ЭПР), ИҚ-Фурье спектроскопиясы, аққыштық жоғалу температурасын анықтау.

Зерттеу нысандары: этилен-винилацетат сополимерлері, бутилакрилат, бутилметакрилат, стирол мономерлері, Құмкөл өңіріндегі бірқатар мұнай өнімдері.

Зерттеу пәні: этилен-винилацетат сополимерлерінен және табиғаты әртүрлі мономерлерден (бутилакрилат, бутилметакрилат, стирол) радиациялық егу сополимерленуі, мұнай реологиясы, депрессорлық қоспа ретінде этилен-винилацетаттың жаңа егілген сополимерлерін қолдану әсері.

Қорғауға шығарылатын негізгі ережелер:

- Құмкөл өңіріндегі бірқатар мұнай үшін реологиялық қасиеттерін сақтау және реттеу үшін депрессорлық қоспаларды пайдалану термиялық өңдеу әдісімен салыстырғанда анағұрлым перспективалы болып табылады;

- этилен-винилацетат сополимерлері бар гидрофобты мономерлерді егу сополимеризациясын бастауға негізгі үлес, сутегі атомының сополимер макроцепінен бөлінуі кезінде пайда болатын белсенді орталықтар, бұл ретте ЭВА винилацетатты буындарының СН-топтарынан Н-атомның бөліну процесі неғұрлым жоғары жылдамдықпен іске асырылады;

- ЭВА егілген сополимерлері коммерциялық өндірілетін аналогтармен салыстырғанда мұнайды өңдеу үшін депрессорлық қоспа ретінде пайдалану кезінде анағұрлым жоғары тиімділікті көрсетеді;

Зерттеудің негізгі нәтижелері:

1. Құмкөл кен орындары тобындағы мұнайдың реологиялық қасиеттеріне температураның әсері жүйелі зерттелген. Алдын ала қыздырудың заңдылықтары анықталды. Парафин кристалдарының пайда болу нүктесінен жоғары қызудың жоғарылауымен мұнайдың реологиялық қасиеттері жақсаратыны анықталды. Алайда, бұл процесті ашық контейнерлерде жүргізу жеңіл мұнай фракцияларының жоғалуына әкелуі мүмкін, бұл болашақта реологиялық қасиеттерді жақсарту үшін жоғары қыздыру температурасын қажет етеді. Мұнайдың бұл түрі үшін мұнай көлеміндегі парафиндердің бастапқы кристалдарын өзгертумен бірге депрессиялық қоспаларды қолдана отырып химиялық өңдеуді қолдану тиімдірек екендігі көрсетілген.

2. Этилен-винилацетаттың сополимерлеріне әртүрлі сипаттағы (бутилакрилат, бутилметакрилат, стирол) гидрофобты өнеркәсіптік қол жетімді мономерлерді радиациялық егу арқылы бірқатар депрессорлық қоспалар әзірленді. Егілген сополимерлерді синтездеу кезінде сәулеленудің оңтайлы дозасын таңдау

бойынша бірқатар тәжірибелер жүргізілді. Бұл ретте сіңірілген сәулелену дозасының 5 нұсқасы сынақтан өткізілді (10 kGy қадамымен 110-нан 160 kGy-ге дейін). Сәулеленудің ең оңтайлы дозасы 130 kGy-ге тең доза екендігі анықталды.

3. 2-метил-2-нитропропанды пайдалана отырып ЭПР әдісімен спиндік тұзақ ретінде этилен-винилацетат сополимерлеріне мономерлерді егу сополимеризациясының кинетикасы мен механизмі зерттелді. Процестің бастапқы кезеңдерінде егу сополимеризациясын бастайтын белсенді радикалды орталықтар негізінен атомның этилен-винилацетат сополимерлерінің макроцептерінен бастапқы, екінші және үшінші көміртек атомдарынан ($-CH_2-$, $-CH_2-$ және $-CH_3$) бөлінуі нәтижесінде пайда болатындығы көрсетілген. Н-атомның үшінші көміртек атомынан бөліну жылдамдығы ең үлкен жылдамдықпен жүретіні анықталды.

4. Жаңа депрессорлық қоспалар коммерциялық аналог – "Рандеп-5102" - мен салыстырғанда анағұрлым төмен үлестік концентрацияларда мұнайдың реологиялық қасиеттерін жақсартуды қамтамасыз ететіні анықталды. Коммерциялық аналогы бар нақты белсенді заттың мөлшерімен салыстырылатын бірқатар дозалар зерттелді. Барлық салыстырмалы дозаларда осы жұмыста алынған 3 үздік реагенттер коммерциялық аналогтан жоғары нәтижелер көрсетті. Жаңа депрессиялық қоспалардың нақты тұтынылуының жоғарылауымен өңделген мұнайдың реологиялық қасиеттерін жақсартудың айқын әсері байқалды.

5. Суық өзек әдісімен алынған депрессорлық қоспалар коммерциялық аналогтармен салыстырғанда парафиндерге қатысты айқын ингибиторлық әсерге ие екендігі анықталды. Барлық сыналған үлгілер мұнайдың суық құбыр арқылы қозғалуын имитациялайтын суық өзек сынағында парафинді ингибиторлардың жоғары деңгейін көрсетті. Тежелу деңгейі барлық сыналған үлгілер үшін 70% - дан жоғары болды, ең жақсы нәтиже 88% болды. Бұл көрсеткіштерді индустрия стандарттары бойынша өте жақсы деп санауға болады.

6. Алынған жаңа егілген ЭВА сополимерлерін мұнайды өңдеу кезінде коммерциялық қоспаларды пайдаланумен салыстырғанда, мұнайдың реологиялық параметрлерін уақыт бойынша жақсартудың неғұрлым тұрақты әсеріне қол жеткізілетіні көрсетілген. Атап айтқанда, gEVAS_{24C} үлгісі өңделген мұнай қасиеттерінің жоғары тұрақтылығын коммерциялық аналогтан жоғары көрсетті. Бұл суық мезгілде мұнай құбырын қауіпсіз пайдалану үшін мұнай өңдеу үшін gEVAS_{24C} негізіндегі депрессорлық қоспаны пайдалану перспективаларын көрсетеді.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу.

- Алғаш рет радиациялық-басталған егілген сополимеризация әдісімен этилен-винилацетаттардың сополимерлері негізінде әртүрлі сипаттағы гидрофобты мономерлі буындардың тізбегі болып табылатын, құрамында егілген макроцептер бар жаңа депрессорлық қоспалар алынды;

-Алғаш рет модель реакцияларын пайдалана отырып, спиндік тұзақ әдісімен этилен-винилацетат сополимерлеріне және гидрофобты мономерлерге мономерлердің қатысуымен егу сополимеризациясының кинетикасы мен механизмі зерттелді. Егу сополимеризациясын бастайтын белсенді радикалды орталықтардың қалыптасуы атомның этилен-винилацетат сополимерлерінің макроцептерінен бөлінуі нәтижесінде жүзеге асырылатындығы және осы процесте сополимерлер макроцепінің винилцетатты мономерлі байланыстарының үшінші СН топтары ең белсенді екендігі көрсетілген.

- ЭВА алынған жаңа егілген сополимерлері үшін оларды депрессорлық қоспа ретінде пайдаланудың жоғары тиімділігі белгіленді, атап айтқанда, мұнайды өңдеу кезінде мұнайдың реологиялық қасиеттерін жақсартудың (тұтқырлықты төмендетудің) уақыт бойынша тұрақты әсеріне, сондай-ақ мұнайды парафинизациялау процесін тежеуге жақсы білінетін қабілетіне қол жеткізіледі. Алынған жаңа қоспалардың коммерциялық аналогтармен салыстырғанда салыстырмалы үлестік дозалары кезінде анағұрлым жоғары тиімділігі көрсетілген.

Нәтижелердің теориялық маңыздылығы.

Этилен-винилацетат сополимерлерінің қатысуымен кинетиканы және егілген сополимеризация механизмін спиндік тұзақ әдісімен зерттеу нәтижелері радикалды полимеризациялық процестерде теориялық көрсетілімдердің дамуына елеулі үлес болып табылады. Мұнайдың физика-химиялық қасиеттеріне әсер ететін жаңа депрессорлық қоспаларды зерттеу жөніндегі деректерді мұнай реологиясына ғылыми үлес ретінде, сондай-ақ полимерлік қосылыстардың әсер ету механизмі туралы түсініктердің дамуына мұнай құрылымы мен қасиеттеріне реагенттер.

Нәтижелердің практикалық маңыздылығы

Жетекші сарапшылардың пікірінше, энергия ресурстары мен шикізатты энергияны аз қажет ететін және тиімді тасымалдау ұтымды өндірістің негізгі принциптерінің бірі болып табылады. Мұнайды төмен температурада тасымалдау кезінде оны өңдеудің химиялық тәсілдерін қолдану Қазақстан жағдайында неғұрлым оңтайлы болып табылады. Төменгі дозаларда тиімді тасымалдауды қамтамасыз ететін жоғары тиімділігі бар депрессорлық қоспаны алу әрқашан сұранысқа ие. Оларды ұтымды қалдықсыз тәсілмен алу өндірістің тұрақты дамуы тұрғысынан да, экономикалық пайда тұрғысынан да осы өнімдердің құнын арттырады.

Жұмыста жасалған жаңа егілген сополимерлер Жылдың суық мезгілінде мұнай құбырын қауіпсіз пайдалану мақсатында мұнай өңдеуге арналған тиімділігі жоғары депрессорлық қоспалар ретінде пайдалану үшін ұсынылуы мүмкін.

Осы жұмыста алынған нәтижелер қалдықсыз әдіспен жоғары тиімді депрессорлық қоспалардың тұтас қатарын алу үшін ғылыми-қолданбалы негіз ретінде қарастырылуы мүмкін.

Жұмыстың апробациясы. Диссертацияның негізгі нәтижелері "Теориялық және эксперименттік химия мәселелері" халықаралық конференциясында (Екатеринбург, 2021), "Органикалық заттар мен материалдардың қазіргі заманғы мәселелері" халықаралық конференциясында (Алматы, 2019), "ФАРАБИ ӘЛЕМІ" студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық ғылыми конференциясында (2021) баяндалып, талқыланды.

Автордың жеке үлесі жұмыстың эксперименттік бөлігін тікелей орындау, алынған эксперименттік мәліметтерді талдауға, жалпылауға және түсіндіруге қатысу.

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыс тақырыбы бойынша жүргізілген зерттеулер нәтижесінде 10 ғылыми жұмыс бірлескен авторлықта жарияланды, оның ішінде ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған республикалық мамандандырылған басылымдарда 2 мақала, Scopus деректер базасына кіретін Халықаралық ғылыми журналда 1 мақала (Journal of Petroleum Science and Engineering), 4 патент оның ішінде 3 пайдалы модельге және 1 өнертабысқа, сондай-ақ халықаралық ғылыми конференцияларда, симпозиумдарда және семинарларда 3 баяндаманың материалдары мен тезистері бар.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 3 негізгі бөлімнен, әдебиеттер тізімінен, 92 атаудан тұрады. Жұмыс 91 бетте көрсетілген, 43 сурет пен 27 кестеден тұрады.

Докторанттың әр жарияланымды дайындауға қосқан үлесінің сипаттамасы.

Докторант депрессорлық қоспаларды дайындауға, эксперименттік мәліметтерді алуға, эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты, сонымен қатар Modified graft copolymers based on ethylene vinyl acetate as depressants for waxy crude oil and their effect on the rheological properties of oil, (Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 213, 2022, 110298, ISSN 0920-4105, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110298>).

Докторант депрессорлық қоспаларды дайындауға, эксперименттік деректерді алуға, эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты, сондай-ақ Депрессия қоспалары саласындағы жаңа отандық әзірлемелер мақаласын ресімдеу үшін физика-химиялық зерттеулерді орындауға қатысты. "Рандеп-5105" - Қазақстанның мұнай құбырларына арналған тиімді реагенттердің келесі ұрпағы ("КАХАК" ғылыми-техникалық қоғамының жаңалықтары", 2020, №2(69)).

Докторант депрессорлық қоспаларды дайындауға, эксперименттік деректерді алуға, эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты, сондай-ақ Депрессия қоспалары саласындағы жаңа отандық әзірлемелер мақаласын ресімдеу үшін физика-химиялық зерттеулерді орындауға қатысты. этилен-винилацетат негізінде мұнай қоспаларын модификациялаудың радиациялық технологиясын әзірлеу ("КАХАК" ғылыми-техникалық қоғамының ИЗВЕСТИЯСЫ", 2020, №2(69)).

Докторант депрессорлық қоспаларды дайындауға, тәжірибелік деректерді алуға, пайдалы модельге № 6126 патент ресімдеу үшін эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты. (Публ № 49 Бюл. 10.12.21 ж.) парафинді майларға арналған депрессорлық қоспа.

Докторант депрессорлық қоспаларды дайындауға, тәжірибелік деректерді алуға, пайдалы модельге № 6125 патент ресімдеу үшін эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты (Публ № 49 Бюл. 10.12.21 ж.) парафинді майларға арналған депрессорлық қоспа.

Докторант депрессорлық қоспаларды дайындауға, тәжірибелік деректерді алуға, пайдалы модельге № 6124 патент ресімдеу үшін эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты (Публ № 49 Бюл. 10.12.21 ж.) парафинді майларға арналған депрессорлық қоспа.

Докторант депрессорлық қоспаларды дайындауға, эксперименттік деректерді алуға, № 35204 патентті ресімдеу үшін эксперименттік нәтижелерді өңдеуге және түсіндіруге тікелей қатысты (Публ. № 28 Бюл. 16.07.21 ж.) мұнай қоспаларын тасымалдауға арналған кешенді әрекеттің депрессорлық қоспасы.

Сонымен қатар, докторант халықаралық конференциялардың 3 тезисінде жарияланған эксперименттік мәліметтерді алуға және талқылауға тікелей қатысты.