МРНТИ 61.51.41 **https://doi.org/10.58805/kazutb.v.2.31-1572**

ОКТАДЕЦЕН-1 МЕН ДИОКТАДЕЦИЛФУМАРАТ НЕГІЗІНДЕГІ СОПОЛИМЕРЛЕРДІ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ПАРАФИНДІ МҰНАЙЛАРҒА АРНАЛҒАН ДЕПРЕССОРЛЫҚ ҚОСЫМ РЕТІНДЕ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

[1]А.А. Тилегенов, [1]А.И. Әбілхайыров, [1,2]Г.К. Шамбилова, [2]А.С. Калауова, [3]Э.Б. Жунусова

[1]Сафи Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті, Атырау Қазақстан,
[2]Х.Досмұхамедов атындағы Атырау университеті, Атырау Қазақстан,
[3]Қ.Құлажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университеті, Астана, Қазақстан

Корреспондент-автор: tlegenov.aisultan@bk.ru

Бұл жұмыста парафинді мұнайлардың төмен температуралық және реологиялық қасиеттерін жақсартуға арналған депрессорлық қоспа ретінде октадецен-1 мен диоктадецилфумарат негізіндегі сополимерлерді синтездеу және олардың тиімділігін зерттеу қарастырылды. Октадецен-1 (ОД) және диоктадецилфумарат (ДОДФ) мономерлерінің радикалды сополимерлену реакциясы бензойл асқын тотығы инициаторының қатысында, толуол ортасында, азот атмосферасында жүргізілді. Әртүрлі мольдік қатынаста (ДОДФ:ОД=1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2) төрт сополимер синтезделіп, олардың шығымы 74,65-87,12% аралығында болды. Алынған сополимерлердің құрылымы ИҚ-Фурье-спектроскопия әдісімен расталды, ал сипаттамалық тұтқырлық мәндері тұтқырлықты өлшеу әдісімен анықталды. Синтезделген сополимерлер Ақшабұлақ кен орнының парафинді мұнайына 50-500 ppm концентрация аралығында депрессорлық қосым ретінде енгізіліп, олардың мұнайдың реологиялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, ДОДФ:ОД=1:1 мольдік қатынаста алынған сополимер 50 ppm концентрацияда ең жоғары тиімділік көрсетті. Аталған қоспа мұнайдың тұтқырлығын 5 °С температурада 0,83411 Па·с-тен 0,13478 Па·с-ке дейін төмендетіп, ағын жоғалту температурасын 9 °С-ден -3 °С-ке дейін түсірді.

Алынған нәтижелер ОД және ДОДФ негізіндегі сополимерлердің парафинді мұнайлардың ағымдылығын арттыруда және төмен температуралық қасиеттерін жақсартуда тиімді депрессорлық қосым ретінде қолдануға болатынын дәлелдейді.

Түйін сөздер: парафинді мұнай, депрессорлық қосымдар, октадецен-1, диоктадецилфумарат, сополимер, мұнайдың төменгі температуралық қасиеттері.

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОКТАДЕЦЕНА-1 И ДИОКТАДЕЦИЛФУМАРАТА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ В КАЧЕСТВЕ ДЕПРЕССОРНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ

[1]А.А. Тилегенов, [1]А.И. Абилхайров, [1,2]Г.К. Шамбилова, [2]А.С. Калауова, [3]Э.Б. Жунусова

[1]Атырауский университет нефти и газа им. Сафи Утебаева, Атырау, Казахстан,
[2]Атырауский университет имени Х. Досмухамедова»,Атырау, Казахстан,
[3]Казахский университет технологии и бизнеса им. К.Кулажанова, Астана, Казахстан,
e-mail: tlegenov.aisultan@bk.ru

В данной работе рассмотрен синтез сополимеров на основе октадецена-1 и диоктадецилфумарата, используемых в качестве депрессорных добавок для улучшения низкотемпературных и реологических свойств парафиновых нефтей, а также изучена их эффективность. Реакция радикальной сополимеризации мономеров октадецена-1 (ОД) и диоктадецилфумарата (ДОДФ) проводилась в толуольной среде в присутствии инициатора - перекиси бензоила - в атмосфере азота. При различных мольных соотношениях ДОДФ: ОД (1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2) были синтезированы четыре сополимера, выход которых варьировался от 74,65 до 87,12 %. Структура полученных сополимеров подтверждена методом ИК-Фурье-спектроскопии, а значения характеристической вязкости определены вискозиметрическим методом. Синтезированные сополимеры вводили в парафиновую нефть

Акшабулакского месторождения в качестве депрессорной добавки в концентрациях от 50 до 500 ppm и изучали их влияние на реологические свойства нефти. Результаты исследования показали, что сополимер, полученный при мольном соотношении ДОДФ: ОД=1:1, обладает наибольшей эффективностью при концентрации 50 ppm. Указанная добавка снизила вязкость нефти при температуре 5 °С с 0,83411 Па·с до 0,13478 Па·с, а также понизила температуру потери текучести с 9 °С до -3 °С.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что сополимеры на основе ОД и ДОДФ могут быть использованы в качестве эффективных депрессорных добавок для повышения текучести и улучшения низкотемпературных свойств парафиновых нефтей.

Ключевые слова: парафинистая нефть, депрессорные добавки, октадецен-1, диоктадецилфумарат, сополимер, низкотемпературные свойства нефти.

SYNTHESIS OF COPOLYMERS BASED ON OCTADECENE-1 AND DIOCTADECYLPHUMARATE AND STUDY OF PROPERTIES AS A DEPRESSOR ADDITIVE FOR PARAFFIN OILS

[1]A.T. Tilegenov✉, [2]A.I. Abilkhairov, [1,2]G. K. Shambilova, [2]A.S. Kalauova, [3]E.B. Zhunusova

[1]Safi Utebaev Atyrau University of oil and gas,Atyrau, Kazakhstan,
[2]Kh. Dosmukhamedov Atyrau University, Atyrau, Kazakhstan,
[3]K. Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, Астана, Қазақстан,
e-mail: tlegenov.aisultan@bk.ru

This work focuses on the synthesis of copolymers based on 1-octadecene and dioctadecyl fumarate used as pour point depressant additives to improve the low-temperature and rheological properties of paraffinic crude oils, as well as on the evaluation of their efficiency. Radical copolymerization of 1-octadecene (OD) and dioctadecyl fumarate (DODF) monomers was carried out in a toluene medium in the presence of benzoyl peroxide as an initiator under a nitrogen atmosphere. Four copolymers were synthesized at different molar ratios of DODF: OD (1:0.5; 1:1; 1:1.5; 1:2), with yields ranging from 74.65% to 87.12%. The structure of the obtained copolymers was confirmed by FTIR spectroscopy, and the intrinsic viscosity values were determined using a viscometric method. The synthesized copolymers were introduced into paraffinic crude oil from the Akshabulak field as pour point depressant additives at concentrations ranging from 50 to 500 ppm, and their influence on the rheological properties of the oil was investigated. The results showed that the copolymer obtained at a molar ratio of DODF: OD=1:1 exhibited the highest efficiency at a concentration of 50 ppm. This additive reduced the oil viscosity at 5 °C from 0.83411 Pa·s to 0.13478 Pa·s and decreased the pour point from 9 °C to -3 °C.

The obtained results demonstrate that copolymers based on OD and DODF can be effectively used as pour point depressant additives to enhance flowability and improve the low-temperature properties of paraffinic crude oils.

Keywords: paraffinic crude oil, pour point depressant additives, 1-octadecene, dioctadecyl fumarate, copolymer, low-temperature properties of crude oil.

Кіріспе. Бүгінгі таңда әлем бойынша мұнай өндіру секторында байқалатын үрдістердің бірі - қорлары жеделдетілген қарқынмен азайып бара жатқан төмен тұтқырлы мұнай өндірісінің төмендеуі және жоғары тұтқырлы мұнай өндірісінің артуы байқалады. Осыған байланысты тұтқырлығы жоғары, қату температурасы жоғары парафинді мұнайларды тасымалдау мұнай саласын одан әрі дамытудың өзекті бағыты болып табылады. Бұл мұнайларды магистральдық құбырлар арқылы тасымалдау кезінде ең қиын мәселелердің бірі - олардың реологиялық қасиеттерін реттеу.

Депрессорлық қосымдарды қолдану арқылы тасымалдау жоғары парафинді мұнайды тасымалдаудың ең перспективалы әдістерінің бірі бо-

лып табылады [1,2]. Депрессорлық қосымдардың әсері парафиндердің жоғары молекулалық құрамды бөліктеріне, яғни қайнау температурасы жоғары парафиндерге мейлінше тиімді.

Депрессорлық қосымдар-бұл ерімейтін синтетикалық полимерлі өнімдер, олар мұнайдың тұтқырлығы, жылдамдығы және ығысу кернеуі сияқты реологиялық қасиеттерін өзгерте алады. Қосымдарды қолдану жоғары қату температурасы бар парафинді мұнайлардың кристалдану процесін айтарлықтай өзгерте алады және жоғары тұтқырлықтағы және ауыр мұнайларды құбыр арқылы тасымалдаудың перспективалы әдісі болып табылады.

Тұтқырлығы жоғары мұнай-сұйық фазадағы асфальтендер мен мальтендерден, яғни қаныққан көмірсутектерден, ароматты көмірсутектерден және шайырлардан тұратын коллоидтық ерітінді [3]. Мұнайдың құрамындағы асфальтен молекулаларының тұндырылуы мен агрегациясы оның тұтқырлығы мен тығыздығын едәуір арттырады, нәтижесінде құбыр арқылы айдау кезінде ағудың жоғары кедергісі байқалады. Сондықтан бұл әсердің төмендеуі ағынның жоғалу нүктесін төмендететін депрессорлық қосымдарды қолдану арқылы мұнайдың ағуын арттыруға мүмкіндік береді [4].

Мұнайдың ағынды жоғалту нүктесі (немесе қату нүктесі) - бұл мұнай қатып, ағу қасиетін жоғалтатын ең төменгі температура. Сондықтан суық ауа райында құбыр арқылы парафинді мұнайды айдау өте қиын. Себебі температураның төмендеуі кристалдануға әкеледі, бұл мұнай молекулаларының қозғалуын мүмкін емес етеді. Кристалдану ауа райы жағдайларына, мұнай құрамына, тасымалдау кезіндегі температура мен қысымға байланысты.

Полиакрилаттар, полиметакрилаттар, винилацетаты бар полиэтилен сополимері, метакрилат және т.б. сияқты сополимерлерді қосу парафин мен асфальтендердің тұнбаға түсуіне жол бермейді және тасымалдау кезінде мұнайдың және кеме отындарының тұрақтылығын арттырады [5, 6].

Әлемдік тәжірибеде келесі химиялық заттар депрессорлық қосымдар ретінде қолданылады:

- полярлы мономерлері бар этилен сополимерлері (этилен-винилацетат сополимерлері және олардың құрамы, этилен және винилацетат негізіндегі үштік сополимерлер, басқа полярлы мономерлері бар этилен сополимерлері) [7];

- полиолефин типті өнімдер (этилен-пропилен, этилен-пропилен-диен сополимерлері және олардың ыдырау өнімдері, альфаолефин сополимерлері, модификацияланған полиолефиндер);

- полиметакрилат қосымдары (полиалкил (мет)акрилаттар, алкил(мет)акрилаттар сополимерлері);

- полимерлі емес типтегі химиялық заттар (алкилнафталиндер, көп атомды қышқылдар мен спирттердің эфирлері, құрамында ұзын алкилдер бар амидтер).

Өндіріс кезеңдерінде мұнайды тасымалдау мен сақтау барысында туындайтын мәселені қарастыра кетсек, құрамында парафинді шөгінділері бар мұнай, сондай-ақ мұнай құрамындағы алифатты қосылыстардың мөлшері жоғарылаған сайын көмірсутек тізбектері температура төмендеген кезде парафиндердің кристалдануына әкеліп соғады, нәтижесінде мұнай ағымының мөлшері азайып, мұнай тасымалдануы қиындайды. Қысқы уақытта температура айтарлықтай төмендеген кезде құбырларда парафин шөгінділерінің кристалдануы артады. Нәтижесінде өндіріс көлемі қысқарып, пайда болған шөгінділерге техникалық қызмет көрсету және жою тұрғысынан қосымша күш бөлінеді. Бұлардың барлығы парафиннің тұндырылып қалуымен тікелей байланысты [8,9].

Мұнай өндіру және тасымалдау кезеңдерінде туындайтын қиындықтарды шешу әдістерінің бірі - мұнай тасымалдаудың депрессорлық технологиясы болып табылады, бұл құбырлар мен құрылғыларды парафин шөгінділерінің пайда болуын болдырмау үшін қолданылады [10].

Қату температурасын төмендететін депрессорлық қосымдар алу синтезі үшін ұзын алкилді тізбегі бар фумаратты бастапқы реагент ретінде қарастыруға болады, себебі ұзын алкил-

ді бүйірлік тізбекті фумараттар сұйықтық ағымдылығын жақсартқыш ретінде қолдануға тиімді әрі жарамды, алайда олардың молекулалық құрылымы күрделі болғандықтан жоғары молекулалық массаға ие. Сондықтан оларды гополимерлерді мезомерлік және индуктивті әсерге байланысты алу қиын болып табылады, фумарат құрамындағы қос байланысты көміртек электронға тапшы. Дегенмен де, фумаратты стирол, винилацетат және басқа да электронға бай мономерлермен оңай сополимерлену реакциясына түсіріп сополимерлер алуға болады [11,12].

Мақалада [13] малеин ангидриді мен сызықтық α-олефиндерге негізделген сополимерлер синтезделген. Сополимерлерді синтездеу үшін ұзын тізбекті α-олефиндер: додецен-1, тетрадецен-1 және октадецен-1 қолданылған. Сополимерлеу ароматты еріткіш ортасында радикалды полимерлеу әдісімен жүргізіліп, сополимерлер инфрақызыл Фурье спектроскопиясы әдісімен сипатталған. Алынған сополимерлердің төменгі температура кезінде мұнайға депрессорлық қасиеттері зерттелінген.

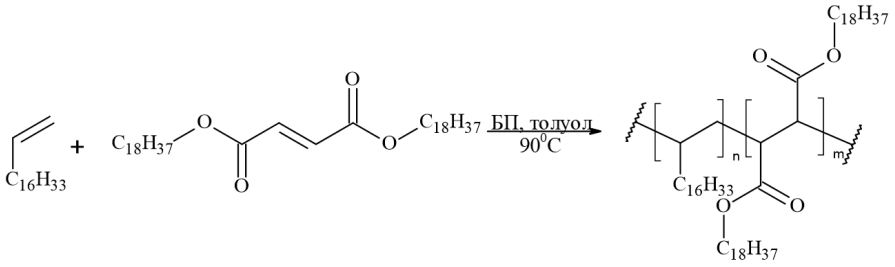
Диоктадецилфумарат мономері мен винилацетаты бар сополимерлерінің синтезі жүргізілген. Мономер мен сополимерлер ИҚ спектрлерімен сипатталды. Қолдану нәтижесі бойынша диоктадецилфумрат және винилацетат негізінде алынған сополимер тұтқырлықтың төмедеуі бойынша бүйірлік тізбектері бар кристалдық құрылымымен байланысты екенін көрсетеді, себебі бүйірлік тізбекті құрылым кристалдық саны артқан сайын тұтқырлық шамасы уақыт бойынша тезірек төмендейді. Тұтқырлығы жоғары мұнай және мұнай қалдықтарының реологиялық қаиеттерін диоктадецилфумарат және винилацетат негізінде алынған сополимер көмегімен өзгертуге болатындығы анықталды және бүйірлік тізбектердегі CH_2 кристалдық саны неғұрлым жоғары болса, сополимер кристалдық торының және мұнай құрамындағы парафинді балауыздың кристалдық құрылымының сәйкестігі соғұрлым байланысты екендігі көрсетілген [14].

Диоктилфумарат мономері мен винилбензоат негізіндегі сополимер синтезі жүргізілген. Зерттеуде мономерлердің екі класс түрінен, нақтырақ эфирден метакрилат немесе малеин ангидридінен немесе парафинді балауыз кристалдарының алдын алушы депрессорлық қоспаның синтезі зерттеген. Зерттеу диоктилфумарат және винилбензоат негізіндегі жаңа сополимер синтезін алуға, және көміртегі саны бойынша жоғары және ұсақ балауызды мұнайлар үшін ағымдылық деңгейін жақсартушы қосым ретінде қарастыруға болатындығын көрсетеді. Сынама нәтижелері мен балауызды мұнайдың реологиялық қасиеттерін қарастыра отырып, молекулалық салмағы төмен және диоктилфумарат мөлшері жоғары сополимер мұнай ағымдылығын жақсартушы ретінде тиімді екені анықталып, сополимер жақсы нәтиже көрсете алатындығы тексерілген [15].

Материалдар мен әдістер. Октадецен-1 (ОД) және диоктадецилфумарат (ДОДФ) мономерлерінің сополимеризациясы жүргізіп, алынған қосылыстарды Ақшабұлақ мұнайына депрессорлық қосым ретінде сыналды. Сополимерлердің құрылымы 400-4000 $см^{-1}$ диапазонында ИҚ-Фурье-спектрометрия әдісімен талданды.

Көлемі 100 мл төрт мойынды колба термометрмен, кері салқындатқышпен, магнитті араластырғышпен жабдықталды, реакция азот атмосферасында жүргізіп, мономерлер ОД және ДОДФ салынды. Барлық реагенттер аналитикалық таразыда өлшенеді. Инициатордың массасы ДОДФ және ОД жалпы массасының 2% құрайды, еріткіш ретінде 50% толуол қолданылды.

Алдымен өлшеніп алынған ДОДФ төрт мойынды колбаға магнитті араластырғыш және еріткішпен бірге салынып 70^oC-ға дейін қыздырылады. Температура 70^oC жеткеннен кейін, біртіндеп ОД салынып, содан соң инициатор қосылады. Инициатор ретінде бензойл асқын тотығын (БАТ) әр 10 минут сайын 1 бөлігін қосып осылайша 2 сағат процесс жүргізіледі. Реакцияның алғашқы 1 сағатынан кейін температураны 80^oC көтеріп, екінші сағатынан соң 90^oC көтеріледі. Осылайша полимеризация 90^oC температурада 8 сағат бойы құрғақ азоттың ағынымен жүреді. ДОДФ-ОД негізігдегі сополимердің алыну реакциясы төмендегі 1-суретте көрсетілген.



1-сурет. ДОДФ жәнеОД сополимерлену реакциясы

Сополимерлену реакциясы нәтижесінде ДОДФ-ОД негізіндегі 4 сополимер синтезделіп олардың мольдік арақатынасы: 1:0,5 (2% БАТ), 1:1 (2% БАТ), 1:1,5 (2% БАТ), 1:2 (2% БАТ) құрады.

Алынған, ақ түсті аморфты сополимерлерді реакция барысында сополимер құрамына түсуі мүмкін жанама өнімдерді және реакцияға түспеген заттарды кетіру үшін этил спиртін қолдану арқылы бірнеше қайталай жуып нәтижесінде жанама өнімдер тұнбаға түсіріледі. Содан соң ерітіндіні қалыпты күйге келтіру үшін, және ерітінді құрамындағы ұшқыш артық қосылыстардан айыру мақсатында вакуумды кептіру шкафында 50°С температурада тұрақты массаға дейін кептіріледі.

Таза мұнайдың және депрессорлық қосым қосылған мұнайдың ағын жоғалту температурасын анықтау бойынша зерттеулер LAUMA аппаратында жүргізілді.

Нәтижелер мен талқылау. Синтез нәтижесінде алынған ДОДФ-ОД негізіндегі сополимерледің реакция шығымы 1-кестеде көрсетілген.

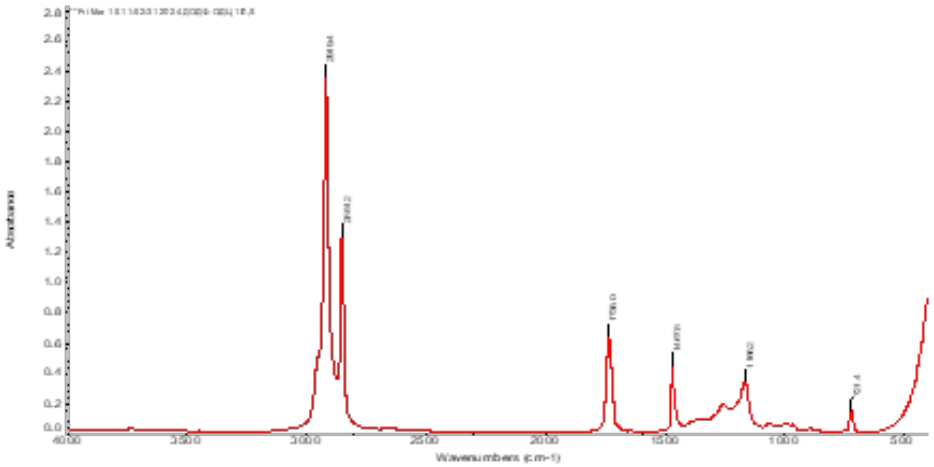
1-кесте. Алынған ДОДФ-ОД сополимерлерінің шығымы

Полимер (ДОДФ:ОДЦ)	Мольдік арақатынас (ДОДФ:ОД)	Шығымы, %
1	1:0,5	87,12
2	1:1	80,28
3	1:1,5	74,65
4	1:2	79,69

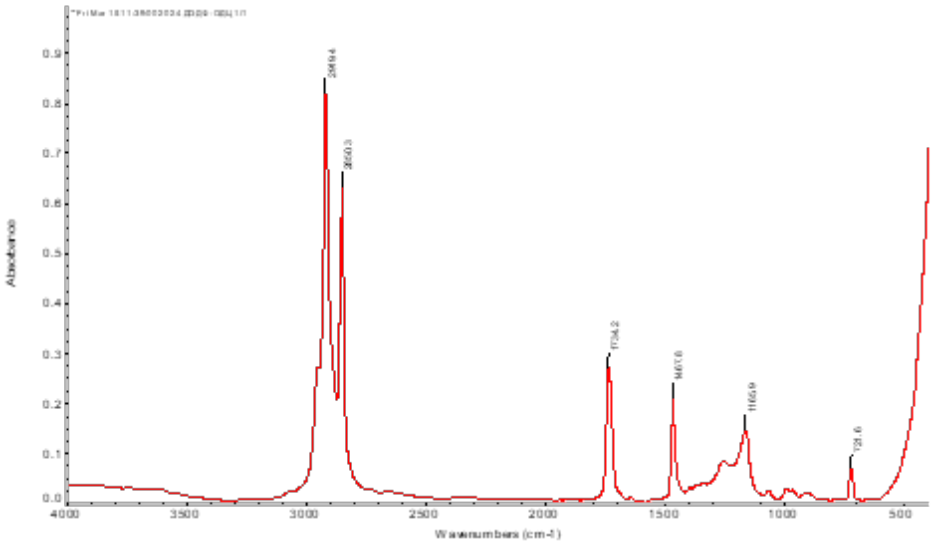
Сополимерлену реакциясы нәтижесінде ДОДФ-ОД негізіндегі 4 сополимер синтезделіп олардың мольдік арақатынасы: 1:0,5 (2% БАТ), 1:1 (2% БАТ), 1:1,5 (2% БАТ), 1:2 (2% БАТ) құрады және ОД-нің концентрациясының өзгеруіне байланысты реакциясы шығымыда өзгеріске ұшырады. Жалпы реакциясы шығымының ең төмен мәні 74,65%, ал ең жоғары мәні 87,12% құрады.

Синтезделген октадецен-1 және диоктадецилфумарат (ДОДФ-ОД) негізіндегі солполимерлер 1:0,5; 1:1; 1:1,5 және 1:2 қатынаста алынды, ИҚ-спектрлері түсірілді (2-5-суреттер).

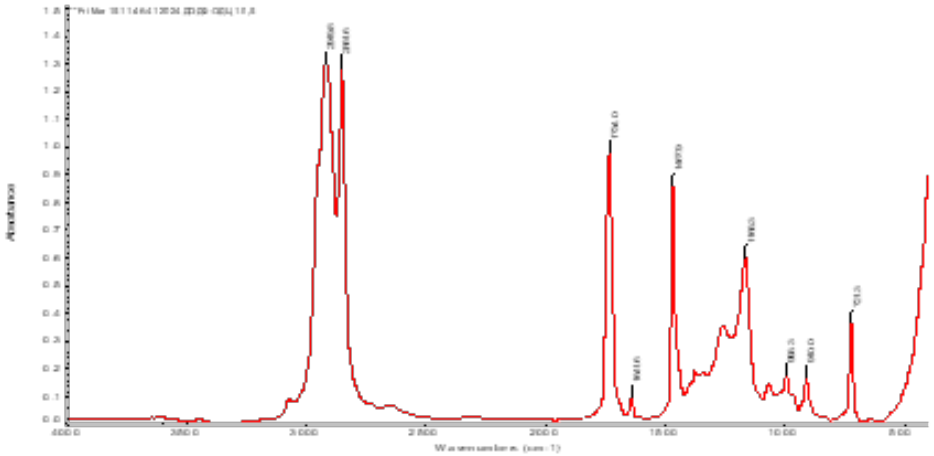
Сополимердің (1) ИҚ-спектрінде 2919,4 және 2851,2 $см^{-1}$ С-Н байланысының антисимметриялық және симметриялы созылу тербелістеріне тән сіңіру жолағы, 1735 $см^{-1}$ С=О байлансының созылу тербелістері, 1467,8 $см^{-1}$-CH_2 байланысының иілу тербелістері, 721,4 $см^{-1}$ сополимерлердің сіңіру жолағы, ол фрагменттерге тән сіңіру аймағына сәйкес келеді (- $CH_2)_n$, n≥4 кезінде, 1166,2 $см^{-1}$ фумараттың С-О- байланыстарының сіңірлу жолақтары бар.



2-сурет. ДОДФ-ОД сополимерінің(1) 1:0,5 қатынасындағы ИҚ-спектрі



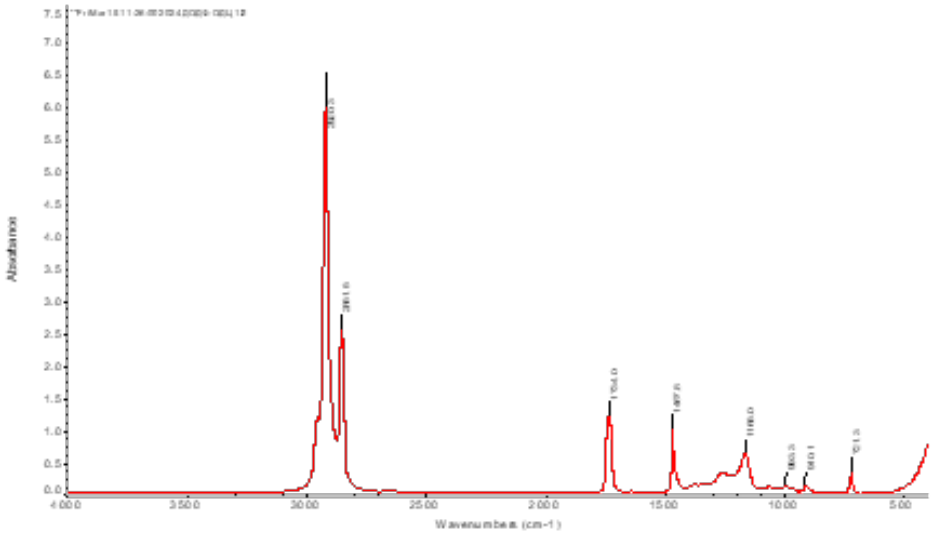
3-сурет. ДОДФ-ОД сополимерінің(2) 1:1 қатынасындағы ИҚ-спектрі



4-сурет. ДОДФ-ОД сополимерінің (3) 1:1,5 қатынасындағы ИҚ-спектрі

Қосылыстың (2) ИҚ-спектрінде 2919,4 және 2850,3 $см^{-1}$ облыстарында сәйкес С-Н антисимметриялық және симметриялы созылу тербелістеріне тән сіңіру жолағы бар.1734,2 $см^{-1}$ карбонил тобы (С=О) байланыстарына сәйкес келетін созылу тербелістері, сополимер құрамындағы $-CH_2$ иілу тербелістері 1467,8 $см^{-1}$, 721,4 $см^{-1}$ алкил фумараттарының да, сополимерлердің де сіңіру жолағы, ол фрагменттерге тән сіңіру аймағына сәйкес келеді $(-CH_2)_n$, n≥4 кезінде және 1165,9 $см^{-1}$ фумарат тізбектерінен құралған С-О- байланыстары бар.

Алынған сополимердің (3) ИҚ-спектрінде 2919,8 және 2851,6 $см^{-1}$ облыстарында сәйкес С-Н антисимметриялық және симметриялы созылу тербелістеріне тән сіңіру жолағы, 1734 $см^{-1}$ карбонил тобы (С=О) байланысының созылу тербелістері, 1641,6 $см^{-1}$ оқшауланған С=С қос байланыстары (реакцияға түспеген мономерлердің әлсіз тербелістері), 1467,8 $см^{-1}$ $-CH_2$ иілу тербелістері, 993,3 және 910 $см^{-1}$ фумарат тізбектерінің -С=С- байланысының созылу тербелістері (сополимерлену реакциясына түспеген немесе электрофильді оттегі әсерінен жылжыған терберлістер), 721,3 $см^{-1}$ алкил фумараттарының да, сополимерлердің де сіңіру жолағы бар.



5-сурет. ДОДФ-ОД сополимерінің (4) 1:2 қатынасындағы ИҚ-спектрі

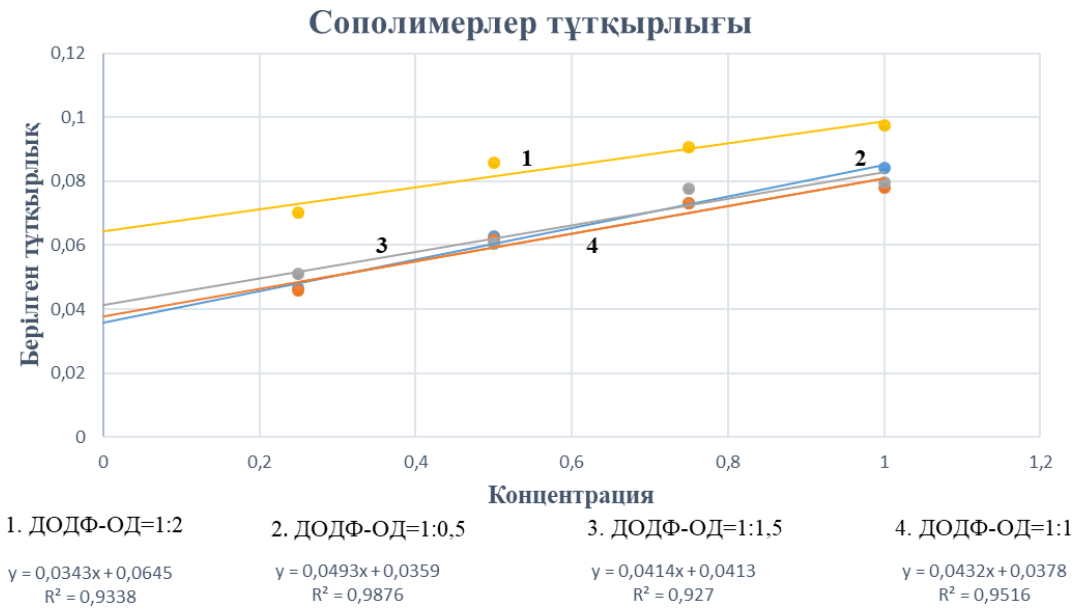
Қосылыстың (4) ИҚ-спектрінде 2920,3 және 2851,5 $см^{-1}$ облыстарында сәйкес С-Н антисимметриялық және симметриялы созылу тербелістеріне тән сіңіру жолағы бар.1734 $см^{-1}$ карбонил тобы (С=О) байланыстарына сәйкес келетін созылу тербелістері, 1467,8 $см^{-1}$ $-CH_2$ иілу тербелістері, 1165,9 $см^{-1}$ фумараттың С-О- байланыстары, 993,3 және 910 $см^{-1}$ фумарат тізбектерінің -С=С- байланысының созылу тербелістері (сополимерлену реакциясына түспеген немесе электрофильді оттегі әсерінен жылжыған терберлістер) және 721,3 $см^{-1}$ алкил фумараттарының да, сополимерлердің де сіңіру жолағы, ол фрагменттерге тән сіңіру аймағына $((-CH_2)_n$, n≥4 кезінде) сәйкес келеді.

Сипаттамалық тұтқырлықтың мәні $[\eta]$ $\eta_{мен}/C$ осіне экстраполяция арқылы анықталды, графиктен (6-сурет) сополимерлердің тұтқырлығының өзгеруінің айқын тенденциясы байқалады: Октадецен-1 концентрациясының жоғарылауымен полимердің тұтқырлығы да артады. 6-Суретте тұтқырлықтың тәуелдік графигі көрсетілген.

Алынған сополимерлер тұтқырлығының графигі бойынша ОД концентрациясының жоғарылауына қарай сополимер тұтқырлығының мәні де жоғарылайтындығы анықталды.

ДОДФ-ОД негізіндегі сополимерлердің зерт-

теу нәтижесінде алынған сипаттамалық тұтқырлық мәндері мен реакция шығымын 2-кестеде берілген.



6-сурет. Берілген тұтқырлықтың әртүрлі молярлық қатынастардағы сополимерлердің концентрациясына тәуелділігі

2-кесте. ДОДФ-ОД сополимерлерінің сипаттамалық тұтқырлығы мен шығымы

Полимер (ДОДФ:ОДЦ)	Мольдік қатынас (ДОДФ:ОДЦ)	Шығым, %	Сипаттамалық тұтқырлық
1	1:0,5	87,12%	0,0359
2	1:1	80,28%	0,0378
3	1:1,5	74,65%	0,0413
4	1:2	79,69%	0,0645

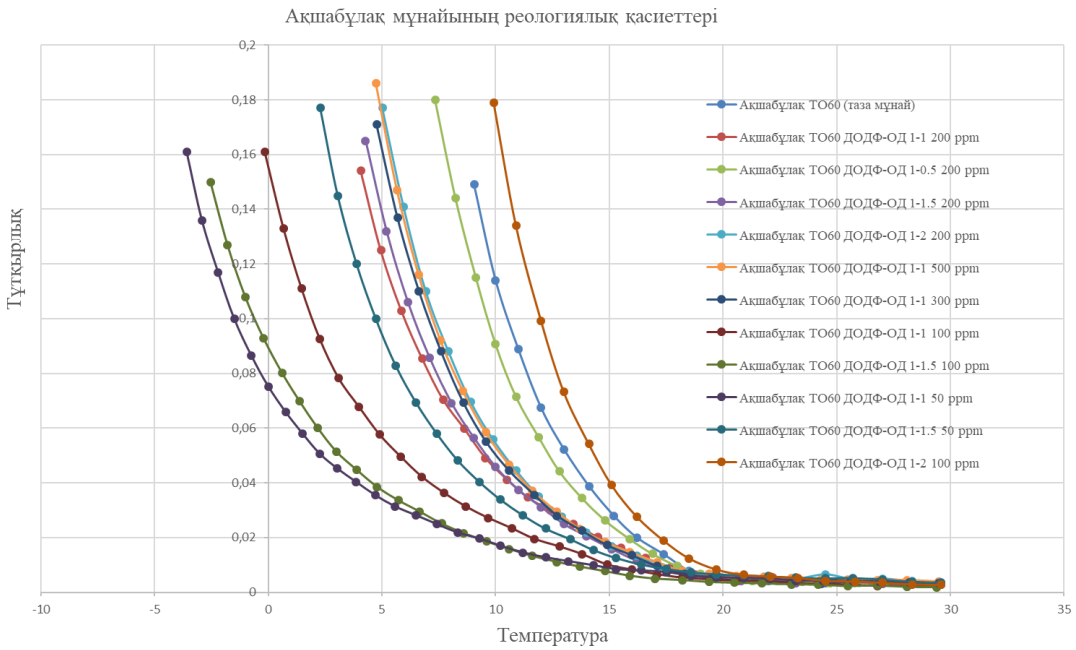
2-Кесте бойынша полимерлердің әртүрлі мольдік қатынас кезінде реакция шығымы мен сипаттамалық тұтқырлығының өзгеріс шамасы анықталды.

Мұнайдың реологиялық қасиеттерін анықтау кезінде ДОДФ пен ОД-нің әртүрлі арақатынастары зерттелді, атап айтқанда 1:0,5, 1:1, 1:1,5 және 1:2. Зерттеу барысында қоспаның әр түрлі концентрациясы қосылды, нақтырақ айтқанда 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm және 500ppm. Қоспаның концентрациясын өзгертудің мақсаты мұнайдың реологиялық қасиеттерін жақсарту үшін мұнай үшін ең жақсы полимерді табу болып табылады.

Төменде көрсетілген график бойынша мұнайдың депрессорлық қосымдармен мөлшерленуінің бірнеше нұсқалары зерттелгенін және барлық дерлік үлгілер біреуінен басқа реологиялық қасиеттері әлдеқайда жоғары, ең тиімсіз нұсқа ДОДФ-ОД 1:2 қатынасымен және 100 ppm концентрациясымен екендігін көрсетеді. Тұтқырлықты төмендетуге арналған ең тиімді қоспа ДОДФ-ОД 1:1 мольдік қатынаста және 50 ppm концентрация екендігі анықталды.

Демек ДОДФ-ОД негізіндегі алынған сополимерлер әр түрлі концентрация кезінде Ақшабұлақ мұнайы үшін әр түрлі реологиялық қасиет көрсететіндігі анықталды. Біздің жағдайымызда ДОДФ-ОД 1:1 мольдік қатынасы негізінде алынған сополимерлер үшін депрессорлық қосым концентрациясының төмендеуі кезінде, ол мұнайдың реологиялық қасиетін жақсарту деңгейі артатындығын көрсетеді. Демек, бұл қасиет депрессорлық қосымның төмен концентрациясы кезінде Ақшабұлақ мұнайының реологиялық қасиетін жақсартуда жоғары тиімділік көрсететіндігін айқындады. ДОДФ-ОД 1:1 негізіндегі сополимер 50 ppm концентрация кезінде ең тиімді өзгерісті көрсетіп, Ақшабұлақ мұнайы үшін жоғары тиімді депрессорлық қосым ретінде қолдануға болатындығы анықталды.

Ақшабұлақ мұнайына ДОДФ-ОД негізіндегі депрессорлық қосым қатысында жүргізілген зерттеу нәтижесі бойынша Ақшабұлақ мұнайының реологиялық қасиеттерінің өзгерісі 7-суретте көрсетілген.



7-сурет. Ақшабұлақ мұнайының термиялық өңделген кейінгі, таза мұнай және депрессорлық қоспа қосылған мұнайдың реологиялық қисығы

Әр түрлі концентрацияда алынған депрессорлық қосым негізіндегі мұнай 60^{o}C термиялық өңдеуден өтіп, депрессорлық қосым қосылмаған термостатталған мұнайдың реологиялық қасиеттерімен сипаттамалық сараптама ретінде қарастырылды.

Ақшабұлақ мұнайы 9^{o}C температурада қатып қалады, алайда депрессорлық қосымды қосқанда ағын жоғалту температурасы төмендейді. Зерттеу жұмысы мұнайдың реологиялық қасиетін жақсартуда соның ішінде тұтқырлықты төмендетуге арналған қосымдар ішіндегі ең тиімді болып табылған ДОДФ-ОД 1:1 мольдік қатынастағы және 50 ppm концентрацияда алынған депрессорлық қосымға жасалды. Нәтиже бойынша ДОДФ-ОД 1:1 мольдік қатынастағы және 50 ppm концентрацияда қосылған депрессорлық қосым оң нәтиже көрсетті. Ақшабұлақ мұнайы 0^{o}C температурада қатты күйге айналды. Ақшабұлақ мұнайына жүргізілген зерттеу бойынша мұнайдың ағым жоғалту температурасының таза мұнай мен депрессорлық қосым қосылған кездегі өзгерісі 3-кестеде берілген.

Зерттеулер LAUMA аппаратында жүргізілді, және зерттеу нәтижесі ДОДФ-ОД негізіндегі сополимердің Ақшабұлақ мұнайының ағын жоғалту температурасын анықтауда және оны төмендетуде тиімді қоспа екендігі дәлелденді.

3-кесте. Термиялық өңделген мұнайдың ағын жоғалту температурасы депрессорлық қоспамен және депрессорлық қоспасыз сипаттамасы

№	Термиялық өңделген таза мұнай және депрессорлық қоспалы мұнай	Қоспаның дозасы (ppm)	АЖТ (^oC)	(^oC)
1	Таза күйдегі Ақшабұлақ мұнайы	-	9	-
2	ДОДФ-ОД 1:1 депрессорлық қоспасымен	50	0	-3

3-Кесте сараптамасына сай алынған депрессорлық қосым мұнайдың ағын жоғалту температурасын төмендетені анықталды.

Қорытынды. Жұмыс нәтижесі бойынша ДОДФ-ОД негізіндегі сополимерлер синтезделді және Ақшабұлақ мұнайының қату температурасын төмендететін депрессорлық қоспа ретінде сыналды. ДОДФ-ОД 1:1 мольдік қатынастағы сополимерді алу реакциясының шығымы 80,28%-ды құрады, синтездің оптималды температурасы 90 құрады және 8 сағат жүргізілді.

Алынған ДОДФ-ОД негізіндегі сополимер құрылымындағы функциональды топтар ИҚ спектроскопия әдісімен зерттеліп, тұтқырлықты өлшеу әдісімен сополимерлердің берілген тұтқырлығы ОД-нің концентрациясының артуымен тұтқырлығының мәні жоғарылайтындығын көрсетті.

Сополимерлену нәтижесінде алынған сополимер қоспасыз Ақшабұлақ кен орыны мұнайының 5 кезінде тұтқырлығын 0,83411 Па·с-тен депрессорлық қоспа қатысында 0,13478 Па·с дейін төмендетті (6 есе), қоспасыз мұнайдың ағын жоғалту температурасын 9 -ден депрессорлық қоспа қатысында –(минус)3 дейін төмендетті, синтезделген сополимер нәтижесінің оң әсері дәлелденді, мұнайдың реологиялық қасиеттерін жақсарту үшін депрессорлық қоспа ретінде пайдаланылуы мүмкін.

Сополимерлену нәтижесінде алынған сополимер Ақшабұлақ кен орыны мұнайының тұтқырлық шамасының жақсартуға мүмкіндік берді, және ағымдылығының жоғару температурасының тәжірибе жүзінде төмендетуін дәлелдеді.

Әдебиеттер

1. Hoffmann R., Amundsen L. Ifluence of wax inhibitor on fluid and deposit properties//Journal of Petroleum Science and Engineering. - 2013- Vol.107.- P.12-17. DOI 10.1016/j.petrol.2013.04.009.

2. Rama Venkatesan, Jeff Creek. Wax deposition and rheology: Progress and problems from an operator’ s view// Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA - 2010.- Vol.4.-P.3-6. DOI 10.4043/20668-MS.

3. Saniere A., Jean-François Argillie, I. Hénaut. Pipeline Transportation of Heavy Oils, a Strategic, Economic and Technological Challenge//Oil & Gas Science and Technology.- 2004, Vol.59(5). -P.455-466. DOI 10.2516/OGST:2004031.

4. Jang Y.H., Blanco M., Creek J., Tang Y., Goddard W.A., Wax Inhibition by comb-like polymers: support of the incorporation-perturbation mechanism from molecular dynamics simulations//J. Phys. Chem. – 2007.- Vol.111(46). -P.13173-13179. DOI 10.1021/jp072792q.

5. Yang F., Zhao Y., Sjoblom J., Li C., Paso K.G. Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: A critical review// Journal of Dispersion Science and Technology. - 2015.-Vol. 36(2). -P.213-225. DOI 10.1080/01932691.2014.901917.

6. Hongying Li, Jinjun Zhang, Chaofan Song, Guangyu Sun. The influence of the heating temperature on the yield stress and pour point of waxy crude oils//Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2015.- Vol. 135. - P.476-483. DOI 10.1016/j.petrol.2015.10.010.

7. Machado ALC, Lucas E. F., Gonzalez G. Poly (ethylene-co-vinyl acetate) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions. // Journal of Petroleum Science and Engineering.-2001.-Vol.32.- P.159-165. DOI 10.1016/S0920-4105(01)00158-9.

8. Barasha Deka, Rohit Sharma, Arnab Mandal, Vikas Mahto. Synthesis and evaluation of oleic acid based polymeric additive as pour point depressant to improve flow properties of Indian waxy crude//Journal of Petroleum Science and Engineering. -2018.-Vol.170.-P.105-111. DOI 10.1016/j.petrol.2018.06.053

9. Baruah S.D., Sarmah D., Laskar N.C. Copolymers of bulky fumarate: synthesis and their properties//J. Polym. Res. - 2011.-Vol.18.- P.225-233. DOI 10.1007/s10965-010-9410-8

10. Aurel Radulescu, L.J. Fetters, D. Ritcher. Structural characterization of semicrystalline polymer morphologies by imaging-SANS//Journal of Physics: Conference Series. -2012.- Vol. 340(1). - P.6142-6151. DOI 10.1088/1742-6596/340/1/012089.

11. Laura V. Castro, Eugenio A. Flore, Flavio Vazquez, Terpolymers as Flow Improvers for Mexican Crude Oils //Energy Fuels. - 2011.- Vol. 25. -P.539–544. DOI 10.1021/ef101074m.

12. Prabha Modi, Mr. Parth Modi, Zarna Patel, Dr. Ashish Nagar. An overview of different pour point depressant synthesized and their behavior on different crude oils//International Journal of creative research thoughts. – 2020.-Vol8(8). -P.241-252.

13. Hong-Yun Peng, Yun-Song Yang, and Guo-Rong Qi. *n*-Dioctadecyl fumarate-vinyl acetate copolymer: Synthesis, characterization and application as flow improver for oils//Petroleum Science and Technology. -2007.- Vol.20(1-2). - P.65-75-13. DOI 10.1081/LFT-120002087.

14. A.M. Al-Sabagh, M.R. Noor El-Din, R.E. Morsi, M.Z. Elsabee. Styrene -maleic anhydride copolymer esters as flow improvers of waxy crude oil//J. Pet Sei Eng. - 2009.-Vol.65(3)-P.139-146. DOI 10.1016/j.petrol.2008.12.022

15. Hongying Li, Jinjun Zhang, Chaofan Song, Guangyu Sun. The influence of the heating temperature on the yield stress and pour point of waxy crude oils//Journal of Petroleum Science and Engineering. - 2015, Vol. 135. - P.476-483. DOI 10.1016/j.petrol.2015.10.010.

Авторлар туралы мәлімет

Тилегенов А.А.- магистрант, Сафи Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті, Атырау, Қазақстан, e-mail: tlegenov.aisultan@bk.ru;

Әбілхайыров А.И.- химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Сафи Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті, Атырау, Қазақстан, e-mail: a.abilkhayrov@mail.ru;

Шамбилова Г.Қ.- химия ғылымдарының докторы, профессор, Сафи Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті және Х. Досмұхамедов атындағы Атырау университеті, Атырау, Қазақстан, e-mail: shambilova_gulba@mail.ru;

Қалауова А.С.- химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Х. Досмұхамедов атындағы Атырау университеті, Атырау, Қазақстан, e-mail: altynay.kalauova@gmail.com;

Жунусова Э.Б.- техника ғылымдарының кандидаты, Қ.Құлажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университеті АҚ, Астана, Қазақстан, e-mail: tahmina.66@mail.ru.

Information about the authors

Tilegenov АюА.-master's student, Safi Utebayev Atyrau University of Oil and Gas, Atyrau, Kazakhstan, e-mail: tlegenov.aisultan@bk.ru;

Abilkhairov A.I.- Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Safi Utebayev Atyrau oil and gas university, Atyrau, Kazakhstan, e-mail: a.abilkhayrov@mail.ru;

Shambilova G. K.- Doctor of Chemical Sciences, Professor, Safi Utebayev Atyrau oil and gas university named after & Kh. Dosmukhamedov Atyrau University, Atyrau, Kazakhstan, e-mail: shambilova_gulba@mail.ru;

Kalauova A. S. - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Kh. Dosmukhamedov Atyrau University, Atyrau,

Kazakhstan, e-mail: altynay.kalauova@gmail.com;

Zhunussova E.B. - Candidate of Technical Sciences, K.Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan, e-mail: tahmina.66@mail.ru,