

Аннотация

диссертации, представленной на соискание степени
доктора философии (PhD) по специальности 6D073900 – Нефтехимия
Жубанова Эмина Әбдірасулұлы

«Синтез и модификация полимерных депрессорных присадок для улучшения
низкотемпературных свойств парафинистых нефтей и нефтепродуктов»

Введение.

Работа направлена на разработку метода синтеза и модификации чередующихся сополимеров, а также синтеза гребнеобразных тройных сополимеров (терполимер) с депрессорно-диспергирующими свойствами, используемых в качестве депрессорных присадок (pour point depressant) для улучшения реологических и низкотемпературных свойств парафинистых нефтей и нефтепродуктов. Актуальность исследований заключается в разработке депрессорно-диспергирующих присадок, по своей эффективности не уступающие зарубежным аналогам. Новизна исследования заключается в том, что впервые разработан однореакторный метод модификации чередующихся сополимеров на основе малеинового ангидрида и α -олефина первичными аминами и жирными спиртами. Добавление присадки на основе сополимера модифицированного короткоцепным бутиламином в количестве 300 ppm (300 грамм на 1 тонну нефти) приводит к снижению динамической вязкости до 13 раз при 0°C, к снижению температуры потери текучести нефти до 18°C, ингибированию парафиноотложения до 71%, к снижению температуры предельного статического напряжения сдвига нефти (температура перезапуска нефтепровода) на 13°C. Кроме того, добавление депрессорно-диспергирующей присадки на основе терполимера к дизельному топливу марки “Л” приводит к снижению температуры потери текучести и предельной температуры фильтруемости.

Актуальность работы. Решение научно-технических задач по предотвращению парафиноотложения и улучшению текучести нефтей в Казахстане становится крайне важным аспектом в нефтегазовой промышленности, что прямо влияет на экономическую эффективность и прибыльность освоения и разработки новых месторождений нефти. Мировая отрасль нефтедобычи сталкивается с серьезными материальными расходами и техническими сложностями из-за увеличивающегося содержания тяжелых и высокопарафинистых нефтей, которые уже на данный момент оцениваются в диапазоне от 37% до 56%, что особенно актуально для нефтяных месторождений Казахстана, таких как Мангышлакский полуостров, Южно-Тургайская впадина и другие регионы. В некоторых странах из-за нерентабельности добычи этих нефтей отказываются от операций по их извлечению из недр Земли.

В настоящее время в технологии транспортировки аномальных высокопарафинистых нефтей широко используется метод термообработки нефти и путевого подогрева, сопряженный со значительными материальными

энергозатратами, которые снижают рентабельность процесса перекачки нефти по магистральным трубопроводам. Так, для транспорта нефти с месторождения Узень до ППН Самара протяженностью 1237 км вдоль магистрального нефтепровода находятся 13 печей подогрева. Если учесть рост цен на природный газ в последние 2–3 года, то становится очевидным, что данная технология не выдерживает ценовой конкурентоспособности по сравнению с методами химической обработки, то есть, введением депрессорных присадок, преимуществом которых является мягкие условия перекачки с сохранением приемлемых реологических параметров и температур кристаллизации или гелеобразования. Кроме того, строительство и эксплуатация печей подогрева оказывает отрицательное влияние на экологическое состояние воздушного бассейна региона. Аналогичная картина складывается и на нефтепроводе Кумколь-Атасу-Алашанкоу.

Цели исследования

Синтез полимерных депрессорных присадок и их исследование современными физико-химическими методами для улучшения текучести и ингибирования отложения парафинов и уменьшения температуры застывания нефти и дизельного топлива.

Задачи исследования

Синтез сополимеров специального назначения на основе виниловых мономеров. Подбор оптимального режима процесса сополимеризации - температуры, концентрации мономеров, инициатора на выход и молекулярную массу конечного продукта.

Модификация синтезированного сополимера длинноцепными пendantsными группами различной длины. Отработка режима модификации в зависимости от температуры и концентрации катализатора на количественный выход модифицированного сополимера.

Физико-химический анализ сополимера: определение молекулярной массы методом динамического светорассеяния, методом ИК-Фурье спектроскопии и ЯМР ^1H и ^{13}C определить функциональный состав сополимера.

Физико-химический анализ парафинистых нефтей, выбранных для последующего испытания сополимеров на депрессорную эффективность.

Исследование действия синтезированных сополимеров на реологическое поведение парафинистой нефти методом реометрии. Выбор режима термообработки нефти и оптимизация количества дозируемой полимерной добавки.

Определение динамической вязкости, напряжения сдвига, температуры потери текучести нефти без дозировки сополимера и с дозировкой сополимера.

Определение предельного напряжения сдвига по кривой текучести.

Оценка ингибирующего действия синтезированного сополимера на парафиноотложение нефти, методом «холодного стержня».

Испытание действия сополимеров на реологию парафинистой нефти на экспериментальном стенде "Модельный трубопровод".

Определение стабильности действия синтезированного сополимера на нефть во времени.

Исследование действия синтезированных сополимеров на низкотемпературные свойства дизельного топлива.

Оптические исследования нефти и дизельного топлива с использованием микроскопа падающего света.

Объектами исследования являлись полимеры на основе α -олефинов и малеинового ангидрида, первичные амины и жирные спирты, использованные для модификации и способные в качестве депрессорных присадок предотвращать процессы парафиноотложения и снижать температуру потери текучести высоковязких и высокопарафинистых нефтей Акшабулак и Ащысай, а также терполимер на основе октадецилметаркилата, малеинового ангидрида и бутилакрилата для исследования низкотемпературных свойств дизельного топлива.

Предметами исследования являлись:

1) Реакция образования гребнеобразных сополимеров методом свободно-радикальной полимеризации.

2) Синтез сополимеров на основе α -олефинов и малеинового ангидрида.

3) Синтез терполимеров на основе акрилатов и малеинового ангидрида.

4) Модификация синтезированных сополимеров первичными аминами и жирными спиртами.

5) Определение физико-химических свойств синтезированных и модифицированных сополимеров.

6) Испытание полученных сополимеров на нефти месторождения Ащысай и Акшабулак, исследование влияние синтезированных и модифицированных сополимеров на температурные, вязкостные и реологические свойства исследуемых нефтей.

7) Оптические методы исследования процесса образования кристаллов парафина в нефти в присутствии депрессорных присадок в условиях понижения температуры.

8) Испытание полученных сополимеров на депрессорную эффективность на модельном трубопроводе.

9) Испытание полученных терполимеров на улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива.

10) Оптические методы исследования процесса образования кристаллов парафина в дизельном топливе в присутствии депрессорных присадок в условиях понижения температуры.

Методы исследования. Общая методология проведения исследований включает синтетическую, исследовательскую и практическую часть. Используются методы полимеризации, амидирования, этерификации, ЯМР, FTIR спектроскопии, газо-жидкостной хроматографии, динамического рассеяния света, микроскоп падающего света, вискозиметрии, реологии, испытание на модельном трубопроводе, холодный палец (cold finger).

Положения, выносимые на защиту:

Разработана однореакторная методика синтеза сополимеров на основе малеинового ангидрида с α -олефинами и модификация длинноцепными первичными аминами и жирными спиртами, структура которых определена методами FTIR и ЯМР спектроскопии, молекулярная масса методом динамического рассеяния света.

Разработана методика получения терполимеров с депрессорно-диспергирующими свойствами на основе акрилатов и малеинового ангидрида, структура гребнеобразного полимера охарактеризована данными ИК-спектроскопии, молекулярная масса методом динамического рассеяния света.

Установлено, что разработанные депрессорные присадки улучшают низкотемпературные и реологические свойства парафинистых нефтей, снижая температуру потери текучести нефти до 15°C, что подтверждается результатами реологических и низкотемпературных испытаний.

Установлено, что депрессорно-диспергирующая присадка на основе терполимера снижает температуру застывания летнего дизельного топлива до 15°C, предельную температуру фильтруемости до 3 °C, что подтверждается результатами лабораторных испытаний и анализом морфологии кристаллов парафина.

Испытания парафинистых нефтей на модельном трубопроводе с применением разработанной депрессорной присадки показывает снижение температуры перезапуска нефтепровода.

Оценка ингибирующей способности разработанных депрессорных присадок по предотвращению образования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) показала их высокую эффективность, что подтверждается испытанием с использованием метода Cold finger.

Научная новизна работы. Разработан синтез полимерных депрессорных присадок на основе малеинового ангидрида с α -олефинами различной длиной цепи: додецен-1 (ДДЦ-МА), тетрадецен-1(ТДЦ-МА) и октадецен-1(ОДЦ-МА).

Разработан однореакторный способ модификации синтезированного сополимера пendantsкими группами различной длины. Сополимер ОДЦ-МА модифицировали пятью различными первичными аминами (октадециламин, гексадециламин, гексиламин, бутиламин и бензиламин) и жирными спиртами (бутанол, гексадеканол, октадеканол) различной длины.

Разработан синтез тройного сополимера на основе октадецилметакрилата, малеинового ангидрида и бутилакрилата для применения в качестве депрессорно-диспергирующей присадки для дизельных топлив марки (Л).

Структура синтезированных и модифицированных сополимеров подтверждено методами ЯМР ^1H и ^{13}C и ИК-Фурье спектроскопии. Определены физические свойства сополимеров как: молекулярная масса, характеристическая вязкость и температура плавления. Показана корреляция между значениями молекулярной массы и характеристической вязкости полимеров.

Показана эффективность синтезированных сополимеров как депрессорных присадок исследованы на нефтях месторождение Акшабулак и

Ащысай, а также в дизельном топливе ПКОП. Эффективность депрессорных присадок подтверждены различными методами исследования такими как: определение температуры потери текучести нефти и нефтепродуктов, реометрии, холодного пальца, оптической микроскопии. Проведены сравнительные реологические испытания действия синтезированных присадок на парафинистых нефтях в сравнении депрессорной присадкой Rauan-Nalco 51-02. Результаты исследований показывают, что присадка ОДЦ-МА/БА и присадка Rauan-Nalco 51-02 обладает одинаковой эффективностью.

Испытание действия присадки ОДЦ-МА/БА на опытно-экспериментальном стенде показало, что расчетное предельное статическое напряжения сдвига (2,86Па) нефти Акшабулак, транспортируемой на нефтепроводе «ГНПС Кумколь–ГНПС Б.Джумагалиева», без присадки достигается при 11°C, с вводом ОДЦ-МА/БА при температуре –2°C.

Показано, что низкотемпературные свойства дизельного топлива с дозированием ОДМА-МА-Бакр и коммерческой депрессорной присадки Keroflux 6100 от компаний BASF. Показано, что синтезированная депрессорная присадка достигает значения -27°C, что сравнимо с действием коммерческой присадки Keroflux 6100.

Научная значимость. Разработан одnoreакторный метод модификации чередующихся сополимеров на основе малеинового ангидрида и α -олефина первичными аминами и жирными спиртами. Установлено, что добавление присадки к нефти приводит к снижению динамической вязкости, температуры потери текучести нефти, ингибированию парафиноотложения, снижению температуры предельного статического напряжения сдвига нефти. Разработан метод получения депрессорно-диспергирующей присадки на основе гребнеобразного терполимера из длинноцепных и короткоцепных акрилатов, который снижает температуру потери текучести и предельной температуры фильтруемости дизельного топлива.

Практическая значимость заключается в разработке отечественных депрессорно-диспергирующих присадок для парафинистой нефти и дизельного топлива марки “Л” конкурирующих с зарубежными аналогами и соответствует приоритетным направлениям развития нефтегазовой отрасли РК, отраженным в Межотраслевом плане научно-технологического развития (МПНТР) Республики Казахстан. Результаты НИР представляется особо значимым для нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, что непосредственно отражается на экономической целесообразности и рентабельности освоения и разработки новых и введенных в эксплуатацию месторождений нефти.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования, в планировании научной работы, наборе исследуемого материала, углубленном анализе отечественной и зарубежной научной литературы, анализе и интерпретации результатов, лабораторных и инструментальных данных, их систематизации, обработке

данных с описанием полученных результатов, написании и оформлении рукописи диссертации, основных публикаций по выполненной работе.

Апробация работы. Результаты работы были представлены и обсуждены на международных конференциях:

Sixth international symposium frontiers in polymer science. Budapest, (Hungary), 2019. S.S. Kozhabekov, A.A. Zhubanov, Zh. Toktarbay. Synthesis of malein anhydride based triple copolymers with acrylates to improve low-temperature properties of diesel fuel.

Proceedings of the 6th International Conference on Fundamental and Applied Sciences, 27–35. (Malaysia) 2020. Kozhabekov, S. S., Zhubanov, A. A., Donenov, B. K., Makhmetova, A. R., & Abayev, T. B. Synthesis and modification of Pour Point depressant (PPD) based on copolymers of α -olefins and maleic anhydride for waxy crude oil. https://doi.org/10.1007/978-981-16-4513-6_3

V International Conference on Colloid chemistry and Physicochemical mechanics Saint-Petersburg (Russia). S.S. Kozhabekov A.A. Zhubanov, Zh. Toktarbay. Development of nanostructured polymer additived emulsion types//, 2018, 294-295.

Публикации. Результаты выполненной работы отражены в 10 научных работах, в том числе:

- в 2 статьях, опубликованных в международных научных изданиях, имеющих импакт-фактор по данным информационной базы Web of Science компании Clarivate Analytics, или входящем в базу данных Scopus компании Elsevier;

- в 4 статьях, опубликованных в журналах КОКСОН;

- в 3 тезисах международных, научных симпозиумов и конференций.

- в 1 патенте на полезную модель Республики Казахстан.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам

Диссертация вписывается в рамки «Концепции развития топливно-энергетического комплекса Республики Казахстан на 2023 – 2029 годы», в частности, пункта 2.4, посвященного нефтяной промышленности. Развитие нефтетранспортной инфраструктуры и обеспечение стабильности поставок нефтяного сырья на внутренний рынок имеют первостепенное значение для энергетической безопасности страны. Таким образом, данная работа направлена на исследование и разработку депрессорных присадок, повышающих эффективность транспортировки нефти, способствующих укреплению этих ключевых аспектов, что является важным вкладом в устойчивое развитие топливно-энергетического комплекса Республики Казахстан.

Работа выполнена в рамках проекта программно-целевого финансирования (ПЦФ) по НИР по теме: «Решение стратегических и прикладных задач в нефтегазовой отрасли Казахстана» на 2018-2020 гг. Раздел 2. «Разработка технологии синтеза полимерных присадок специального назначения для нефтегазовой отрасли» BR05236800, а также в рамках проекта грантового финансирования (ГФ) по НИР по теме: «Синтез и модификация

сополимеров на основе виниловых мономеров в качестве депрессорных присадок для парафинистых нефтей» согласно договору № "335" от "24" ноября 2020 г. с КН МОН РК AP08855445.

Вклад докторанта в подготовку каждой публикации

1. "Synthesis of copolymers based on maleic anhydride and α -olefins and modification with primary amines as pour point depressant (PPD) for waxy crude oils" Формулирование исследовательской проблемы, разработка методологии, проведение экспериментальных работ, сбор и анализ данных, написание текста статьи, редактирование и корректура, взаимодействие с рецензентами.

2. "Study the rheological properties of waxy oil with modified pour point depressants for the South Turgai oil field in Kazakhstan." Проведение экспериментальных работ, сбор и анализ данных, написание текста статьи, редактирование и корректура.

3. Modification of copolymers based on olefin and maleic anhydride as pour point depressant for waxy oils. Проведение экспериментальных работ, сбор и анализ данных, написание текста статьи, редактирование и корректура.

4. Amidation of Polyethylene-Acrylic Acid Copolymer as Pour Point Depressants for Waxy Crude Oils. Формулирование исследовательской проблемы, проведение экспериментальных работ, разработка методологии, сбор и анализ данных, написание текста статьи, редактирование и корректура, взаимодействие с рецензентами

5. Синтез и исследование депрессорной присадки для парафинистых нефтей на основе α -олефинов и малеинового ангидрида. Формулирование исследовательской проблемы, разработка методологии, проведение экспериментальных работ, сбор и анализ данных, написание текста статьи, редактирование и корректура, взаимодействие с рецензентами.

6. Modified ethylene-vinyl acetate copolymer as a depressant of pour point wax oil. Формулирование исследовательской проблемы, проведение экспериментальных работ, сбор и анализ данных, написание текста статьи, редактирование и корректура.

7. Synthesis of malein anhydride based triple copolymers with acrylates to improve low-temperature properties of diesel fuel. Идентификация ключевых аспектов исследования, структурирование материала, написание тезиса, подготовка визуальных материалов, проверка соответствия формальным требованиям.

8. Synthesis and modification of Pour Point depressant (PPD) based on copolymers of α -olefins and maleic anhydride for waxy crude oil. Идентификация ключевых аспектов исследования, структурирование материала, написание тезиса, подготовка визуальных материалов, проверка соответствия формальным требованиям.

9. Development of nanostructured polymer additived emulsion types. Идентификация ключевых аспектов исследования, структурирование материала, написание тезиса, подготовка визуальных материалов, проверка соответствия формальным требованиям.

10. Депрессорная присадка, способ получения алкиламида фумаровой кислоты и применение алкиламида фумаровой кислоты. Идентификация изобретения, исследование патентного ландшафта, разработка прототипа, подготовка технической документации, написание патентной заявки, проверка и редактирование, взаимодействие с патентными поверенными, подготовка к экспертизе.

Краткое содержание диссертации.

Во введении приведена актуальность диссертационной работы и представлены ее основные положения.

В первой главе диссертации представлен анализ текущего состояния технологических и научных достижений в области снижения вязкости, текучести и температуры текучести нефти и нефтепродуктов. Выявлены причины и закономерности образования кристаллов парафинов и асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО). Описаны основные виды полимерных депрессорных присадок. Установлена взаимосвязь между групповым составом нефти и процессом образования парафиновых и АСПО отложений.

Во второй главе приведены сведения о исходных реагентах, методы синтеза полимеров и основные методические данные, которые были использованы при проведении диссертационной работы.

Третья глава посвящена физико-химическим свойствам парафинистой нефти и нефтепродуктов, а также синтезированных полимеров. Представлены результаты лабораторных испытания полученных сополимеров и терполимеров в качестве депрессорных присадок для нефти и дизельного топлива. Приведены результаты измерения температуры потери текучести нефти Акшабулак и Ащысай в присутствии полученных депрессорных присадок. Показан эффект влияния присадок на реологические свойства исследуемых нефтей. Определена эффективность ингибирования парафиноотложения на установке «холодный палец». Представлены результаты испытаний эффективности депрессорных присадок для перезапуска нефтепровода на модельном трубопроводе.

В заключении приведены основные результаты и выводы по диссертационной работе.

Аннотация

Жұбанов Әмин Әбдірасулұлының 6D073900 – Мұнай химиясы мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесіне ұсынылған " Парафинді мұнайлар мен мұнай өнімдерінің төмен температуралық қасиеттерін жақсарту үшін полимерлі депрессорлық қоспаларды синтездеу және модификациялау" атты диссертациясына арналған

Кіріспе

Бұл жұмыстың мақсаты - балама сополимерлерді синтездеу және модификациялау әдісін әзірлеу және парафинді мұнайлар мен мұнай өнімдерінің реологиялық және төмен температуралық қасиеттерін жақсарту үшін депрессорлық және диспергирлеу қасиеттері бар тарақ тәрізді үштік сополимерлерді (терполимерлерді) синтездеу. Зерттеудің өзектілігі - шетелдік аналогтардан кем түспейтін депрессорлар мен диспергирлеу қоспаларын әзірлеуде жатыр. Зерттеудің жаңалығы - алғаш рет малеин ангидридi және α -олефин негізінде бір реакторлық әдіспен балама сополимерлерді бастапқы аминдермен және майлы спирттермен модификациялау әдісі әзірленді. Қысқа тізбекті бутиламин негізіндегі сополимер модификациясына негізделген қоспаның 300 ppm мөлшерін (тонна мұнайға 300 грамм) қосу динамикалық тұтқырлықты 0°C кезінде 13 есе төмендетуге, мұнайдың ағу нүктесін 18°C-қа төмендетуге, парафиннің түзілуін 71% дейін тежеуге және мұнайдың статикалық ығысу кернеуінің температурасының (мұнай құбырының қайта іске қосу температурасы) 13°C төмендеуіне әкеледі. Сонымен қатар, терполимер негізіндегі депрессорлық және диспергирлеу қоспасын "L" маркалы дизель отынына қосу ағу нүктесін және суық сүзгіден өткізу нүктесін (CFPP) төмендетеді.

Жұмыстың өзектілігі. Қазақстандағы мұнай ағымын жақсарту және парафиннің түзілуін болдырмауға байланысты ғылыми-техникалық мәселелерді шешу мұнай-газ өнеркәсібінің маңызды аспектісіне айналып, жаңа мұнай кен орындарын игерудің экономикалық тиімділігі мен рентабельділігіне тікелей әсер

етеді. Дүниежүзілік мұнай өнеркәсібі ауыр және жоғары парафинді мұнайлардың үлесі артып келе жатқандықтан, айтарлықтай материалдық шығындар мен техникалық қиындықтарға тап болады, қазіргі уақытта бұл үлес 37%-дан 56%-ға дейін бағаланады, бұл әсіресе Маңғышлақ түбегі, Оңтүстік Торғай бассейні және Қазақстанның басқа аймақтарындағы мұнай кен орындары үшін өзекті. Кейбір елдерде бұл мұнайларды өндіру тиімсіз болғандықтан, оларды жер қойнауынан алу жұмыстары тоқтатылуда.

Қазіргі уақытта жоғары парафинді мұнайларды тасымалдау технологиясында мұнайды жылумен өңдеу әдісі және маршруті бойынша қыздыру кеңінен қолданылады, бұл мұнайды негізгі құбырлар арқылы айдау процесінің рентабельділігін төмендететін айтарлықтай материалдық және энергетикалық шығындармен байланысты. Мысалы, Узень кен орнынан Самара тасымалдау пунктіне (ППС) дейін ұзындығы 1237 км негізгі мұнай құбыры бойынша мұнайды тасымалдау үшін 13 қыздыру пеші бар. Соңғы 2-3 жылда табиғи газ бағасының өсуін ескере отырып, бұл технология химиялық өңдеу әдістерімен, яғни депрессорлардың енгізілуімен салыстырғанда баға бәсекелестігіне төтеп бермейтіні анық болады, олар нәзік айдау жағдайларының артықшылығына ие, ал реологиялық параметрлер мен кристалдану немесе геледеу температураларын сақтау кезінде қабылданады. Сонымен қатар, қыздыру пештерін салу және пайдалану аймақтың ауа бассейнінің экологиялық жағдайына теріс әсер етеді. Ұқсас жағдай Кумколь-Атасу-Алашанькоу мұнай құбырында байқалады.

Әлемдегі жетекші депрессор өндірушілерінің бағалары тоннасына 6 000-нан 8 000 долларға дейін өзгереді, бұл жоғары парафинді мұнайлардың үлесі мен мұнай мен мұнай өнімдерінің бағасының өсуіне байланысты жыл сайын өсуде.

Зерттеудің мақсаттары

Полимерлі депрессант қоспаларды синтездеу және оларды аққыштығын жақсарту және парафиннің шөгуін тежеу және мұнай мен дизельдік отынның төгілу температурасын төмендету үшін заманауи физика-химиялық әдістерді қолдану арқылы зерттеу.

Зерттеу міндеттері

Винил мономерлері негізіндегі арнайы мақсаттағы сополимерлерді синтездеу. Кополимерлеу процесінің оңтайлы режимін таңдау - температура, мономерлердің концентрациясы, ақырғы өнімнің шығымы мен молекулалық массасы үшін бастамашы.

Әртүрлі ұзындықтағы ұзын тізбекті топтармен синтезделген сополимерді модификациялау. Модификация режимін әзірлеу, температура мен катализатор концентрациясына байланысты модификацияланған сополимердің сандық шығымы үшін.

Сополимердің физика-химиялық талдауы: динамикалық жарықты шашырату арқылы молекулалық массаны анықтау, FTIR және ¹H және ¹³C ЯМР спектроскопиясы арқылы сополимердің функционалдық құрамын анықтау.

Кополимердің ағу температурасын төмендету тиімділігін одан әрі сынау үшін таңдалған парафинді мұнайлардың физика-химиялық талдауы.

Реометрия көмегімен синтезделген сополимерлердің парафинді мұнайдың реологиялық қасиеттеріне әсерін зерттеу. Мұнайды термиялық өңдеу режимін таңдау және полимерлік қоспаның мөлшерін оңтайландыру.

Сополимердің мөлшерінсіз және мөлшерінсіз мұнайдың динамикалық тұтқырлығын, ығысу кернеуін және ағу температурасын анықтау.

Ағын қисығынан сыни ығысу кернеуін анықтау.

Парафиннің мұнайға түзілуін "суық саусақ" әдісімен тежеу бойынша синтезделген сополимердің ингибиторлық әсерін бағалау.

Сополимерлердің парафинді мұнайдың реологиясына әсерін "Модельдік құбыр" эксперименттік қондырғысында сынау.

Синтезделген сополимердің уақыт өте келе мұнайда тұрақтылығын анықтау.

Синтезделген сополимерлердің дизель отынының төмен температуралық қасиеттеріне әсерін зерттеу.

Жарық микроскопиясын қолдана отырып, мұнай мен дизель отынын оптикалық зерттеу.

Зерттеу объектілері ретінде α -олефиндер мен малеин ангидридi негiзiндегi полимерлер, модификациялауға пайдаланылған бастапқы аминдер мен майлы спирттер және Ақшабұлақ және Ашысаи кен орындарынан жоғары тұтқырлықты және жоғары парафиндi мұнайлардың ағу температурасын төмендету үшін депрессорлар ретінде әрекет ете алатын терполимер.

Зерттеу әдiстерi. Жалпы зерттеу әдiстемесi синтетикалық, зерттеушiлiк және практикалық бөлiмдi қамтиды. Қолданылған әдiстер: полимерлеу, амидация, этерификация, ЯМР, FTIR спектроскопиясы, газ-сұйықтық хроматографиясы, жарықтың динамикалық шашырауы, түскен жарық микроскопы, вискозиметрия, реология, модельдiк құбырларды сынау, суық саусақ.

Қорғауға ұсынылатын ережелер:

Малеин ангидридi және α -олефиндер негiзiндегi сополимерлердi синтездеу үшін бiр реакторлы әдiс әзiрлендi және оларды ұзын тiзбектi алғашқы аминдер және майлы спирттермен модификациялау әдiсi жасалды. Құрылым FTIR және NMR спектроскопиясы арқылы анықталды, ал молекулалық масса динамикалық жарық шашырату арқылы өлшендi.

Акрилаттар және малеин ангидридi негiзiндегi қату температурасын төмендететiн және диспергенттiк қасиеттерi бар терполимерлердi алу әдiсi жасалды. Тарақ тәрiздi полимердiң құрылымы FTIR спектроскопиясы арқылы сипатталды және оның молекулалық массасы динамикалық жарық шашырату арқылы өлшендi.

Дамыған депрессант қоспалар мұнайлардың төмен температуралық және реологиялық қасиеттерiн жақсартатыны анықталды, мұнайдың қату температурасын 15°C-қа дейiн төмендету расталды, реологиялық және төмен температуралық сынақтармен.

Терполимер негiзiндегi қату температурасын төмендететiн және диспергенттiк қоспаның жазғы дизель отынының қату температурасын 15°C-қа дейiн және суық сүзгiлеу тығындалу нүктесiн 3°C-қа дейiн төмендететiнi

анықталды, бұл зертханалық сынақтармен және парафин кристалдарының морфологиясын талдаумен расталды.

Модельді құбырда дамыған депрессант қоспасын қолдану арқылы қату температурасын төмендету көрсетілді

АСПО түзілуін болдырмау үшін дамыған депрессант қоспаларының ингибирлеу қабілеті жоғары тиімділігін көрсетті, бұл "Суық саусақ" әдісімен сынақтармен расталды.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы. Тізбек ұзындығы әртүрлі α -олефиндері бар малеин ангидридіне негізделген полимерді депрессант қоспаларының синтезі жасалды: додецен-1 (DDC-MA), тетрадецен-1 (TDC-MA) және октадецен-1 (ODC-MA).

Синтезделген сополимерді әртүрлі ұзындықтағы аспалы топтармен модификациялаудың бір қазандық әдісі әзірленді. ODC-MA сополимері бес түрлі бастапқы аминдермен (октадециламин, гексадециламин, гексиламин, бутиламин және бензиламин) және әртүрлі ұзындықтағы майлы спирттермен (бутанол, гексадеканол, октадеканол) модификацияланды.

Октадецилметакрилат, малеин ангидриді және бутилакрилат негізіндегі үштік сополимер синтезі (L) маркалы дизель отындары үшін депрессант-дисперсиялық қоспа ретінде пайдалану үшін әзірленген.

Синтезделген және модификацияланған сополимерлердің құрылымы ^1H және ^{13}C ЯМР және ИҚ-Фурье спектроскопиясы арқылы расталды. Сополимерлердің физикалық қасиеттері: молекулалық массасы, меншікті тұтқырлығы және балқу температурасымен анықталады. Полимерлердің молекулалық салмағы мен меншікті тұтқырлығының мәндері арасында корреляция көрсетілген.

Синтезделген сополимерлердің депрессант қоспалар ретінде тиімділігі дәлелденді, олар Ақшабұлақ және Ащысай кен орындарындағы мұнайларда, сондай-ақ ПҚОП дизель отынында зерттелді. Депрессиялық қоспалардың тиімділігі әртүрлі зерттеу әдістерімен дәлелденді, мысалы: мұнай және мұнай өнімдерінің құйылу температурасын анықтау, реометрия, суық саусақ,

оптикалық микроскопия. Рауан-Налко 51-02 депрессант қоспасымен салыстырғанда синтезделген қоспалардың парафинді мұнайларға әсерін салыстырмалы реологиялық сынақтар жүргізілді. Зерттеу нәтижелері ODC-MA/BA қоспасы мен Raуan-Nalco 51-02 қоспасы бірдей тиімді екенін көрсетеді.

ODC-MA/BA қоспасының тәжірибелік сынақ стендіне әсерін сынау «ГНПС Құмкөл – ГНПС Б.Жұмағалиев» мұнай құбыры бойынша қоспасыз тасымалданатын Ақшабұлақ мұнайының есептелген максималды статикалық ығысу кернеуіне (2,86 Па) қол жеткізілетінін көрсетті. 11°C, ODC-MA/BA енгізгенде –2°C температурада.

Дизельдік отынның төмен температуралық қасиеттері ODMA-MA-Ваkr және BASF фирмасының Keroflux 6100 коммерциялық депрессант қоспасын мөлшерлеу арқылы көрсетілді. Синтезделген депрессиялық қоспаның -27°C мәніне жететіні көрсетілді, бұл Keroflux 6100 коммерциялық қоспасының әсерімен салыстыруға болады.

Жұмыстың ғылыми маңыздылығы. Малеин ангидридіне және α -олефинге негізделген ауыспалы сополимерлерді бастапқы аминдермен және майлы спирттермен модификациялау үшін бір ыдысты әдіс әзірленді. Мұнайға қоспа қосу динамикалық тұтқырлықтың, мұнайдың құйылу температурасының төмендеуіне, парафиннің шөгуінің тежелуіне және мұнайдың соңғы статикалық ығысу кернеуінің температурасының төмендеуіне әкелетіні анықталды. Ұзын және қысқа тізбекті акрилаттардан тарақ тәрізді терполимер негізінде дизельдік отынның құю температурасын және сүзгіштік шекті температурасын төмендететін депрессант-дисперсиялық қоспаны алу әдісі әзірленді.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы. Шетелдік аналогтармен бәсекелесетін және Қазақстан Республикасының мұнай-газ саласын дамытудың басым бағыттарына сәйкес келетін «L» маркалы парафинді мұнай мен дизель отынына арналған отандық депрессант-дисперсті қоспаларды әзірлеуде, Қазақстан Республикасының ғылыми-техникалық дамудың салааралық жоспарында (ҒҒТЖ) көрсетілген. Зерттеу жұмысының нәтижелері әсіресе мұнай өндіру және мұнай өңдеу өнеркәсібі үшін маңызды болып көрінеді, бұл жаңа

және іске қосылған мұнай кен орындарын игеру мен игерудің экономикалық орындылығы мен рентабельділігіне тікелей әсер етеді.

Өтініш берушінің жеке үлесі диссертациялық зерттеудің барлық кезеңдеріне, ғылыми жұмысты жоспарлауға, зерттеу материалын жинақтауға, отандық және шетелдік ғылыми әдебиеттерді терең талдауға, нәтижелерді, зертханалық және аспаптық мәліметтерді талдау мен интерпретациялауға, олардың тікелей қатысуынан тұрады. жүйелеу, алынған нәтижелерді сипаттай отырып мәліметтерді өңдеу, диссертацияның қолжазбасын жазу және жобалау, орындалған жұмыс бойынша негізгі басылымдар.

Жұмыстың мақұлдануы. Нәтижелер келесі халықаралық конференцияларда ұсынылды және талқыланды:

Алтыншы Халықаралық Полимер Ғылымының Алғы Шептері Симпозиумы. Будапешт, (Венгрия), 2019. С.С. Қожабеков, А.А. Жұбанов, Ж. Тоқтарбай. Дизель отынының төмен температуралық қасиеттерін жақсарту үшін акрилаттармен малеин ангидридін негізінде үштік сополимерлерді синтездеу.

6-шы Халықаралық Негізгі және Қолданбалы Ғылымдар Конференциясының еңбектері, 27–35. (Малайзия) 2020. Қожабеков, С. С., Жұбанов, А. А., Доненов, Б. К., Махметова, А. Р., және Абаев, Т. Б. Парафинді шикі мұнайға арналған α -олефиндер мен малеин ангидридін сополимерлерін негізінде қату температурасын төмендететін қоспаны (PPD) синтездеу және модификациялау. https://doi.org/10.1007/978-981-16-4513-6_3

V International Conference on Colloid chemistry and Physicochemical mechanics Saint-Petersburg (Russia). S.S. Kozhabekov A.A. Zhubanov, Zh. Toktarbay. Development of nanostructured polymer additived emulsion types//, 2018, 294-295

Жарияланымдар. Орындалған жұмыстардың нәтижелері 10 ғылыми жұмыста көрсетілген, оның ішінде:

- 2 мақала Clarivate Analytics Web of Science ақпараттық базасы бойынша импакт-факторы бар немесе Elsevier Scopus деректер базасына енгізілген халықаралық ғылыми журналдарда;

- 4 мақала Қазақстан Республикасы Оқу-ағарту министрлігінің Білім саласында сапаны қамтамасыз ету комитетіне бағынатын журналдарда;

- 3 халықаралық, ғылыми симпозиумдар мен конференциялардың тезистерінде.

- 1 Қазақстан Республикасының пайдалы моделі патентінде.

Ғылыми даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі

Диссертация «Қазақстан Республикасының отын-энергетика кешенін дамытудың 2023 – 2029 жылдарға арналған тұжырымдамасы» шеңберінде, атап айтқанда, мұнай өнеркәсібіне арналған 2.4 тармаққа сәйкес келеді. Мұнай тасымалдау инфрақұрылымын дамыту және мұнай шикізатын ішкі нарыққа жеткізудің тұрақтылығын қамтамасыз ету елдің энергетикалық қауіпсіздігін қамтамасыз ету үшін аса маңызды болып табылады. Осылайша, бұл жұмыс Қазақстан Республикасының отын-энергетика кешенінің тұрақты дамуына маңызды үлес болып табылатын осы негізгі аспектілерді нығайтуға көмектесетін мұнайды тасымалдау тиімділігін арттыратын депрессиялық қоспаларды зерттеуге және дамытуға бағытталған.

Бұл жұмыс 2018-2020 жылдарға арналған "Қазақстан мұнай-газ өнеркәсібінің стратегиялық және қолданбалы міндеттерін шешу" тақырыбы бойынша бағдарламалық-мақсатты қаржыландыру жобасы шеңберінде жүргізілді. 2-бөлім. "Мұнай-газ өнеркәсібіне арналған арнайы мақсаттағы полимерлік қоспалар синтездеу технологиясын әзірлеу" BR05236800, сондай-ақ 2020 жылғы "24" қарашадағы № "335" келісімшарты бойынша KN MES RK AP08855445 тақырыбы бойынша "Парафинді мұнайларға арналған депрессорлық қоспалар ретінде винил мономерлері негізіндегі сополимерлерді синтездеу және модификациялау" ғылыми-зерттеу гранттық қаржыландыру жобасы шеңберінде.

Әрбір басылымды дайындауға докторанттың қосқан үлесі

1. "Synthesis of copolymers based on maleic anhydride and α -olefins and modification with primary amines as pour point depressant (PPD) for waxy crude oils".

Зерттеу мәселесін тұжырымдау, әдістемесін жасау, эксперименттік жұмыстарды жүргізу, мәліметтерді жинау және талдау, мақала мәтінін жазу, редакциялау және түзету, рецензенттермен өзара әрекеттесу..

2. “Study the rheological properties of waxy oil with modified pour point depressants for the South Turgai oil field in Kazakhstan.” Эксперименттік жұмыстарды жүргізу, мәліметтерді жинау және талдау, мақала мәтінін жазу, өңдеу және түзету.

3. Modification of copolymers based on olefin and maleic anhydride as pour point depressant for waxy oils. Эксперименттік жұмыстарды жүргізу, мәліметтерді жинау және талдау, мақала мәтінін жазу, өңдеу және түзету.

4. Amidation of Polyethylene-Acrylic Acid Copolymer as Pour Point Depressants for Waxy Crude Oils. Зерттеу мәселесін тұжырымдау, эксперименттік жұмыстарды жүргізу, әдістемені әзірлеу, деректерді жинау және талдау, мақала мәтінін жазу, редакциялау және түзету, рецензенттермен өзара әрекеттесу.

5. Синтез и исследование депрессорной присадки для парафинистых нефтей на основе α -олефинов и малеинового ангидрида. Зерттеу мәселесін тұжырымдау, әдістемесін жасау, эксперименттік жұмыстарды жүргізу, мәліметтерді жинау және талдау, мақала мәтінін жазу, редакциялау және түзету, рецензенттермен өзара әрекеттесу.

6. Modified ethylene-vinyl acetate copolymer as a depressant of pour point wax oil. Зерттеу мәселесін тұжырымдау, эксперименттік жұмыстарды жүргізу, мәліметтерді жинау және талдау, мақала мәтінін жазу, өңдеу және түзету.

7. Synthesis of malein anhydride based triple copolymers with acrylates to improve low-temperature properties of diesel fuel. Зерттеудің негізгі аспектілерін анықтау, материалды құрылымдау, дипломдық жұмысты жазу, көрнекі материалдарды дайындау, формальды талаптарға сәйкестігін тексеру.

8. Synthesis and modification of Pour Point depressant (PPD) based on copolymers of α -olefins and maleic anhydride for waxy crude oil. Зерттеудің негізгі аспектілерін анықтау, материалды құрылымдау, дипломдық жұмысты жазу, көрнекі материалдарды дайындау, формальды талаптарға сәйкестігін тексеру.

9. Development of nanostructured polymer additived emulsion types. Зерттеудің негізгі аспектілерін анықтау, материалды құрылымдау, дипломдық жұмысты жазу, көрнекі материалдарды дайындау, формальды талаптарға сәйкестігін тексеру.

10. Депрессорная присадка, способ получения алкиламида фумаровой кислоты и применение алкиламида фумаровой кислоты. Өнертабысты сәйкестендіру, патенттік ландшафттық зерттеулер, тәжірибелік үлгіні әзірлеу, техникалық құжаттаманы дайындау, патенттік өтінімді жазу, қарау және өңдеу, патенттік сенім білдірілген өкілдермен өзара әрекеттесу, сараптамаға дайындау.

Диссертацияның қысқаша мазмұны.

Кіріспе диссертациялық жұмыстың өзектілігін сипаттайды және оның негізгі ережелерін ұсынады.

Бірінші тарауында мұнай мен мұнай өнімдерінің тұтқырлығын, аққыштығын және құйылу температурасын төмендету саласындағы технологиялық және ғылыми жетістіктердің қазіргі жағдайына талдау жасалған. Парафин кристалдарының және асфальтты-шайырлы-парафинді шөгінділердің (АРПД) пайда болу себептері мен заңдылықтары анықталды. Полимерді басатын қоспалардың негізгі түрлері сипатталған. Мұнайдың топтық құрамы мен парафиндік және парафиндік шөгінділердің түзілу процесі арасында байланыс орнатылды.

Екінші тарауда бастапқы реагенттер, полимерлерді синтездеу әдістері және диссертациялық жұмысты орындауда пайдаланылған негізгі әдістемелік мәліметтер туралы ақпарат берілген.

Үшінші тарауда парафинді мұнай мен мұнай өнімдерінің, сонымен қатар синтезделген полимерлердің физика-химиялық қасиеттеріне арналған. Алынған сополимерлер мен терполимерлерді мұнай мен дизель отынына депрессант қоспалар ретінде зертханалық сынау нәтижелері берілген. Ақшабұлақ және Ащысай мұнайының құйылу температурасын алынған депрессант қоспалардың қатысында өлшеу нәтижелері келтірілген. Зерттелетін мұнайлардың реологиялық қасиеттеріне қоспалардың әсері көрсетілген. «Суық саусақ»

қондырғысының көмегімен парафинді тұндыруды тежеу тиімділігі анықталды. Модельдік құбырда мұнай құбырын қайта іске қосу үшін депрессант қоспалардың тиімділігін сынау нәтижелері берілген.

Қорытындыда диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері мен қорытындылары берілген.

Abstract

of the dissertation submitted for the degree of
Doctor of Philosophy (PhD) in the specialty 6D073900 – Petrochemistry
by Zhubanov Amin Abdirasululy

“Synthesis and modification of polymer pour point depressants to improve the low-temperature properties of waxy oils and petroleum products”

Introduction

This work aims to develop a method for synthesizing and modifying alternating copolymers and to synthesize comb-like ternary copolymers (terpolymers) with pour point depressant and dispersant properties used as pour point depressants to improve the rheological and low-temperature properties of waxy crude oils and petroleum products. The relevance of the research lies in the development of pour point depressants and dispersant additives that are not inferior in effectiveness to foreign analogs. The novelty of the research is that for the first time, a one-reactor method for modifying alternating copolymers based on maleic anhydride and α -olefin with primary amines and fatty alcohols has been developed. The addition of an additive based on a copolymer modified with short-chain butylamine in the amount of 300 ppm (300 grams per ton of oil) leads to a reduction in dynamic viscosity up to 13 times at 0°C, a decrease in the pour point of oil by 18°C, inhibition of wax deposition up to 71%, and a reduction in the critical static shear stress temperature of oil (restart temperature of the pipeline) by 13°C. Furthermore, the addition of a pour point depressant and dispersant additive based on a terpolymer to diesel fuel grade “L” leads to a decrease in the pour point and the cold filter plugging point (CFPP).

Relevance of the work. Solving scientific and technical problems related to preventing wax deposition and improving oil flow in Kazakhstan is becoming a crucial aspect of the oil and gas industry, directly impacting the economic efficiency and profitability of developing new oil fields. The global oil industry faces significant material costs and technical difficulties due to the increasing content of heavy and high-wax crude oils, currently estimated to range from 37% to 56%, which is especially

relevant for oil fields in Kazakhstan, such as the Mangyshlak Peninsula, the South Turgai Basin, and other regions. In some countries, due to the unprofitability of extracting these oils, operations to extract them from the earth's depths are being abandoned.

Currently, the technology of transporting abnormally high-wax crude oils widely uses the method of thermal treatment of oil and en-route heating, associated with significant material and energy costs, which reduce the profitability of the oil pumping process through main pipelines. For example, for transporting oil from the Uzen field to the Samara transfer point (PPS) with a length of 1237 km along the main oil pipeline, there are 13 heating furnaces. Considering the rise in natural gas prices over the past 2–3 years, it becomes obvious that this technology does not withstand price competitiveness compared to chemical treatment methods, i.e., the introduction of pour point depressants, which have the advantage of gentle pumping conditions while maintaining acceptable rheological parameters and temperatures of crystallization or gelation. Moreover, the construction and operation of heating furnaces negatively impact the ecological condition of the air basin in the region. A similar situation exists on the Kumkol-Atasu-Alashankou oil pipeline.

The prices of the world's leading manufacturers of pour point depressants range from \$6,000 to \$8,000 per ton, increasing annually due to the growing share of abnormally high-wax crude oils and rising oil and petroleum product prices.

Research objects

Synthesis of polymer depressant additives and their study by modern physical and chemical methods to improve fluidity and inhibit paraffin deposition and reduce the pour point of oil and diesel fuel.

Research subjects

Synthesis of special-purpose copolymers based on vinyl monomers. Selection of the optimal copolymerization process regime - temperature, concentration of monomers, initiator for yield and molecular weight of the final product.

Modification of the synthesized copolymer with long-chain pendant groups of varying lengths. Development of the modification regime depending on the

temperature and catalyst concentration for the quantitative yield of the modified copolymer.

Physico-chemical analysis of the copolymer: determination of molecular weight by dynamic light scattering, functional composition of the copolymer by FTIR and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

Physico-chemical analysis of waxy crude oils selected for subsequent testing of the copolymers for pour point depression efficiency.

Investigation of the synthesized copolymers' effect on the rheological behavior of waxy crude oil by rheometry. Selection of the thermal treatment regime of oil and optimization of the dosage of the polymer additive.

Determination of dynamic viscosity, shear stress, and pour point of oil without and with the dosage of the copolymer.

Determination of critical shear stress from the flow curve.

Assessment of the synthesized copolymer's inhibitory effect on wax deposition in oil using the "cold finger" method.

Testing the copolymers' effect on the rheology of waxy crude oil on an experimental setup "Model Pipeline."

Determination of the synthesized copolymer's stability in oil over time.

Investigation of the synthesized copolymers' effect on the low-temperature properties of diesel fuel.

Optical studies of oil and diesel fuel using a light microscopy.

The research objects were polymers based on α -olefins and maleic anhydride, primary amines, and fatty alcohols used for modification and capable of acting as pour point depressants to prevent wax deposition and reduce the pour point of highly viscous and high-wax crude oils from Akshabulak and Ashysai fields, as well as a terpolymer based on octadecyl methacrylate, maleic anhydride, and butyl acrylate for studying the low-temperature properties of diesel fuel.

The subjects of the study were:

The reaction of forming comb-like copolymers by free-radical polymerization.

Synthesis of copolymers based on α -olefins and maleic anhydride.

Synthesis of terpolymers based on acrylates and maleic anhydride.

Modification of synthesized copolymers with primary amines and fatty alcohols.

Determination of the physico-chemical properties of synthesized and modified copolymers.

Testing the obtained copolymers on crude oil from the Ashysai and Akshabulak fields, studying the effect of synthesized and modified copolymers on the temperature, viscosity, and rheological properties of the studied oils.

Optical methods for studying the process of wax crystal formation in oil in the presence of pour point depressants under temperature reduction conditions.

Testing the obtained copolymers for pour point depression efficiency on a model pipeline.

Testing the obtained terpolymers to improve the low-temperature properties of diesel fuel.

Optical methods for studying the process of wax crystal formation in diesel fuel in the presence of pour point depressants under temperature reduction conditions.

Research methods. The general methodology of the research includes synthetic, research and practical parts. The methods of polymerization, amidation, esterification, NMR, FTIR spectroscopy, gas-liquid chromatography, dynamic light scattering, incident light microscope, viscometry, rheology, testing on a model pipeline, cold finger were used.

Provisions for defense. A single-reactor method for synthesizing copolymers based on maleic anhydride with α -olefins and modifying them with long-chain primary amines and fatty alcohols was developed. The structure was determined using FTIR and NMR spectroscopy, and the molecular mass was measured using dynamic light scattering.

A method for obtaining terpolymers with pour point depressant and dispersant properties based on acrylates and maleic anhydride was developed. The structure of the comb polymer was characterized by FTIR spectroscopy and its molecular mass by dynamic light scattering.

It was established that the developed depressant additives improve the low-temperature and rheological properties of waxy oils, reducing the pour point of oil by up to 15°C, as confirmed by rheological and low-temperature tests.

The depressant-dispersant additive based on the terpolymer was found to lower the freezing point of summer diesel fuel by up to 15°C and the cold filter plugging

point by up to 3°C, as confirmed by laboratory tests and the analysis of wax crystal morphology.

Tests of waxy oils in a model pipeline using the developed depressant additive showed a reduction in the pipeline restart temperature.

The inhibitory capacity of the developed depressant additives to prevent the formation of asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD) showed high effectiveness, confirmed by tests using the Cold Finger method.

Scientific novelty of the work. A synthesis of polymer depressant additives based on maleic anhydride with α -olefins of different chain lengths has been developed: dodecene-1 (DDC-MA), tetradecene-1 (TDC-MA) and octadecene-1 (ODC-MA).

A one-pot method for modifying the synthesized copolymer with pendant groups of various lengths has been developed. The ODC-MA copolymer was modified with five different primary amines (octadecylamine, hexadecylamine, hexylamine, butylamine, and benzylamine) and fatty alcohols (butanol, hexadecanol, octadecanol) of varying lengths.

A synthesis of a ternary copolymer based on octadecyl methacrylate, maleic anhydride and butyl acrylate has been developed for use as a depressant-dispersant additive for grade (L) diesel fuels.

The structure of the synthesized and modified copolymers was confirmed by ¹H and ¹³C NMR and IR-Fourier spectroscopy. The physical properties of the copolymers are determined as: molecular weight, intrinsic viscosity and melting point. A correlation is shown between the values of molecular weight and intrinsic viscosity of polymers.

The effectiveness of the synthesized copolymers as depressant additives has been demonstrated; they have been studied in oils from the Akshabulak and Ashchysai fields, as well as in PKOP diesel fuel. The effectiveness of depressant additives has been confirmed by various research methods such as: determination of the pour point of oil and petroleum products, rheometry, cold finger, optical microscopy. Comparative rheological tests of the effect of synthesized additives on paraffinic oils were carried out in comparison with the depressant additive Rauan-Nalco 51-02.

Research results show that the ODC-MA/BA additive and the Rauan-Nalco 51-02 additive are equally effective.

Testing the effect of the ODC-MA/BA additive on a pilot test bench showed that the calculated maximum static shear stress (2.86 Pa) of Akshabulak oil transported on the oil pipeline "GNPS Kumkol - GNPS B. Dzhumagaliev" without additive is achieved at 11°C, with the introduction ODC-MA/BA at a temperature of -2°C.

It was shown that the low-temperature properties of diesel fuel with dosing of ODMA-MA-Bakr and the commercial depressant additive Keroflux 6100 from BASF. It was shown that the synthesized depressant additive reaches a value of -27°C, which is comparable to the effect of the commercial additive Keroflux 6100.

Scientific significance. A one-pot method has been developed for modifying alternating copolymers based on maleic anhydride and α -olefin with primary amines and fatty alcohols. It has been established that adding an additive to oil leads to a decrease in dynamic viscosity, the pour point of oil, inhibition of paraffin deposition, and a decrease in the temperature of the ultimate static shear stress of oil. A method has been developed for producing a depressant-dispersant additive based on a comb-shaped terpolymer from long-chain and short-chain acrylates, which reduces the pour point and filterability limit temperature of diesel fuel.

Practical significance. The work led to the is to develop domestic depressant-dispersant additives for paraffinic oil and diesel fuel of grade "L" that compete with foreign analogues and corresponds to the priority directions of development of the oil and gas industry of the Republic of Kazakhstan, reflected in the Inter-industry Plan for Scientific and Technological Development (MPNTD) of the Republic of Kazakhstan.. The results of the research work are presented in particular significant for the oil production and oil refining industry, which directly affects the economic feasibility and profitability of the development and development of new and commissioned oil fields.

The applicant's personal contribution consists of direct participation in all stages of the dissertation research, in planning the scientific work, collecting the research material, in-depth analysis of domestic and foreign scientific literature, analysis and interpretation of results, laboratory and instrumental data, their systematization, data processing with a description of the results obtained, writing and formatting the dissertation manuscript, and the main publications on the work performed.

Approval of work. The results were presented and discussed at international conferences:

Sixth International Symposium Frontiers in Polymer Science. Budapest, (Hungary), 2019. S.S. Kozhabekov, A.A. Zhubanov, Zh. Toktarbay. Synthesis of

maleic anhydride based triple copolymers with acrylates to improve low-temperature properties of diesel fuel.

Proceedings of the 6th International Conference on Fundamental and Applied Sciences, 27–35. (Malaysia) 2020. Kozhabekov, S. S., Zhubanov, A. A., Donenov, B. K., Makhmetova, A. R., & Abayev, T. B. Synthesis and modification of Pour Point depressant (PPD) based on copolymers of α -olefins and maleic anhydride for waxy crude oil. https://doi.org/10.1007/978-981-16-4513-6_3

V International Conference on Colloid chemistry and Physicochemical mechanics Saint-Petersburg (Russia). S.S. Kozhabekov A.A. Zhubanov, Zh. Toktarbay. Development of nanostructured polymer additived emulsion types//, 2018, 294-295.

Publications. The results of the work were reflected in 10 scientific papers, including:

- 2 articles published in international scientific journals with an impact factor according to the Web of Science by Clarivate Analytics or included in the Scopus database by Elsevier;
- 4 articles published in KOKSON journals;
- 3 theses of international scientific symposia and conferences;
- 1 patent for a utility model in the Republic of Kazakhstan.

Compliance with scientific development directions or state programs

The dissertation fits into the framework of the "Concept for the Development of the Fuel and Energy Complex of the Republic of Kazakhstan for 2023-2029", in particular, paragraph 2.4, dedicated to the oil industry. The development of oil transportation infrastructure and ensuring the stability of supplies of petroleum raw materials to the domestic market are of paramount importance for the country's energy security. Thus, this work is aimed at researching and developing depressant additives that increase the efficiency of oil transportation, helping to strengthen these key aspects, which is an important contribution to the sustainable development of the fuel and energy complex of the Republic of Kazakhstan.

This work was carried out within the framework of the program-targeted financing project (PTF) on research under the theme: "Solving strategic and applied tasks in the oil and gas industry of Kazakhstan" for 2018-2020. Section 2. "Development of technology for the synthesis of polymer additives of special purpose for the oil and gas industry" BR05236800, as well as within the framework of the grant financing project (GF) on research under the theme: "Synthesis and modification of copolymers based on vinyl monomers as pour point depressants for waxy crude oils" according to the contract № "335" from "24" November 2020 with the KN MES RK AP08855445.

Contribution of the doctoral student to the preparation of each publication

1. “Synthesis of copolymers based on maleic anhydride and α -olefins and modification with primary amines as pour point depressant (PPD) for waxy crude oils”. Formulation of the research problem, development of the methodology, conducting experimental work, collecting and analyzing data, writing the text of the article, editing and proofreading, interaction with reviewers.

2. “Study the rheological properties of waxy oil with modified pour point depressants for the South Turgai oil field in Kazakhstan.” Conducting experimental work, collecting and analyzing data, writing the text of the article, editing and proofreading.

3. Modification of copolymers based on olefin and maleic anhydride as pour point depressant for waxy oils. Conducting experimental work, collecting and analyzing data, writing the text of the article, editing and proofreading.

4. Amidation of Polyethylene-Acrylic Acid Copolymer as Pour Point Depressants for Waxy Crude Oils. Formulation of the research problem, conducting experiments, developing methodology, collecting and analyzing data, writing the article, editing and proofreading, interacting with reviewers

5. Synthesis and study of a depressant additive for paraffinic oils based on α -olefins and maleic anhydride. Formulation of the research problem, development of methodology, conducting experiments, collecting and analyzing data, writing the article, editing and proofreading, interacting with reviewers.

6. Modified ethylene-vinyl acetate copolymer as a depressant of pour point wax oil. Formulation of the research problem, conducting experiments, collecting and analyzing data, writing the article, editing and proofreading.

7. Synthesis of malein anhydride based triple copolymers with acrylates to improve low-temperature properties of diesel fuel. Identification of key aspects of the research, structuring the material, writing an abstract, preparing visual materials, checking for compliance with formal requirements.

8. Synthesis and modification of Pour Point depressant (PPD) based on copolymers of α -olefins and maleic anhydride for waxy crude oil. Identification of key aspects of the research, structuring the material, writing an abstract, preparing visual materials, checking for compliance with formal requirements.

9. Development of nanostructured polymer additive emulsion types. Identification of key aspects of the research, structuring the material, writing an abstract, preparing visual materials, checking for compliance with formal requirements.

10. Pour point depressant, method for producing alkylamide of fumaric acid and use of alkylamide of fumaric acid. Identification of the invention, patent landscape study, prototype development, preparation of technical documentation, writing a patent application, checking and editing, interaction with patent attorneys, preparation for examination.

Summary of the dissertation:

The introduction outlines the relevance of the dissertation work and presents its main provisions.

The first chapter presents an analysis of the current state of technological and scientific achievements in the field of reducing the viscosity, fluidity and pour point of oil and petroleum products. The causes and patterns of the formation of paraffin crystals and asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) have been identified. The main types of polymer depressant additives are described. A relationship has been established between the group composition of oil and the process of formation of paraffin and paraffin deposits.

The second chapter provides information about the starting reagents, methods for synthesizing polymers and the main methodological data that were used in carrying out the dissertation work.

The third chapter is devoted to the physicochemical properties of paraffinic oil and petroleum products, as well as synthesized polymers. The results of laboratory tests of the obtained copolymers and terpolymers as depressant additives for oil and diesel fuel are presented. The results of measuring the pour point of Akshabulak and Ashchysai oil in the presence of the obtained depressant additives are presented. The effect of additives on the rheological properties of the studied oils is shown. The effectiveness of inhibition of paraffin deposition using the “cold finger” installation was determined. The results of testing the effectiveness of depressant additives for restarting an oil pipeline on a model pipeline are presented.

The conclusion presents the main results and findings of the dissertation work.