

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН**

**Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева**

Институт химических и биологических технологий

Кафедра Химическая и биохимическая инженерия

БОРАНБАЕВА ЛАУРА ЕРГАЛИЕВНА

**Новые ПАВ на основе модифицированных карбоновых кислот для
улучшения реологических параметров нефти и разрушения АСПО**

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**Специальность 7М07109 - «Химическая инженерия углеводородных
соединений»**

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт химических и биологических технологий

УДК 628.31

На правах рукописи

Боранбаева Лаура Ергалиевна

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

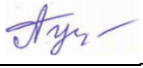
На соискание академической степени магистра

Название диссертации Новые ПАВ на основе модифицированных
карбоновых кислот для улучшения
реологических параметров нефти и разрушения
АСПО

Направление подготовки 7М07109 - «Химическая инженерия
углеводородных соединений»

Научный руководитель,

PhD., сениор-лектор

 Айткалиева Г.С.
" 17 " 06 2021 г.

Рецензент

Д.х.н., профессор

Умерзакова М.Б.
" " 20 г.

Нормоконтроль

Лектор

 Нурсултанов М.Е.
" 17 " 06 2021 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

Химическая и биохимическая
инженерия

PhD, ассоциированный профессор

 Рафикова Х.С.
" 17 " 06 2021 г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт химических и биологических технологий
Кафедра Химической и биохимической инженерии

7M071 – Химическая инженерия углеводородных соединений

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
Химическая и биохимическая
инженерия
PhD, ассоциированный
профессор

 Рафикова Х.С.

" 17 " июня 2021г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Боранбаевой Лауре Ергалиевне

Тема: Новые ПАВ на основе модифицированных карбоновых кислот для улучшения реологических параметров нефти и разрушения АСПО

Утверждена приказом Ректора Университета № 353–М от "14" июня 2019г.

Срок сдачи законченной диссертации "22" июня 2021 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: *данные полученные в ходе прохождения научно-исследовательской работы магистранта*

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) Синтез новых ПАВ на основе модифицированных карбоновых кислот*
- б) Изучение физико- химических свойств полученных ПАВ современными инструментальными методами исследований*
- в) Исследование основных характеристик нефти месторождений Республики Казахстан с аномальными свойствами*
- г) Оценка эффективности депрессорных свойств синтезированных ПАВ и сравнительный анализ с существующими промышленными депрессаторами*
- д) Оценка эффективности синтезированных ПАВ в качестве ингибиторов коррозии*

Рекомендуемая основная литература:

1 Ibrahim, R.I., Odah, M.K., Al-Mufti, A., 2019. An overview on the recent techniques for improving the flowability of crude oil in pipelines. In: IOP conference series: materials science and engineering, 579, p. 12054.

2 Taborda, E.A., Alvarado, V., Franco, C.A., Cortes, F.B., 2017a. Rheological demonstration of alteration in the heavy crude oil fluid structure upon addition of nanoparticles. Fuel 189, 322-333.

3 Taborda, E.A., Franco, C.A., Ruiz, M.A., Alvarado, V., Cortes, F.B., 2017b. Experimental and theoretical study of viscosity reduction in heavy crude oils by addition of nanoparticles. Energy Fuels 31 (2), 1329-1338.

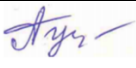
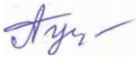
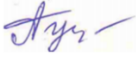
ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименования разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор	18.02.2021	Выполнено
Экспериментальная часть	24.03.2021	Выполнено
Результаты и их обсуждение	30.05.2021	Выполнено

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Литературный обзор	Г.С. Айткалиева <i>PhD., сениор-лектор</i>	16.06.2021г.	
Экспериментальная часть	Г.С. Айткалиева <i>PhD., сениор-лектор</i>	16.06.2021г.	
Результаты и их обсуждение	Г.С. Айткалиева <i>PhD., сениор-лектор</i>	16.06.2021г.	
Нормоконтролер	М.Е. Нурсултанов лектор	17.06.2021г.	

Научный руководитель

 Айткалиева Г.С.

Задание принял к исполнению обучающийся

 Боранбаева Л.Е.

Дата

" 16 " 06 2021 г.

АННОТАЦИЯ

Тема: «Новые ПАВ на основе модифицированных карбоновых кислот для улучшения реологических параметров нефти и разрушения АСПО»

Ключевые слова: ПАВ, нефтесмесь, депрессорная присадка, эффективность.

Цель: Создание новых ПАВ на основе модифицированных карбоновых кислот для оптимизации условий транспортировки нефти посредством улучшения реологических характеристик нефти и разрушения АСПО.

Задачи:

1) Синтез новых ПАВ на основе модифицированных карбоновых кислот;

2) Оценка эффективности депрессорных свойств синтезированных ПАВ и сравнительный анализ с существующими промышленными депрессорами, и оценка эффективности в качестве ингибиторов коррозии.

Полученные результаты. Проведен синтез новых поверхностно-активных веществ комплексного действия на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты, сорбитан-(полиоксителен)-триолеата (Твин-85), мочевины и тиомочевины. Проведена оценка эффективности новых реагентов на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты, сорбитан-(полиоксителен)-триолеата (Твин-85), мочевины и тиомочевины и их действия в качестве депрессорных присадок по отношению к высокопарафинистым нефтям и ингибиторов коррозии.

ABSTRACT

Title: "New surfactants based on modified carboxylic acids to improve the rheological parameters of oil and the destruction of ARPD"

Key words: surfactant, oil mixture, depressant additive, efficiency.

Creation of new surfactants based on modified carboxylic acids to optimize the conditions for oil transportation by improving the rheological characteristics of oil and the destruction of ARPD.

Research objectives:

- 1) Synthesis of new surfactants based on modified carboxylic acids;
- 2) Evaluation of the effectiveness of the depressant properties of synthesized surfactants and a comparative analysis with existing industrial depressants, and evaluation of the effectiveness as corrosion inhibitors.

Results: The synthesis of new surfactants of complex action based on pyromellitic acid dianhydride, sorbitan- (polyoxyethylene) -trioleate (Tween-85), urea and thiourea has been carried out. The effectiveness of new reagents based on pyromellitic acid dianhydride, sorbitan- (polyoxyethylene) -trioleate (Tween-85), urea and thiourea and their action as depressants for highly paraffinic oils and corrosion inhibitors was evaluated.

АҢДАТПА

Тақырыбы: «Мұнайдың реологиялық параметрлерін жақсарту және АШПШ-ді жою үшін модификацияланған карбон қышқылдары негізіндегі жаңа БАЗ»

Түйінді сөздер: беттік белсенді зат, май қоспасы, депрессант қоспасы, тиімділік.

Мақсаты: Мұнайдың реологиялық сипаттамаларын жақсарту және АШПШ жою арқылы мұнай тасымалдау жағдайларын оңтайландыру үшін модификацияланған карбон қышқылдары негізінде жаңа беттік активті заттарды алу.

Міндеттері:

- 1) модификацияланған карбон қышқылдары негізінде жаңа БАЗ синтезі;
- 2) Синтезделген беттік активті заттардың депрессант қасиеттерінің тиімділігін бағалау және қолданыстағы өндірістік депрессанттармен салыстырмалы талдау және коррозия ингибиторлары ретінде тиімділігін бағалау.

Алынған нәтижелер. Пиромеллит қышқылы диангидрид, сорбитан- (полиоксиэтилен) -триолеат (Твин-85), мочеви́на және тиоуревра негізінде күрделі әсер ететін жаңа БАЗ синтезі жүргізілді. Пиромеллит қышқылы диангидрид, сорбитан- (полиоксиэтилен) -триолеат (Твин-85), мочеви́на және тиоуревина негізіндегі жаңа реагенттердің депрессант ретіндегі және олардың парафинділігі жоғары мұнайлары мен коррозия ингибиторлары ретіндегі тиімділігі бағаланды.

РЕФЕРАТ

Магистерская работа содержит 62 стр, 25 рисунков, 10 таблиц и 103 источников.

Объект исследования или разработки: Западноказахстанские нефтесмеси ЗКНС-1 (содержание парафинов выше 10%), ЗКНС-2 (содержание парафинов ниже 10%).

Ключевые слова: ПАВ, нефтесмесь, депрессорная присадка, эффективность.

Цель: Создание новых ПАВ на основе модифицированных карбоновых кислот для оптимизации условий транспортировки нефти посредством улучшения реологических характеристик нефти и разрушения АСПО.-

СОДЕРЖАНИЕ

Нормативные ссылки	10
Обозначения и сокращения	11
Введение	12
1 Литературный обзор	14
1.1 Реологические свойства вязких нефтей и нефтепродуктов	14
1.2 Способы улучшения низкотемпературных свойств нефтепродуктов	15
1.2.1 Термическая обработка тяжелых нефтей	15
1.2.2 Образование эмульсий тяжелой сырой нефти в воде	17
1.3 Улучшение низкотемпературных свойств нефтей с помощью депрессорных присадок	19
1.3.1 Депрессорные присадки на основе наночастиц	24
1.3.2 Депрессорные присадки на основе полимеров	26
1.4 Механизм действия депрессорных присадок	30
2 Экспериментальная часть	34
2.1 Исходные вещества и растворители	34
2.2 Методика этерификации диангида пиромеллитовой кислоты (ПМДА) спиртсодержащим сложным эфиром (ПОЭС) – реагент ДП/ПТ	34
2.3 Методика синтеза реагента марки ДП/ПТМ	35
2.4 Методика амидирования эфирокислоты с тиомочевинной	35
2.5 Методика определения физико-химических и реологических свойств нефти	35
2.6 Метод испытания ингибиторов в статистических условиях	36
3 Результаты и обсуждения	39
3.1 Синтез новых реагентов на основе пиромеллитового диангида	39
3.2 Исследование и доказательство структуры новых реагентов	40
3.3 Исследования физико-химических и реологических свойств необработанных (без присадок) исходных нефтей ЗКНС-1 и ЗКНС-2	44
3.4 Исследования эффективности ингибирования реагентов ПТ/ПТМ/ПТТМ от коррозии в имитате пластовой воды гравиметрическим методом в статических условиях	52
Заключение	55
Список использованной литературы	56

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.32-2001. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.1-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

ГОСТ 11851-85. Нефть. Метод определения парафина.

СТ РК АСТМ Д 5853-2010. Стандартный метод испытаний для определения температуры потери текучести сырой нефти (приказом КТРМ МИИНТ РК от 30.12.2010 г. №602-од).

СТ РК АСТМ Д 445-2011. Метод определения кинематической вязкости в прозрачных и непрозрачных жидкостях (расчет динамической вязкости) (приказом КТРМ МИИНТ РК от «12» августа 2011 года № 411-од).

ГОСТ 1929-87. Нефтепродукты. Метод определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре.

ГОСТ 17332-71. Металлы, сплавы, покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы испытаний на атмосферную коррозию на климатических испытательных станциях.

ГОСТ 9.907-83 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ПМДА - пиромеллитовый диангидрид (диангидрид бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты);
ПОЭС - спиртосодержащий сложный эфир;
ДП – депрессорная присадка;
ПТ – ПДМА – Твин-85 (ПОЭС);
ПТМ – ПДМА – Твин-85 (ПОЭС)- Мочевина;
ПТТМ – ПДМА – Твин-85 (ПОЭС)-Тиомочевина;
Тпт – температура потери текучести;
 τ - напряжение сдвига;
 η - пластическая вязкость;
 τ_0 –предельное напряжение сдвига;
 $K_{\text{ТЕК}}$ – коэффициент текучести по Бингаму.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день всё большее внимание уделяется освоению и вводу в промышленную разработку месторождений тяжёлых, высоковязких трудноизвлекаемых нефтей, в связи со снижением запасов и объемов добычи легких нефтей в большинстве нефтедобывающих регионов мира. Известно, что в Казахстане ежегодно добывается более 70 % нефти с высоким содержанием парафинов. Сбор и транспорт таких нефтей часто осложняется и порой невозможен из-за её низкой подвижности по причине высокой вязкости этой нефти [1].

Высоковязкие высокозастывающие нефти и продукты их переработки характеризуются плохими низкотемпературными и реологическими свойствами, что приводит к увеличению энергозатрат в процессе их транспортировки и хранения и необходимости использования специальных технологий при переработке таких нефтей [2].

Высоковязкие высокозастывающие нефти представляют собой раствор твердых парафинов, асфальтенов и смол в жидких углеводородах. Содержание парафинов в таких нефтях может превышать 20% масс [3; 4]. При охлаждении нефти происходит кристаллизация парафинов. Они образуют объемную структурную решетку, в ячейках которой заключена жидкая фаза [5]. Причем, чем выше молекулярный вес парафинов, тем меньше размеры его кристаллов и прочнее структурная решетка. При снижении температуры происходит переход от свободнодисперсной системы к связнодисперсной, когда образующаяся структура занимает весь объем нефти.

Парафин - не единственный компонент сырой нефти. Другие составляющие сырой нефти, то есть асфальтены, смолы, более легкие дистилляты, полярные ароматические углеводороды и т. д., также следует рассматривать как важные факторы при определении поведения сырой нефти. Асфальтены представляют собой очень большие гетерогенные молекулы с конденсированными ароматическими ядрами, которые обладают способностью связываться, образуя частицы коллоидного размера, которые сильно влияют на вязкость нефтяной среды и влияют на кристаллизацию парафина [6].

Одним из распространенных способов предотвратить кристаллизацию парафинов при транспортировке является нагрев нефти до температур 50-60 °С, однако данный метод не всегда экономически целесообразен и способствует потере легких фракций. Кроме того, печи путевого подогрева являются источником выброса вредных веществ. В отдельных случаях проведение этой процедуры вообще невозможно. Понижения температуры кристаллизации можно достичь путем смешения высокопарафинистой нефти с низкопарафинистой или с разбавителями, что также ведет к дополнительным затратам времени и ресурсов [7].

Наиболее экономически целесообразным является применение депрессорных присадок [6; 8], которые, в процессе сокристаллизации парафинов, затрудняют формирование единой кристаллической решетки

парафинов при понижении температуры нефти. При этом понижается температура потери текучести нефти, улучшаются реологические свойства, а именно: понижаются значения динамической вязкости и потери давления на трение. Применение депрессорных присадок увеличивает пропускную способность нефтепроводов, снижает затраты на разогрев нефти и очистительные работы по удалению парафинистых отложений, и в целом приводит к снижению себестоимости нефтепродуктов.

В настоящее время отечественные депрессорные присадки производятся в малом количестве, поэтому возникает необходимость закупки реагентов из зарубежья, отличающихся высокой стоимостью. В этой связи, несомненно, актуальным является вопрос поиска и создания реагентов комплексного действия, позволяющие регулировать низкотемпературные и реологических свойств нефтей с высоким содержанием парафинов, смол и асфальтенов, которые также выступают как ингибиторы коррозии.

1 Литературный обзор

1.1 Реологические свойства вязких нефтей и нефтепродуктов

Тяжелая сырая нефть играет жизненно важную роль в мировых извлекаемых запасах нефти. Вязкость тяжелой сырой нефти при 25 ° C может достигать более 105 мПа·с, однако желаемая трубопроводная вязкость сырой нефти не может превышать 400 мПа·с [9]. Транспортировка сырой нефти по трубопроводу - наиболее удобный и экономичный способ транспортировки сырой нефти и продуктов ее переработки. Однако транспортировка тяжелой сырой нефти довольно затруднена из-за высокой вязкости, то есть низкой подвижности и низкой текучести. Сырая нефть представляет собой смесь большого количества углеводородов, разного количества парафинов и асфальтенов [10]. Тяжелая сырая нефть (то есть с вязкостью от нескольких тысяч до миллионов мПа·с) и низкой плотностью в градусах API менее 20 содержит большое количество асфальтенов и низкую долю углеводородов с низкой молекулярной массой. Наличие гетероатомов и металлов влияет на асфальтены, делая его наиболее полярным полициклическим ароматическим углеводородом, что приводит к его самоассоциации с образованием вязкоупругой сети наноагрегатов, что приводит к увеличению вязкости [11,12].

В работе [13] приводится изучение влияния содержания асфальтенов на вязкость тяжелой сырой нефти при различных температурах с использованием 10 образцов деасфальтированной тяжелой нефти. Исследование показывает, что вязкость восстановленных образцов тяжелой нефти увеличивается экспоненциально по мере увеличения содержания асфальтенов при постоянной температуре. Кроме того, вязкость образцов тяжелой нефти значительно снизилась с повышением температуры при постоянной объемной доле асфальтенов. Авторы [14] обнаружили в своем экспериментальном исследовании, что вязкость тяжелой сырой нефти значительно снизилась после деасфальтированной обработки и что деасфальтированная нефть показала хорошие ньютоновские характеристики, указывая на то, что высокая вязкость тяжелой нефти была вызвана высоким содержанием асфальтенов, а не парафиновыми отложениями.

Сведения влияния различных параметров на реологическое поведение очень важно для проектирования параметров потока при транспортировке сырой нефти по трубопроводам [15]. Измерения обычно проводятся с помощью усовершенствованного реометра в режиме устойчивого сдвига и колебаний, которые выражаются путем построения графиков изменений кажущейся вязкости и напряжения сдвига в зависимости от температуры при различных скоростях сдвига и модулях потерь / вязкости (G'') и накопления / модуле упругости (G') как функция температуры в диапазоне угловых частот [16,17].

Существуют различные исследования методов снижения вязкости тяжелой сырой нефти для транспортировки по трубопроводам. Эти методы

включают образование эмульсий типа "нефть в воде" (Pal and Rhodes, 1989). В таком способе тяжелая сырая нефть суспендируется в виде микросфер нефти, стабилизированной в водной непрерывной фазе с использованием поверхностно-активных веществ и детергентов, образующих эмульсию нефть/вода, и, следовательно, достигается снижение вязкости. Основная трудность при использовании этого метода заключается в выборе и стоимости поверхностно-активных веществ для образования стабильной эмульсии типа нефть-в-воде. Не только поверхностно-активное вещество должно быть способным стабилизировать эмульсию во время транспортировки тяжелой сырой нефти, но оно также должно быть способно отделять сырую нефть после достижения точки назначения.

Другие включают предварительный нагрев сырой нефти или добавление легкой нефтяной фракции [18]. Технология нагрева может использоваться для преодоления трудностей, связанных с транспортировкой тяжелой сырой нефти. В основе этого метода лежит тот факт, что при нагревании тяжелой сырой нефти вязкость нефти значительно снижается, и ее будет легче перекачивать. Однако капитальные и эксплуатационные расходы будут значительно высокими, особенно при большой протяженности трубопроводов.

1.2 Способы улучшения низкотемпературных свойств нефтепродуктов

Для транспортировки тяжелой сырой нефти с вязкостью от 200 до 400 сП при комнатной температуре в нефтяной промышленности были предложены и использовались различные методы, включая разбавление более легкой нефтью или органическими растворителями, формирование эмульсий тяжелой сырой нефти в воде (Н/В), подогрев тяжелой сырой нефти и трубопроводов, подводные трубопроводы с электрическим обогревом, использование депрессорных присадок (ДП), добавление добавок для снижения сопротивления, поток в кольцевом пространстве и частичное улучшение [19].

1.2.1 Термическая обработка тяжелых нефтей

Термическая обработка является широко используемым методом снижения высокой вязкости тяжелой сырой нефти и улучшения текучести трубопроводов. Нагревание трубопровода приводит к быстрому снижению вязкости, что снижает сопротивление нефти потоку. На рис. 1 [17] показаны результаты термообработки тяжелой сырой нефти в диапазоне температур 30–60°C при различных скоростях сдвига. Реограмма веерообразной формы указывает на эффективность метода в улучшении свойств текучести, поскольку вязкость и, следовательно, напряжение сдвига между текущим сырьем и стенкой трубы снижаются на несколько порядков с повышением

температуры. Когда нефть нагревается до температуры выше 40°C, реологические свойства остаются практически неизменными при более высоких скоростях сдвига, и наклон графиков начинает уменьшаться, показывая хорошее поведение потока. Уникальное поведение сырой нефти можно объяснить высоким содержанием парафина и средним соотношением парафин/смола, что указывает на изменение структурных свойств и разрушение химической структуры тяжелых компонентов сырой нефти [20].

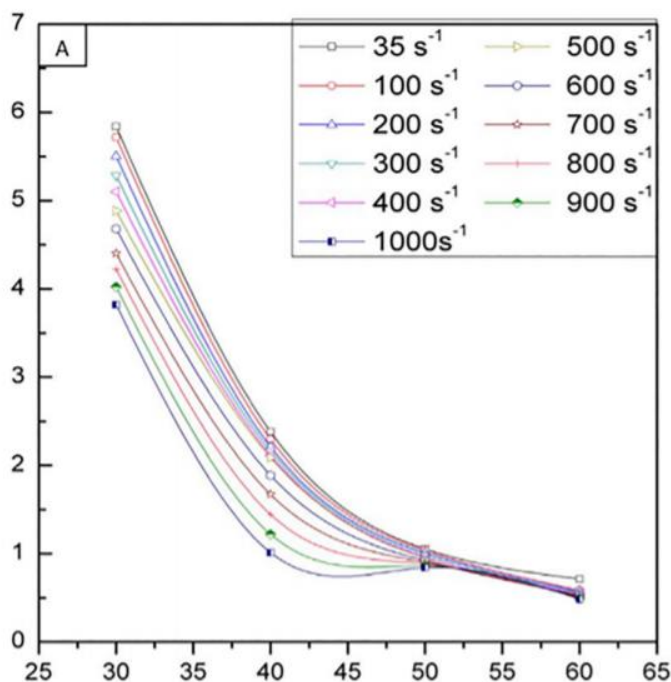


Рисунок 1 – Результаты термообработки тяжелой нефти в диапазоне температур 30–60 °C

На рис. 2 показано влияние температуры на поведение потока тяжелой сырой нефти с точки зрения вязкости и скорости сдвига. Рисунок ясно демонстрирует поведение истончения неньютоновского сдвига в диапазоне скоростей сдвига, при котором вязкость значительно уменьшается с температурой. Это также показывает, что разница в вязкости больше при более низких скоростях сдвига по сравнению с высокими скоростями сдвига. Это можно объяснить сильным влиянием температуры на вязкость и химическую структуру компонентов тяжелой сырой нефти, таких как парафины и асфальтены [21]. Кроме того, вязкость тяжелой сырой нефти зависит от скорости сдвига, а это означает, что поток встречает меньшее сопротивление при более высоких скоростях сдвига. По мере увеличения скорости сдвига цепочечная молекула распускается и переориентируется параллельно движущей силе, снижая вязкость тяжелой сырой нефти. Следовательно, кажущаяся вязкость зависит от скорости сдвига при постоянной температуре и уменьшается с повышением температуры [22].

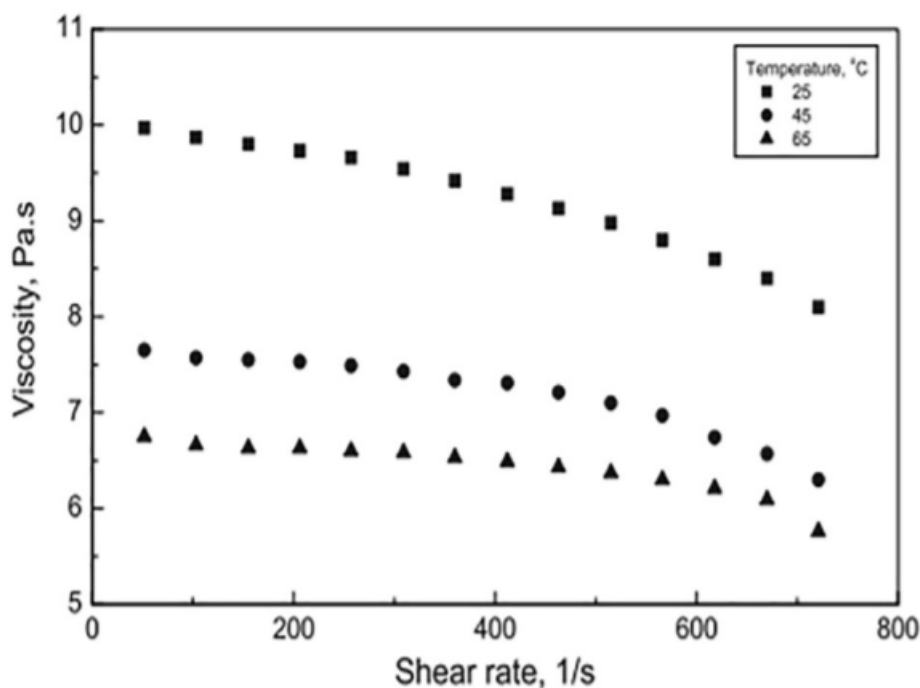


Рисунок 2 - Вязкость как функция скорости сдвига тяжелой сырой нефти при различных температурах

Однако авторы [24-26] указывают на ряд недостатков:

- значительные капитальные вложения и большие затраты энергии;
- возникновении внутренней коррозии из-за более высоких температур;
- большое количество требуемых нагревательных станций и тепловые потери.

Наконец, охлаждающий эффект окружающей воды и земли снижает эффективность метода.

1.2.2 Образование эмульсий тяжелой сырой нефти в воде

В данном способе капли нефтяной фазы диспергируют в водной фазе с использованием подходящих поверхностно-активных веществ с образованием стабильной эмульсии нефть-в-воде. Таким образом, образование эмульсии значительно снижает температуру застывания, а также вязкость сырой нефти. Поскольку вода является непрерывной фазой, риски отложений парафина на поверхности труб, засорения и коррозии трубопроводов значительно сокращаются. Для нефтяной промышленности всегда приоритетной задачей является оптимизация экономичности транспортного процесса. С точки зрения максимальной эффективности и рентабельности важно минимизировать вязкость сырой нефти, сохраняя при этом содержание нефти на максимально высоком уровне [27,28]. Методы, используемые для создания водонефтяных эмульсий, включают использование таких устройств, как диспергирующие машины, смесители ротор-статор, коллоидные мельницы, гомогенизаторы высокого давления, применяющие высокие напряжения сдвига, эмульгирование мембран и ультразвуковые волны [29,30].

Поверхностно-активное вещество обычно добавляется к системе нефть/вода в качестве эмульгатора для выполнения двух функций. Первый - снизить межфазное натяжение нефтяного водного раствора, которое способствует образованию эмульсионной системы. Второй - стабилизировать присутствие фазы нефтяных капель в непрерывной водной фазе, чтобы избежать механизма слияния нефтяных капель [31]. Монослой на границе раздела эмульсии нефть/вода, полярная область поверхностно-активного вещества (гидрофильная) контактирует с водой, а неполярный хвост (гидрофобная область) контактирует с нефтью. Именно свойства этого слоя адсорбированного поверхностно-активного вещества стабилизируют поверхность нефть/вода и контролируют поведение эмульсии. В целом, неионогенные поверхностно-активные вещества являются хорошим выбором из-за их способности противостоять минерализации добываемой воды, они также недороги, их эмульсия легко отделяется и не образует нежелательных органических остатков, влияющих на свойства нефти [32,33].

На основании исследования [34] авторы пришли к выводу, что вязкость тяжелой сырой нефти снижается, когда она эмульгируется с водой в присутствии поверхностно-активного вещества, образующего эмульсию нефть в воде. Было обнаружено, что вязкость эмульсии уменьшается с уменьшением содержания нефти в эмульсии, скорости перемешивания и повышения температуры.

В работах [35] приведено экспериментальное исследование вязкости эмульсий нефть/вода для облегчения транспортировки по трубопроводам с использованием неионогенного поверхностно-активного вещества Emulgen 120 (Полиоксиэтилен (13,3) лауриновый эфир). Результаты показали, что вязкость эмульсии увеличивается с увеличением концентрации поверхностно-активного вещества, что связано с лучшим эмульгированием смеси. Как видно из рисунка 3, при соотношении нефти и воды 80:20 вязкость эмульсии достигла более высоких уровней, чем у чистой сырой нефти в диапазоне низких скоростей сдвига, но снизилась в диапазоне высоких скоростей сдвига. Кроме того, оптимальное содержание нефти в диапазоне высоких скоростей сдвига составляло 70%; добавление большего количества нефти приводило к образованию вязких эмульсий, а добавление меньшего количества приводило к нестабильным эмульсиям.

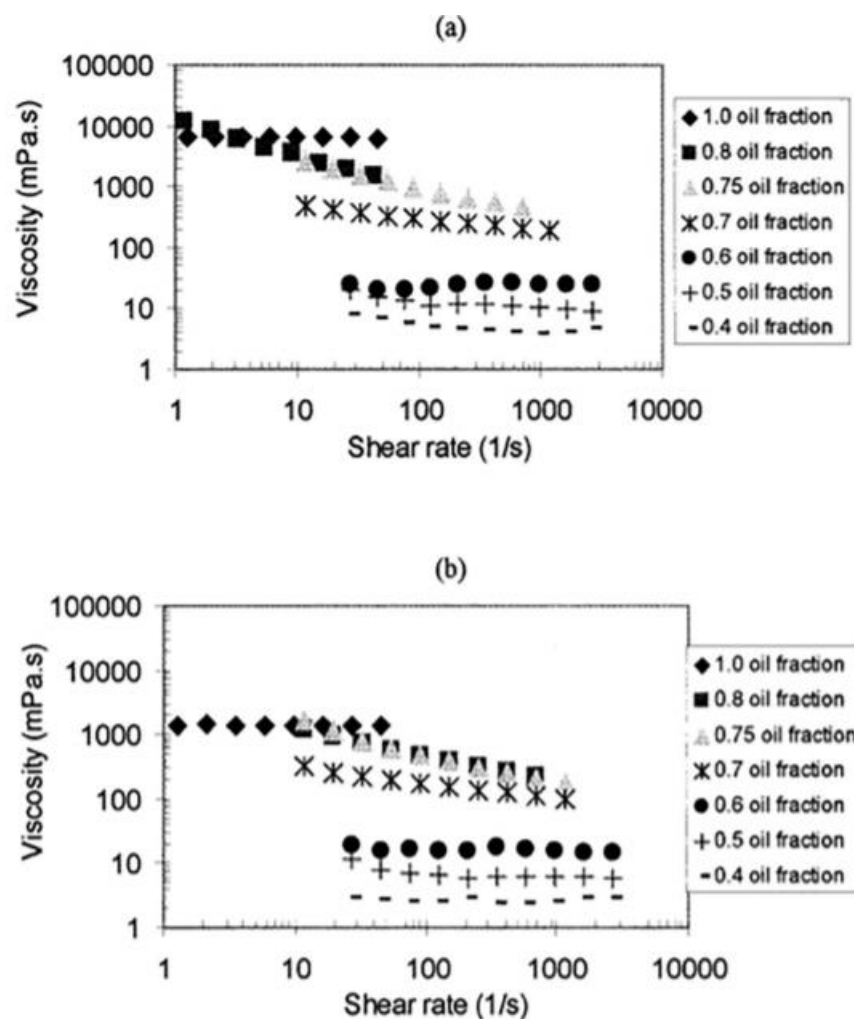


Рисунок 3 - Текучесть эмульсий нефть/вода при 30°C (a) и 50°C (b)

Основным недостатком использования этой альтернативы является стоимость и выбор поверхностно-активного вещества. Поверхностно-активное вещество должно иметь свойство стабилизировать эмульсию, а также должно отделяться от эмульсии в месте назначения. Стабильность эмульсии и реологические характеристики, которые являются важным критерием для улучшения транспортировки эмульсии по трубопроводу, зависят от многих параметров, таких как гранулометрический состав капель, температура, тип поверхностно-активного вещества, соленость воды и pH, тяжелые компоненты сырой нефти, энергия смешения и объем нефти / воды. соотношение [30,31].

1.3 Улучшение низкотемпературных свойств нефтей с помощью депрессорных присадок

Транспортировка тяжелой сырой нефти по трубопроводам, особенно на большие расстояния, приводит к значительной потере давления и, следовательно, требует большей энергии перекачки. Потеря давления на трение возникает, когда сырая нефть течет по поверхности стены и потребляет больше энергии. Падение давления в трубопроводе также напрямую связано с

вязкостью жидкости, то есть жидкость с более высокой вязкостью приводит к большему падению давления. Следовательно, использование добавок для улучшения текучести тяжелой сырой нефти в трубопроводе с точки зрения различных реологических свойств имеет важное значение, а также является безопасным и простым методом.

Применение продуктов природного происхождения в сырой нефти в качестве депрессантов температуры застывания сводит к минимуму загрязнение сырой нефти из-за требований к малому количеству и открывает двери для разработки большего количества биодобавок для предотвращения побочного воздействия на окружающую среду. Они пытаются разработать добавки, которые в основном представляют собой различные типы натуральных масел из семян или жирных кислот или их комбинации с другими химическими веществами для повышения эффективности. Основная мотивация использования компонентов, полученных из натуральных продуктов, заключается в том, что при взаимодействии с подходящими базовыми химическими веществами эти компоненты обладают способностью улучшать свойства текучести сырой нефти. Более того, поскольку они извлекаются из натуральных продуктов, процесс становится экономичным и экологически безопасным [36].

Авторы [37] использовали новое натуральное поверхностно-активное вещество, приготовленное в лаборатории из экстрактов растения *Sapindus mukorossi* (soapnut), для улучшения потока индийской тяжелой сырой нефти. Это экономичное и экологически чистое поверхностно-активное вещество показало хорошие результаты при использовании для увеличения нефтеотдачи [38]. Применение поверхностно-активного вещества в концентрации 1-8% масс. в данном исследовании было направлено на улучшение реологических свойств, включая вязкость, температуру застывания, предел текучести, тиксотропное поведение и межфазное натяжение, а также было проведено сравнение результатов с водой и этанолом в сырой нефти при различных температурах (40-70°C). Результаты сравнения показали, что это поверхностно-активное вещество является наиболее подходящим для использования в сфере транспортировки нефти, так как вязкость снижается на 80% после добавления 4% при 40°C (рис. 4). Было исследовано влияние этого природного поверхностно-активного вещества на кристаллическую структуру парафина, и отмечено значительное уменьшение площади поверхности кристаллов парафина и изменение размера и структуры кристаллов парафина [39].

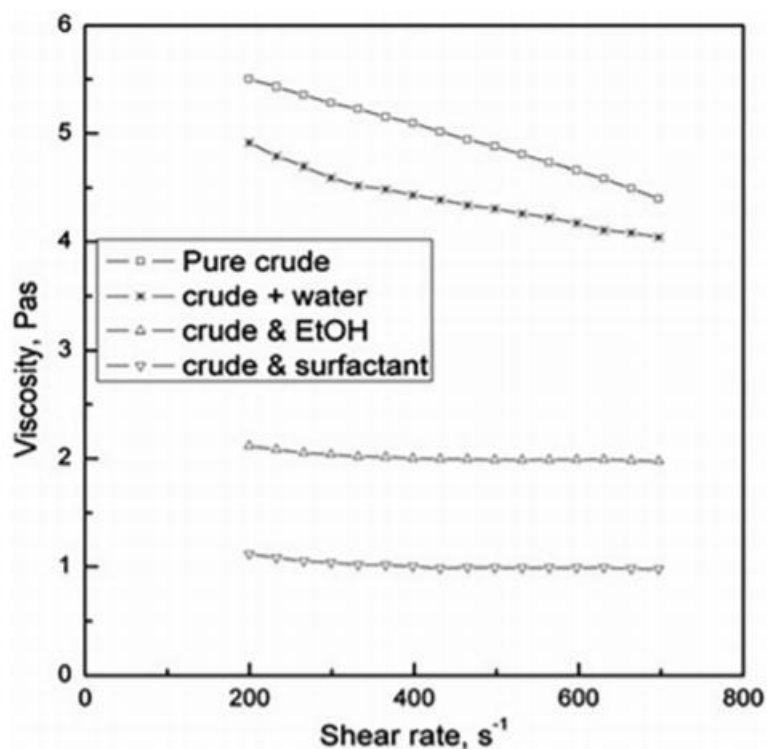


Рисунок 4 – Результаты исследования вязкости индийской тяжелой сырой нефти с использованием присадок и без них при 40°C

В работах [17] также исследовали и сравнили эффективность этого поверхностно-активного вещества и синтетического поверхностно-активного вещества Brij-30 в качестве депрессорной присадки для транспортировки тяжелых нефтей. Результаты показывают, что вязкость, предел текучести, межфазное натяжение, модули накопления и потерь значительно снижаются при добавлении всего 2000 ppm двух поверхностно-активных веществ, причем Sapindus является гораздо более эффективным. Уменьшение размера кристаллов парафина и изменение их структуры привело к значительному снижению температуры застывания сырой нефти. Авторы пришли к выводу, что Sapindus mukorossi может использоваться в нефтяной промышленности для облегчения транспортировки тяжелой сырой нефти по трубопроводам даже при низких температурах. Добавление Sapindus mukorossi к сырой нефти может значительно снизить стоимость нагрева при очень низких температурах. На рисунке 5 (А) и (В) показано влияние поверхностно-активных веществ на вязкоупругое поведение образца тяжелой сырой нефти при 40°C.

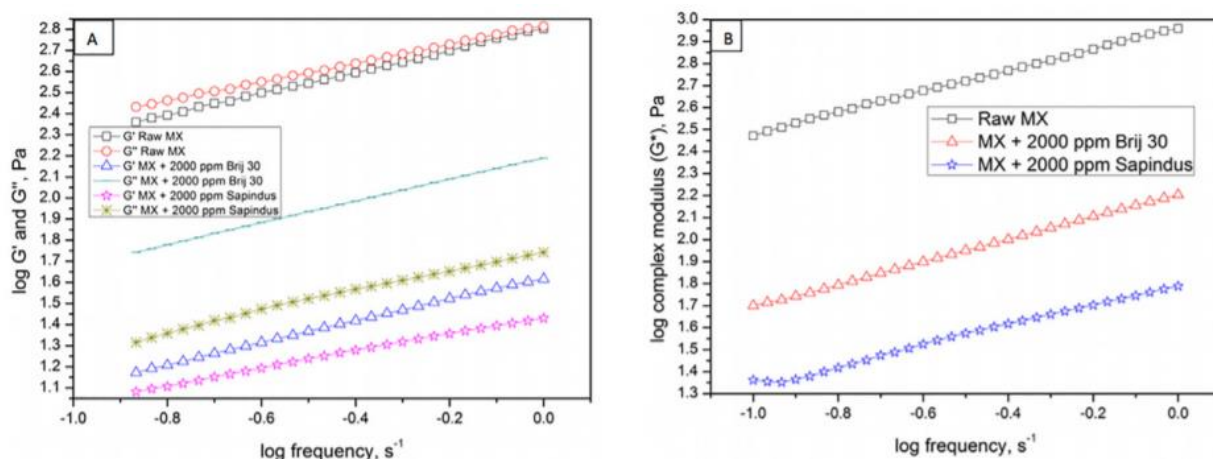


Рисунок 5 – Результаты исследования влияния депрессорных присадок *Sapindus mukorossi* и Brij-30 на вязкоупругое поведение индийской тяжелой сырой нефти при 40°C

Авторы [40] также сравнили поверхностно-активное вещество Brij 30 с добавлением разбавителей, а именно минерального масла и 3-пентанола, для улучшения транспортабельности индийской тяжелой сырой нефти. В ходе исследования они пришли к выводу, что все реологические свойства тяжелой сырой нефти были улучшены за счет повышения температуры с 25 до 60 °C. Добавление 5% и 10% минерального масла, 3-пентанола и Brij-30 к тяжелой нефти дополнительно улучшает их реологические свойства. Однако Brij-30 является наиболее эффективным в сравнении с минеральным маслом и 3-пентанолом для улучшения реологических характеристик тяжелой сырой нефти при транспортировке по трубопроводу.

Еще одно новое природное поверхностно-активное вещество, извлеченное из тропического растения Индии Мадука Лонгифолия (Махуа), было изучено в качестве присадки для улучшения текучести тяжелой сырой нефти в трубопроводах [15]. В работе указывается, что свойства текучести при низких температурах могут быть значительно улучшены путем нагревания или добавления поверхностно-активного вещества Mahua. Вязкость, температура застывания, комплексный модуль (G^*), G' и G'' сырой нефти значительно снижаются при обработке полученным поверхностно-активным веществом в концентрации 2000 ppm. Микроскопические исследования показали, что добавление поверхностно-активных веществ значительно уменьшает размер кристаллов парафина. Было проведено сравнительное исследование синтезированного ПАВ с неионогенным ПАВ Brij-30 для улучшения реологии тяжелых нефтей с учетом различных параметров. Добавление Brij-30 и Mahua в концентрации 2000 ppm снизило вязкость сырой нефти на 61,58% и 57,28% соответственно при 30 °C и значительно снизило комплексный модуль и модуль вязкости. Несмотря на то, что Brij-30 проявляет большую эффективность, чем Mahua, натуральное поверхностно-активное вещество Mahua из-за очень низкой стоимости его извлечения в лаборатории делает его лучшим поверхностно-активным веществом, чем Brij-30.

В исследовании [41] представили результаты использования четырех типов доступных биоотходов: пальмового волокна, скорлупы грецкого ореха, жареного ядра финика и ядра фиников на время истечения в качестве депрессорных присадок для легкой и тяжелой нефти Омана. Было отмечено, что использование биоматериалов уменьшило время текучести двух типов нефтей на 42-50% при размере частиц 75 мкм и на 66% при размере частиц 150 мкм, это указывает на то, что использование биоматериалов связано с стабилизацией турбулентного пограничного слоя. Использование биоматериалов снизило предельную вязкость легкой сырой нефти на 62% для частиц размером 75 мкм и на 75% для частиц размером 150 мкм. Однако предельная вязкость тяжелой сырой нефти снизилась на 15%. Также было замечено, что добавление биоматериалов привело к снижению предела текучести, при этом легкая сырая нефть снизилась в среднем на 32%, а тяжелая сырая нефть снизилась на 10%. На рисунке 6 показано влияние биоматериалов на вязкость образца тяжелой нефти Омана при 25 °C.

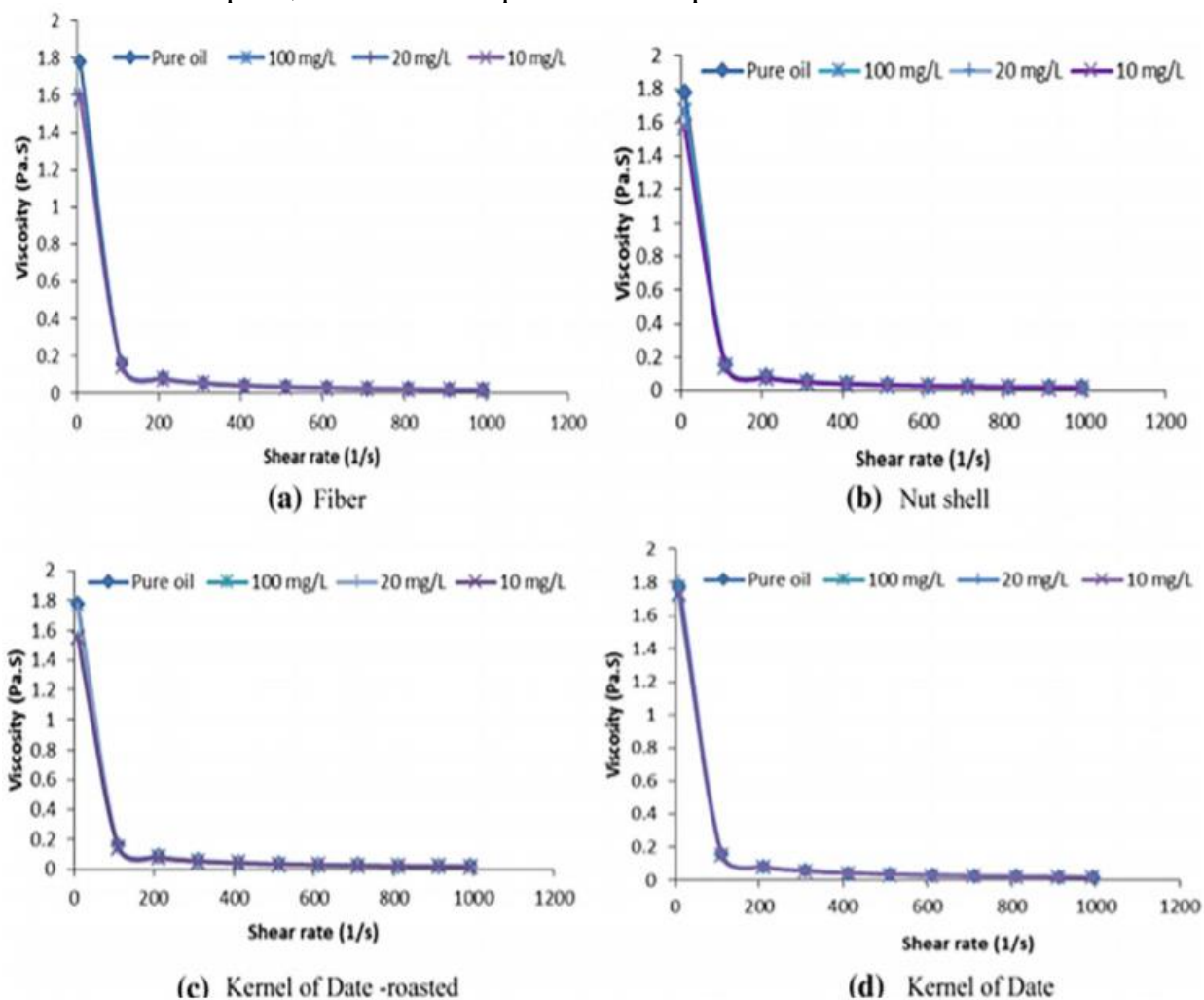


Рисунок 6 – Результаты влияния биоматериалов на вязкость образца тяжелой нефти Омана при 25 °C

1.3.1 Депрессорные присадки на основе наночастиц

Недавние разработки в области нанотехнологий дают многообещающие результаты в решении проблемы отложения парафинов. Это главным образом связано с тем, что технология наночастиц, как было установлено, позволяет получать частицы с более высокой стабильностью, превосходной адсорбцией, каталитическими свойствами и превосходной диспергирующей способностью. Доказано, что наночастицы уменьшают количество образующихся кристаллов парафина, снижают температуру, при которой начинают формироваться первые кристаллы парафина, и устраняют вероятность агрегации парафина [42]. Авторы [43] изучили влияние добавления наночастиц на реологию и успешно доказали, что наночастицы улучшают реологию, тем самым способствуя более медленному накоплению молекул парафина.

В работах [44,45] приводятся исследования изменения внутренней структуры тяжелой сырой нефти в присутствии наночастиц (SiO_2 с размером частиц 8 нм) с использованием вискозиметрических измерений в установившемся режиме при различных концентрациях наночастиц (100, 1000 и 10000 мг/л), температуре (288, 298 и 313 К) и скорости сдвига (от 0 до 100 с^{-1}), а также с помощью динамических осциллометрических измерений в том же диапазоне температур, при фиксированном напряжении 2% и угловых частотах от 0,1 до 100 рад/с. Они указали, что лучшая концентрация наночастиц достигается при 1000 мг/л (рис. 7), при этом снижение вязкости составляет от 12 до 45% в диапазоне оцененных скорости сдвига и температуры, а предел текучести также снижается более чем на 50%. Во всех испытаниях модуль потерь G'' всегда был больше модуля упругости G' , что свидетельствует о том, что тяжелая сырая нефть более вязкая, чем легкая. Результаты являются убедительным доказательством того, что наночастицы разрушают вязкоупругую сеть, образованную агрегатами асфальтенов, в присутствии смол, что приводит к снижению вязкости тяжелой сырой нефти.

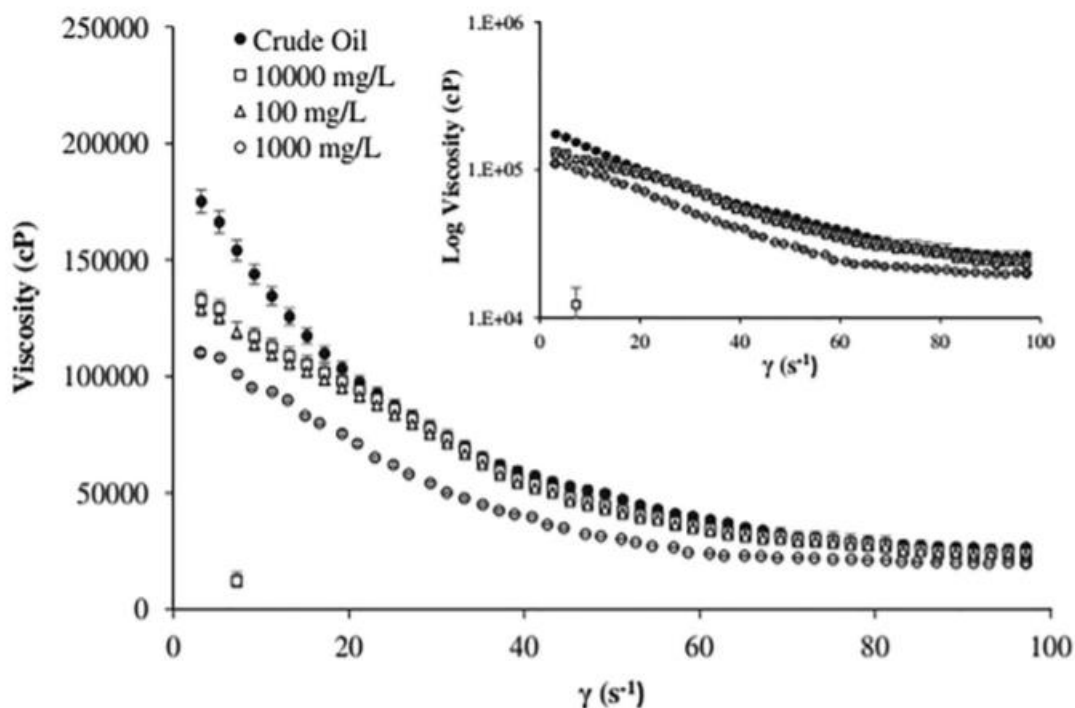


Рисунок 7 – Результаты влияния наночастиц SiO₂ на вязкость колумбийской тяжелой сырой нефти при 298 К

Другое исследование, проведенное в работах [45], посвящено снижению вязкости колумбийской тяжелой сырой нефти (API=13°) и сверхтяжелой (API=6.4°) при наличии наночастиц различной химической природы (силикагель SiO₂, магнетит Fe₃O₄ и оксид алюминия Al₂O₃). При добавлении наночастиц снижение вязкости наблюдалось во всех случаях. Однако максимальное снижение вязкости примерно на 52% было получено при концентрации 1000 мг/л с наночастицами SiO₂ размером 8 нм при скоростях сдвига менее 10 с⁻¹, вопреки ожиданиям теории вязкости в системах частиц Эйнштейна. Предложена математическая модель, основанная на модификации модели Пала и Родса для вязкости суспензий. Эта модель, которая связывает концентрацию наночастиц с вязкостью жидкой смеси, была успешно подтверждена с использованием экспериментальных данных, как показывают значения RSME% ниже 10%.

В статье [46] продемонстрировали изменения в реологическом поведении тяжелой сырой нефти в ответ на применение ультразвуковой кавитации с помощью наночастиц SiO₂, функционализированных NiO (SiNi1). Было обнаружено, что однократная обработка любого вида изменяет исходную реологию тяжелых нефтей лишь незначительно, в то время как совместное действие ультразвуковой кавитации и добавления наночастиц вызывало несколько измеримых отличий от тяжелых нефтей: вязкость снижалась на 50-60%, в зависимости от применяемой скорости сдвига; мощность, рассеиваемая на единицу объема во время цикла гистерезиса, уменьшилась примерно на 70%; эластичность образца заметно уменьшилась, и поэтому измеримое время релаксации исходной тяжелой нефти больше не

было обнаружено. Эти результаты могут быть объяснены гипотезой о том, что исходная вязкоупругая микроструктура тяжелых нефтей разрушается предлагаемыми комбинированными обработками, поскольку асфальтены могут стабильно адсорбироваться на наночастицах, а затем процесс уменьшения размера агрегатов асфальтенов усиливается ультразвуковым облучением.

Авторы [42] приводят исследования клоизита натрия Na^+ в качестве реагента для улучшения реологических свойств тяжелых нефтей Малайзии. Добавление наночастиц в сырую нефть приводит к очень значительному снижению вязкости. Вязкость измеряли при различных температурах при фиксированной скорости сдвига $61,2 \text{ c}^{-1}$ вместе со степенью снижения вязкости. На рисунке 8 показаны значения вязкости сырой нефти после добавления наночастиц при различной температуре.

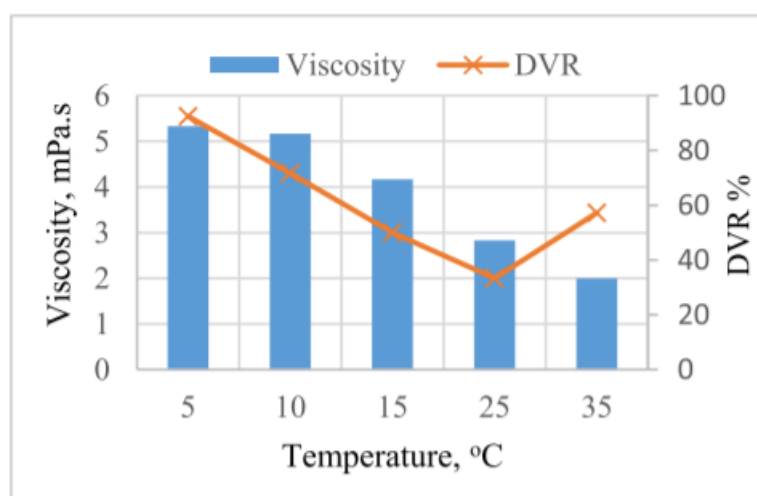


Рисунок 8 - Вязкость и степень снижения вязкости (DVR) сырой нефти в присутствии наночастиц при разной температуре

Кристаллы парафина в чистой сырой нефти имеют высокую плотность, поэтому промежутки между кристаллами парафина относительно малы, что приводит к трехмерной агломерации кристаллов, что увеличивает вязкость. После включения наночастиц количество кристаллов уменьшается, что приводит к увеличению промежутка между кристаллами, соответственно, вязкости сырой нефти значительно снижается [47].

1.3.2 Депрессорные присадки на основе полимеров

Острую проблему транспортировки тяжелых нефтей, связанную с наличием в структуре парафинов, можно решить используя депрессоры температуры застывания. Добавление депрессорных присадок может снизить температуру застывания, снизить вязкость и снизить предел текучести парафинистой сырой нефти [49,50]. За последние десятилетия было разработано множество типов полимерных депрессорных присадок, среди которых широко применяется сополимер этилена и винилацетата [49-53].

Хорошо известно, что способность этого вида сополимера контролировать парафин в конкретной нефти зависит от многих факторов, включая дозировку [54,55], молекулярную массу [56,57] и содержание винилацетата.

Авторы [54] обнаружили, что эффективность сополимер этилена и винилацетата по контролю за парафином улучшается с увеличением дозировки, а затем остается почти неизменной при концентрациях 100–300 ppm. В работе [56] оценили характеристики снижения температуры застывания образцов сополимер этилена и винилацетата с молекулярной массой от $0,2 \times 10^4$ г/моль до $1,9 \times 10^4$ г/моль. Было обнаружено, что химический состав сополимера со средней молекулярной массой $1,0 \times 10^4$ г/моль дает наилучшие характеристики снижения температуры застывания. Этот вывод был подтвержден в исследовании [57], из которого было обнаружено, что химические составы сополимера с молекулярной массой приблизительно $1,2 \times 10^4$ г/моль превосходят химические составы с молекулярными массами от $0,4 \times 10^4$ до $1,8 \times 10^4$ г/моль. В статье [56] также исследовали характеристики снижения температуры застывания сополимера с различным содержанием винилацетата. Среди них с содержанием винилацетата 20, 30, 40 и 80 мас.%, сополимер с содержанием 30 мас.% обеспечивает наилучшие характеристики. Это оптимальное содержание винилацетата соответствует рекомендуемому диапазону содержания его, 23–35%, установленному в работах [57].

Существует несколько полимерных добавок, которые доступны в виде коммерческих депрессорных присадок, таких как полимеры алкилакрилата, алкилметакрилат, сложные алкиловые эфиры и, в частности, полимеры этиленвинилацетата, которые используются в больших количествах в нефтяной промышленности. Комбинированные полимеры малеинового ангидрида с различными мономерами, такими как сложные алкиловые эфиры и стирол, также являются отличными депрессорами. В частности, одной из длинноцепочечных алкильных групп является стеарилметакрилат. Это тип акрилового мономера, который имеет сильную ассоциацию с неполярными растворителями, а также широко используется при синтезе депрессоров. Тем не менее, полистеарилметакрилат, по-видимому, находится в кристаллической фазе, и в результате длинная цепь в алкильных группах будет кристаллизоваться, несмотря на аморфную основу, которая ингибирует абсорбцию нефти [58]. В последние годы было проведено несколько исследований акриловых мономеров, поскольку мономеры представляют собой огромный многосторонний тип, используемый для создания акрилатных полимеров и сформированный полимерами на основе акриловой кислоты с кислотной структурой с содержанием карбоновой кислоты и виниловыми группами [59,60]. Более того, акриловые и метакриловые сложноэфирные группы, по существу, относятся к химическим веществам, которые использовались для этой цели из-за их высокой способности ингибировать отложение парафина и модификаторов текучести [61]. Многие исследователи [62-66] применяли метакрилатные и акрилатные мономеры в

производстве полимеров депрессорных присадок из-за их чрезвычайно реакционноспособных виниловых связей. Такие полимеры также могут использоваться для увеличения текучести сырой нефти и снижения накопления парафина в трубопроводе сырой нефти, например, химический ингибитор АСПО.

Авторами работы [67] был получен новый депрессант сополимера бенхелиакрилат-со-стеарилметакрилат-малеинового ангидрида (ВА-со-SMA-со-МА) свободнорадикальной полимеризацией (рис. 9).

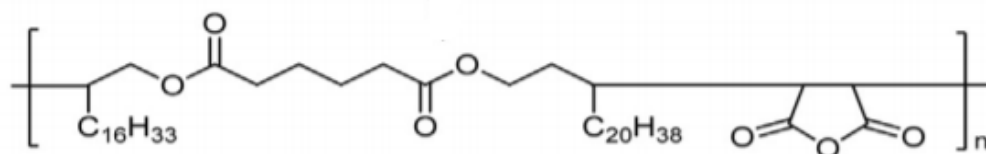


Рисунок 9 - Соплимер бенхелиакрилат-со-стеарилметакрилат-малеинового ангидрида

Вязкость сырой нефти измеряли с добавлением и без добавления ВА-со-SMA-со-МА (в оптимальных условиях реакции полимеризации) при различных концентрациях терполимера (1000, 1500, 2000, 2500 и 3000 ppm), чтобы исследовать влияние концентрации на вязкость сырой нефти. На рис. 10 показан результат вязкости полученных терполимеров при различных концентрациях. Кроме того, рисунок показывает, что все приготовленные депрессорные присадки оказывают решающее влияние на снижение вязкости сырой нефти. Например, при 5 °С вязкость сырой нефти снижается на 87% с 70 мПа·с для холостой сырой нефти до примерно 9,2 мПа·с после добавления сополимера при концентрациях 1500 ppm. Наиболее значительное и эффективное снижение вязкости синтезированного PPD наблюдалось при концентрации 1500 ppm, которая показала лучшие характеристики с точки зрения степени снижения вязкости с 87% до 47%, как показано на рис. 10.

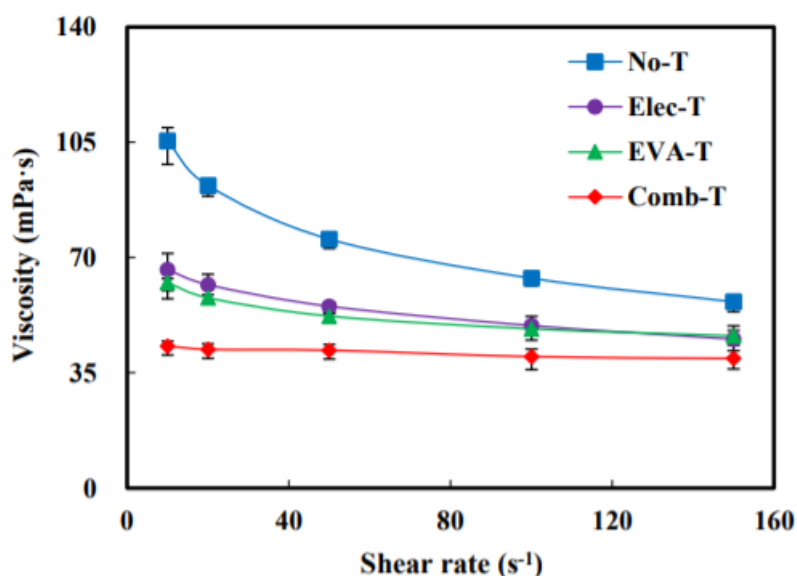


Рисунок 10 - Вязкость нефти при 25 °С, обработанных в разных условиях

Использование модифицированных полимеров полиакрилатного типа для разработки депрессантов температуры застывания обсуждалось в работе [68], где наночастицы неорганической глины были введены в полимерную матрицу, образующую нанокомпозит, что является недавней областью внимания исследователей для изучения положительных эффектов, полученных от включения наночастиц в полимеры [69].

В статье [70] в качестве депрессорных присадок для парафинистой сырой нефти использовались новые синтезированные соединения: поли (н-додециллинолеат – янтарный ангидрид) и поли (н-додецилрицинолеат – янтарный ангидрид) из природных жирных кислот растительных масел.

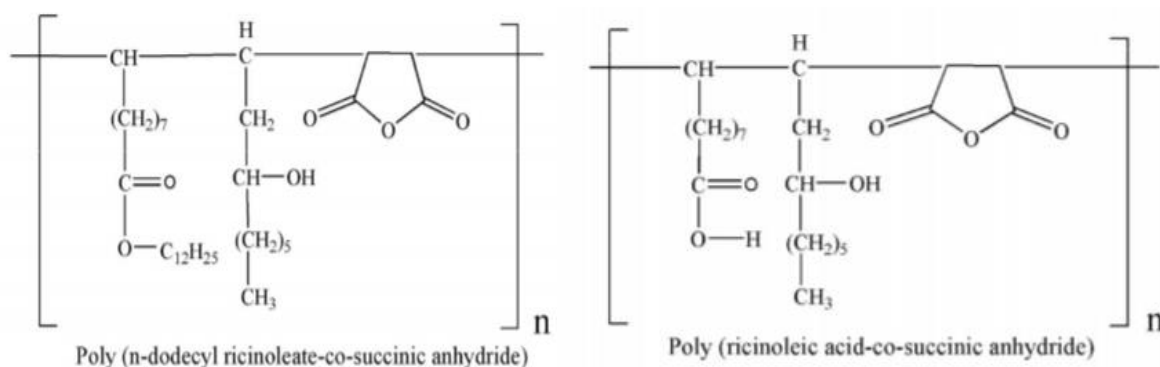


Рисунок 11 - Поли (н-додециллинолеат – янтарный ангидрид) и поли (н-додецилрицинолеат – янтарный ангидрид)

Применение двух синтезированных полимеров приводило к диспергированию кристаллов парафина, предотвращая, таким образом, тенденцию к осаждению в сырой нефти, полученной в результате микроскопического анализа, и, таким образом, может использоваться в качестве присадок, улучшающих текучесть. Оптимальная концентрация для применения поли (н-додециллинолеат – янтарный ангидрид) составляет 1250 ppm, а для поли (н-додецилрицинолеат – янтарный ангидрид) - 750 ppm. Механизм снижения температуры застывания заключается в совместной кристаллизации, которая предотвращает отложение парафина. Кроме того, экстрагированные жирные кислоты использовались в этерифицированной форме, где молекулы линолевой и рицинолевой кислот с их сложными эфирами взаимодействовали с молекулами парафина и действовали как улучшитель текучести. Более того, полярность двух PPD улучшила эффект обогащения исследуемой сырой нефти, где полярная группа соединения может образовывать прочную водородную связь с полярными группами смолы и асфальтена, уменьшая перекрытие их ароматических колец и, таким образом, значительно снижая вязкость.

Deshmukh и Bharambe [71] обсудили применение сополимера на основе малеинового ангидрида и акриловой кислоты, который может использоваться как в качестве диспергатора парафина, так и в качестве улучшителя текучести.

В работе [72] использовали малеиновый ангидрид и сложный эфир на основе стирола, который взаимодействует с парафиновой цепью, присутствующей в сырой нефти, что предотвращает кристаллизацию. Они также проверили длину полимерной цепи, которая лучше всего действует как улучшитель текучести, и обнаружили, что сложный эфир лучше работает с увеличением длины цепи. Borthakur и др. [73] использовали сополимер алкилфумарата и винилацетата в качестве присадки для улучшения текучести сырой нефти с высоким содержанием парафина. Температура потери текучести неочищенных образцов снизилась на 21°C. Мао и др. [74] изучили влияние тройных сополимеров, полученных из эфиров стирола, винилацетата и малеиновой кислоты, путем варьирования количества малеинового ангидрида. При добавлении присадки сырая нефть показала снижение вязкости примерно на 40%. Specht и O'Mara [75] работали над длинноцепочечными сложными эфирами амидов карбоновых кислот для улучшения текучести сырой нефти. Rossi и Warren [76] использовали комбинацию двух или более растворимых в масле полимерных материалов с длинной линейной боковой цепью для улучшения свойств текучести сырой нефти. Некоторые из хорошо известных полимеров представляют собой аддитивные полимеры ненасыщенного сложного эфира или длинноцепочечного альфа-олефина, сополимеризованного с малеиновым ангидридом. Cunzhe et.al синтезировали наногибридный депрессант температуры застывания на основе модифицированного монтмориллонита и сополимера этилена / винилацетата путем смешения в расплаве. Депрессанты показали снижение вязкости сырой нефти на 70%.

1.4 Механизм действия депрессорных присадок

Большинство полимерных ингибиторов парафина и депрессантов температуры застывания содержат два основных фрагмента: [77] полярный фрагмент и неполярный фрагмент. Неполярные фрагменты обычно представляют собой длинные алкильные цепи, которые взаимодействуют с парафином посредством зародышеобразования, адсорбции или совместной кристаллизации. [78-80]. Полярные фрагменты, такие как сложные эфиры, винилацетаты, малеиновые ангидриды или акрилонитрилы, могут препятствовать росту кристаллов парафина, модулировать морфологию и ингибируют образование крупных кристаллов парафина. [81,82]. Кроме того, стерические и энтропийные механизмы отталкивания очень важны, но недостаточно хорошо изучены.

Исключением из стандартного структурного признака являются кристаллоаморфные сополимеры [83], которые самоорганизуются в нефтяной фазе. Эти полимерные ингибиторы парафина и депрессанты температуры застывания, такие как сополимеры этилена и бутена [84], состоят из кристаллической неполярной группы (полиэтилен) и аморфной неполярной группы (полибутена). Кристаллические группы образуют кристаллические

ядра, окруженные аморфными группами, которые эффективно диспергируют кристаллические ядра в масляной фазе.

Хотя точные механизмы действия полимерных ингибиторов парафина и депрессантов не очевидны, известно, что добавки изменяют морфологию (размер и форму) кристаллов парафина за счет взаимодействия с парафином (рис. 12). Тем самым предотвращается тенденция кристаллов парафина к образованию трехмерных сетей. Конечный результат - улучшенная макроскопическая реология парафинистой сырой нефти.

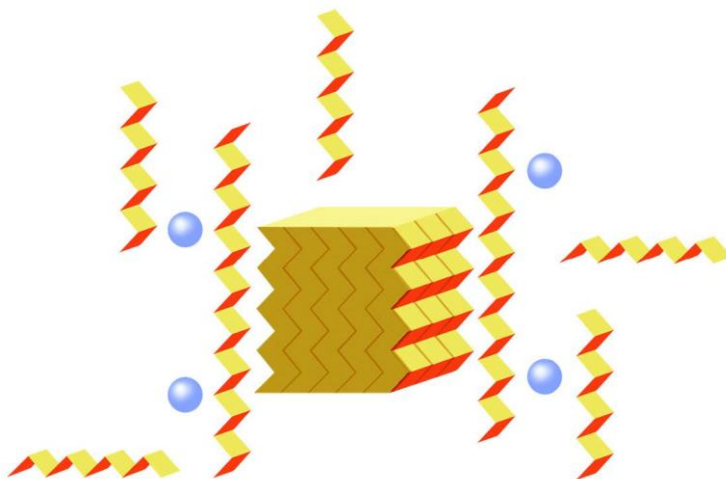


Рисунок 12 - Кристаллическая модификация парафина депрессантами температуры застывания

Зарождение. При температурах, значительно превышающих внешнюю температуру парафинообразования, некоторые полимерные ингибиторы парафина и депрессанты температуры потери текучести самоорганизуются в мицеллоподобные агрегаты с кристаллическим ядром и растворимыми щетинками, окружающими его [85-87], создавая большее количество парафина докритического размера - ядра (так называемая полинуклеация). Частично экранированные зародыши уменьшают пересыщение, снижают скорость роста кристаллов и способствуют образованию более крупных кристаллов парафина меньшего размера. Уменьшение размера кристаллов парафина способствует ингибированию и реологическому обогащению.

Адсорбция [88] и сокристаллизация [89]. При температурах около или ниже WAT многие полимерные ингибиторы парафина и депрессанты температуры застывания совместно кристаллизуются с молекулами парафина или адсорбируются на растущих поверхностях осажденных кристаллов парафина. Включение полимерных ингибиторов парафина и депрессантов температуры застывания в кристаллы парафина нарушает их рост, подавляя отложение парафина и улучшая сыпучесть. Молекулярно-динамическое (МД) моделирование использовалось для исследования влияния полимерных ингибиторов парафина и депрессантов температуры застывания на рост

кристаллов парафина. На рисунке 13 [90] показан вид сбоку морфология идеализированного кристалла парафинового воска с помощью МД. На грани (001) процессы присоединения цепей протекают быстрее, чем на других гранях, образуя пластинчатые кристаллы. Когда присутствуют полимерные ингибиторы парафина и депрессанты температуры застывания, неполярные группы могут включаться в решетку ячеек кристаллов парафина, в то время как полярные группы выходят за пределы грани (001). Результаты убедительно свидетельствуют о том, что функция ингибиторов парафина и депрессантов температуры застывания заключается в замедлении скорости роста на грани (001), одновременно облегчая механизм спирального роста в перпендикулярном направлении к грани (001) [88,87,90]. Следовательно, морфология может сместиться от пластинчатой к структуре с большей целостностью (такой как сферолитоподобная).

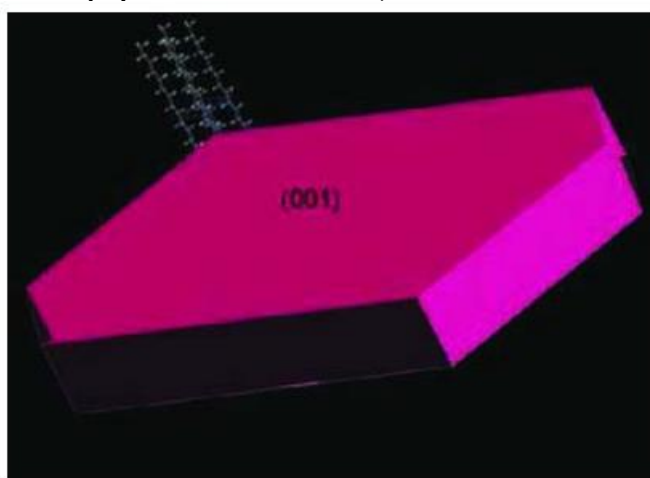


Рисунок 13 - Морфология кристалла парафина, вид сбоку.

Солюбилизация. При температурах немного выше внешней температуры парафинообразования полимерные ингибиторы парафина и депрессанты температуры застывания могут благоприятно взаимодействовать с растворимым парафином в нефти из-за благоприятных Ван-дер-ваальсовых взаимодействий между парафиновыми цепями и длинными алкильными фрагментами. Растворимость парафиновых восков в масле несколько улучшается в присутствии ингибиторов парафина и депрессантов температуры застывания, вызывая снижение внешней температуры парафинообразования (рис. 14). [91,92] Однако эффект солюбилизации не может уменьшить количество осажденного парафина и снижение внешней температуры парафинообразования весьма ограничено (рис. 14).

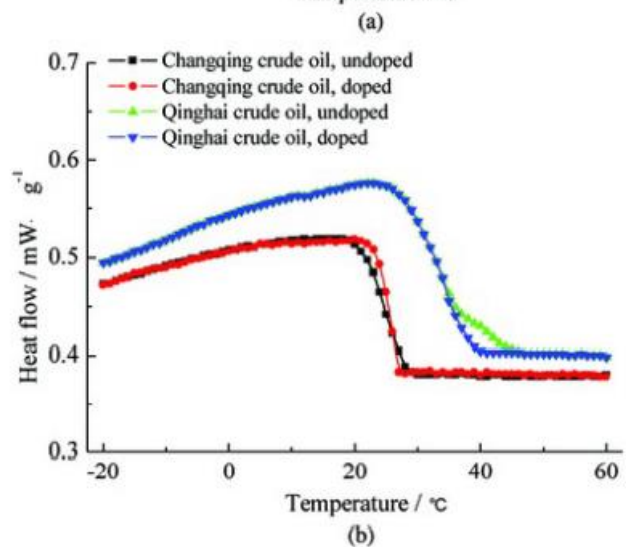
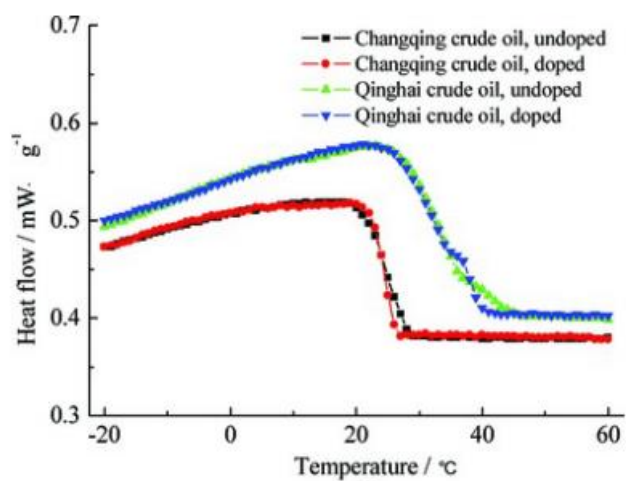


Рисунок 14 - Влияние поли (этилен-винилацетата) [91] (a) и полиакрилата [92] (b) на способность к кристаллизации различных парафинистых сырых нефтей

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества и растворители

Пиромеллитовый диангидрид (диангидрид бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты), М. м - 218,12; бесцветные кристаллы; $T_{пл}$ 287°C, $T_{кип}$ 397-400°C [93].

Получается из пирромелитовой кислоты нагреванием с уксусным ангидридом. Растворим в ацетоне, ДМСО, ДМФА; не растворим в хлороформе, диэтиловом эфире; гигроскопичен; при воздействии с атмосферной влагой, особенно при нагревании, превращается в моноангидрид, а затем в пиромеллитовую кислоту. Со спиртами легко образует при низкой температуре сложные эфиры. Очистку технического пиромеллитового диангидрида проводят обработкой диоксаном.

ПОЭС (спиртосодержащий сложный эфир) [94] – янтарного цвета маслянистая жидкость со слабым характерным запахом. Бруттоформула – $C_{100}H_{188}O_{28}$. Молекулярная масса (у.е.) – 1838,55, плотность – 1,033-1,13 г/см³. Растворяется в дизельном топливе, ДМФА, в смеси этих растворителей с бензолом или толуолом, ксилолом.

Пиридин – шестичленный ароматический гетероцикл с одним атомом азота, бесцветная жидкость с резким неприятным запахом; смешивается с водой и органическими растворителями. Молекулярная масса – 79,10 г/моль, плотность - 0,9819 г/см³, температура кипения – 115,6 °C [95]. Пиридин сушили КОН, затем перегоняли над ВаО.

Диметилсульфоксид ($(CH_3)_2SO$) бесцветная жидкость без запаха со специфическим сладковатым вкусом). Молекулярная масса – 78,13 г/моль, плотность – 1,1004 г/см³, температура кипения – 189 °C [96]. ДМСО очищали выдерживанием в течение суток с гидридом кальция с последующей двукратной перегонкой при температуре 100 °C.

Тиомочевина — $CS(NH_2)_2$ — диамид тиюгльной кислоты, тиокарбамид, белые кристаллы горького вкуса, $t_{пл}$ 180—182 °C (при быстром нагревании); при медленном нагревании тиомочевина — разлагается; умеренно растворима в воде, метаноле, пиридине, хорошо — в 50 %-ном водном пиридине [97].

Мочевина (карбамид) $(NH_2)_2CO$ — диамид угольной кислоты, белые кристаллы, растворимые в полярных растворителях (воде, этаноле, жидком аммиаке). Молекулярная масса – 60,07 г/моль, плотность – 1,32 г/см³, температура плавления – 132,7 °C [98].

2.2 Методика этерификации диангидрида пиромеллитовой кислоты (ПМДА) спиртосодержащим сложным эфиром (ПОЭС) – реагент ДП/ПТ

Сырьем для синтеза ингибитора коррозии являются пиромеллитовый диангидрид и спиртосодержащий сложный эфир (ПОЭС). ПМДА при соответствии качества нормам и требованиям к физическим и химическим показателям используются без дополнительной очистки.

ПОЭС используют без дополнительной очистки.

Диметилсульфоксид применяется свежеперегнанным.

Диангидрид пиромеллитовой кислоты отвешивается в специальных емкостях на электронных весах.

В трехгорловую колбу снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и штуцером для ввода катализатора, растворитель заливают мерником дозированное количество растворителя, смесь перемешивают при температуре 60-70°C до полного растворения ПМДА. Температура процесса поддерживается на масляной бане, нагреваемой электроплиткой.

Продолжая перемешивание и поддерживая температуру реакционного раствора 60-70°C в колбу постепенно приливают через штуцер сложный эфир (мольное соотношение ПМДА и спирт 0,001 : 0,004).

После в реакционную колбу вводят катализатор пиридин (0,004 моль). Температура поднимают до 140°C, и при этой температуре выдерживают в течение 3-х часов при непрерывном перемешивании и контроле температуры. Пары растворителя улавливаются в конденсаторе (холодильнике) и сливаются обратно в колбу.

2.3 Методика синтеза реагента марки ДП/ПТМ

В трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и штуцером для ввода катализатора, растворителя, помещали 0,001 моль ПМДА, добавляли диметилсульфоксид в количестве достаточном для приготовления реакционного раствора с концентрацией 30%. После полного растворения ПМДА в колбу добавляли эквимольное количество Tween-85. Раствор перемешивают при температуре 80°C в течение 3-х часов. Пары растворителя улавливаются в холодильнике и сливаются обратно в колбу. По истечении времени в реакционную смесь добавляли 0,002 моль мочевины. Раствор перемешивают при температуре 100°C в течение 2-х часов.

2.4 Методика амидирования эфирокислоты с тиомочевинной

К реакционному раствору, полученному при взаимодействии ПОЭС с ПМДА (эфирокислота) при 140°C в реактор при постоянном перемешивании добавляют тиомочевину из расчета 1:2.

Конденсацию продолжают еще в течение 2-х часов при 140°C. Продукт реакции жидкость прозрачного янтарно-красного цвета.

2.5 Методика определения физико-химических и реологических свойств нефти

Температуру потери текучести (Тпт) определяли на установке «S.D.M.– 530» (Германия), снабженной тремя камерами для поддержания температур 0, -17 и -34°C, согласно СТ РК АСТМ Д 5853.

Плотность нефти определяли с помощью нефтяных ареометров в термостатируемых цилиндрах для измерения плотности Technoglass (Голландия) в соответствии с ГОСТ 3900-85.

Выделение парафинов, асфальтенов и смол из нефти проводили по методикам ГОСТ 11851-85.

Кинематическую вязкость определяли согласно СТ РК АСТМ Д 445-2011 с помощью вискозиметра Штабингера SVM3001 (Австрия).

Фракционный состав определяли согласно ГОСТ 2177-99 на автоматическом анализаторе РАС OptiDist (Германия).

Эффективную вязкость и напряжение сдвига измеряли в соответствии с ГОСТ 1929, с применением ротационного реометра фирмы «Brookfield» модель «EuroPhysics Rheo 2000» (Великобритания) с использованием термостатируемой цилиндрической измерительной системы МК-СС45 (MS-CC45) типа «цилиндр-цилиндр» и измерительного цилиндрического элемента МВ-СС 45 (МВ-СС 48).

Динамическое предельное напряжение сдвига и коэффициент текучести рассчитывались также специализированными компьютерными программами (RHEO 2000, RheoCompass) по уравнению Бингама-Шведова:

$$\tau = \tau_0 + D \times \eta,$$

где τ_0 – предельное напряжение сдвига по Бингаму, η - пластическая вязкость по Бингаму (коэффициент текучести).

Микроструктуру нефти определяли на установке Linkam Hot Stage (Голландия), состоящей из поляризационного микроскопа Euromex (Голландия) со встроенной видеокамерой VC 301.

С помощью специализированной компьютерной программы изображение в объективе камеры выводили на монитор в виде микрофотографии. Образец нефти помещали на специальный терморегулируемый столик LTS 350. Температурный режим контролировали нагревательной пластиной TMS 94 и охлаждающей системой LNP, управляемыми также через компьютер.

Хроматографический анализ образцов проводили на газовом хроматографе AutoSystem LX «Perkin-Elmer» (США).

2.6 Метод испытания ингибиторов в статистических условиях

Сущность метода заключается в выдерживании образцов в течение установленного времени в специально приготовленных водных растворах.

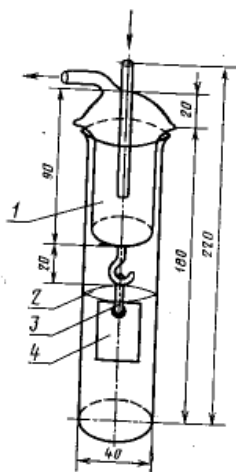
Образцами для испытаний служат стальные пластины (ст3). Испытания проводят в ячейках из коррозионно-стойкого материала (стекла).

Перед испытанием проводят очистку поверхности образца с последующим обезжириванием и травлением по ГОСТ 17332-71. Образцы

обезжиривают органическим растворителем. После обезжиривания все операции с пластинками проводят неметаллическим пинцетом.

Проведение испытаний.

Для оценки эффективности защиты металлов и сплавов от коррозии в водных системах с рН, близким к нейтральной области, были проведены испытания ингибиторов коррозии на установке, представленной на рисунке 15.



1 – холодильник, 2 – пробирка, 3 – стеклянный крючок, 4 – образец

Рисунок 15 - Сосуд для проведения статистических испытаний

Подготовленный образец закрепляют в держатель испытательной установки в вертикальном положении, при этом должна обеспечиваться изоляция образца от держателя, а также свободный контакт образца с коррозионной средой.

Для проведения испытания были приготовлены модельные растворы, составы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Составы модельных растворов для испытания ингибиторов

Номер раствора	Массовая концентрация, мг/дм ³ , компонента				
	NaCl	MgSO ₄	Na ₂ SO ₃	NaHCO ₃	CaCl ₂
1	243	25	192	8	5
2	914	250	1924	361	237
3			213	138	333
4			319	от 210 до 336	500

Продолжительность испытаний составляла 24 часа (достаточная для установления постоянной скорости коррозии).

Определение защитной способности вновь разрабатываемых ингибиторов проводили при комнатной температуре. Количественную оценку ингибирующей способности осуществляли в коррозионной среде без добавки ингибитора.

После выдерживания образцов в модельных растворах солей их вынимали из ячейки и проводили визуальную оценку. Затем продукты коррозии были идентифицированы на электронном микроскопе.

Для оценки степени ингибирования коррозии пластинки обрабатывали сначала механическим, а затем химическими методами по ГОСТ 9.907-83.

Сущность механического метода заключается в удалении продуктов коррозии с поверхности образцов. Этот метод применяют как вспомогательный, для удаления верхних слоев продуктов коррозии. Предусматривается удаление продуктов коррозии щеткой (металлической или волосяной) или резинкой (чернильной или карандашной). Образец после удаления продуктов коррозии тщательно промывали проточной, затем дистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой.

Сущность химического метода состоит в химическом растворении продуктов коррозии в растворах определенного состава. Для удаления продуктов коррозии химическим методом применяют емкости для травильного раствора, изготовленные из инертных материалов и раствор для удаления продуктов коррозии, состоящий из серной кислоты с концентрацией 100 см³/дм³. Затем образцы взвешивали и определяли величину потери массы металла образца по формуле:

$$K_{\text{кор}} = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau} \quad (4)$$

где

$K_{\text{кор}}$ – скорость коррозии;

m_1 – масса образца до испытания, г;

m_2 – масса образца после испытания, г;

$S_{\text{обр}}$ – площадь поверхности образца, м²;

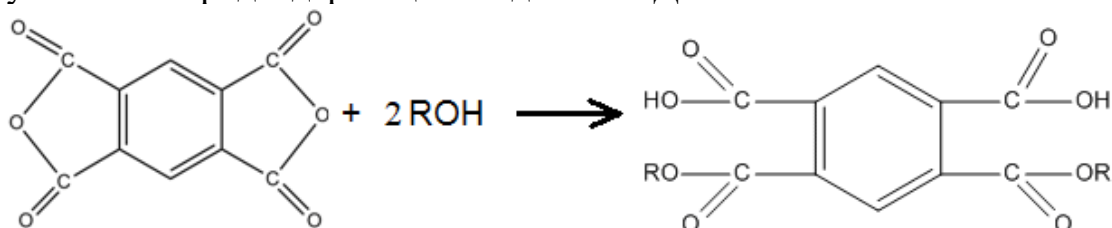
T - время экспозиции, час.

Коррозионные потери образца определяют с погрешностью не более $\pm 0,1$ мг.

3 Результаты и обсуждения

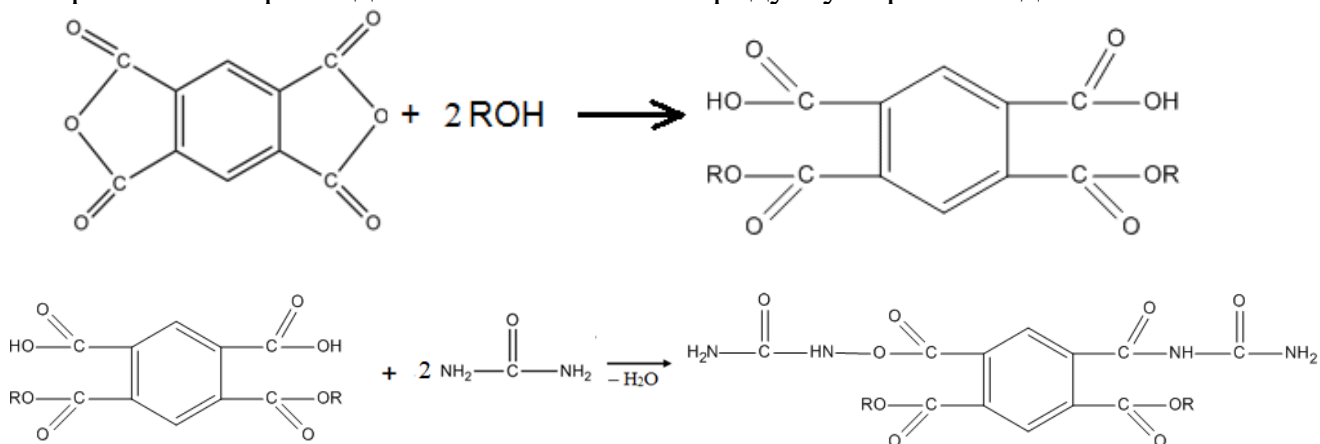
3.1 Синтез новых реагентов на основе пиромеллитового диангидрида

В магистерской работе для улучшения текучести нефти и уменьшения отложения парафинов разработаны новые системы реагентов марок ДП/ПТ, которые проявляют поверхностно-активными свойствами. Синтез проводился в две стадии, первой из которых является каталитическая этерификации ПМДА с полиоксиэтилентриолеатсорбитаном (Tween-85), в результате было получено кислородсодержащее соединение ДП/ПТ:



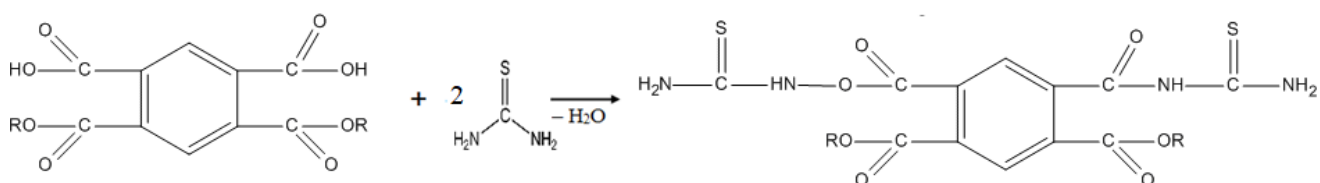
где R – остаток спиртосодержащего сложного эфира

Синтез реагента марки ДП/ПТМ осуществляли в две стадии. На первой стадии каталитической этерификацией пиромеллитового диангидрида с полиоксиэтилентриолеатсорбитаном (Tween-85) получали эфирокислоту. Второй этап – присоединение мочевины к продукту первой стадии.



где R – остаток спиртосодержащего сложного эфира

Также провели синтез нового реагента ПТ/ПТТ для защиты от коррозии и солеотложения. Второй стадией является амидирование реагента ПТ с тиомочевинной:



где R – остаток спиртосодержащего сложного эфира

3.2 Исследование и доказательство структуры новых реагентов

Исследования строения нового высокомолекулярного сополимера и его модельного соединения проводили методами ИК-спектроскопии.

На рисунке 16-18 представлен ИК-спектр Твина-85, ПМДА продукта реакции ПМДА-Твин-85.

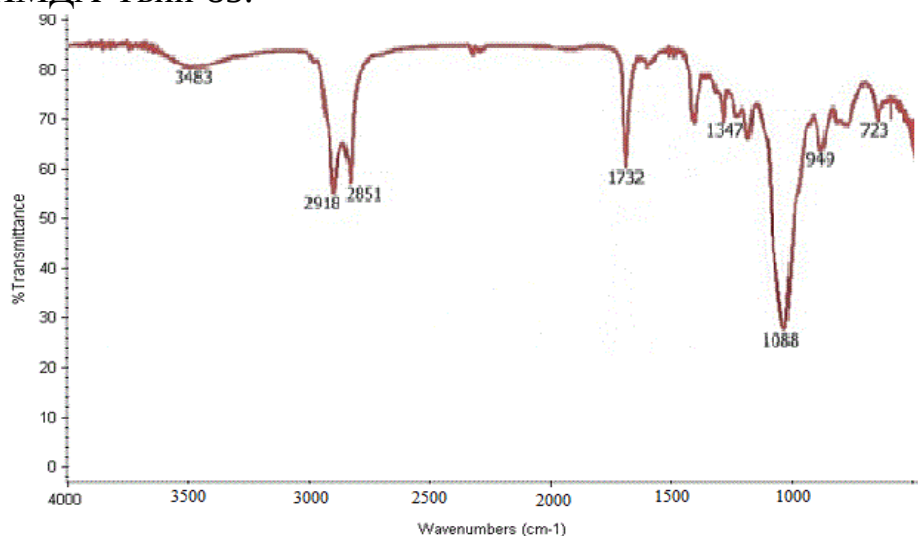


Рисунок 16 – ИК-спектр полиоксиэтилентриолеатсорбитана

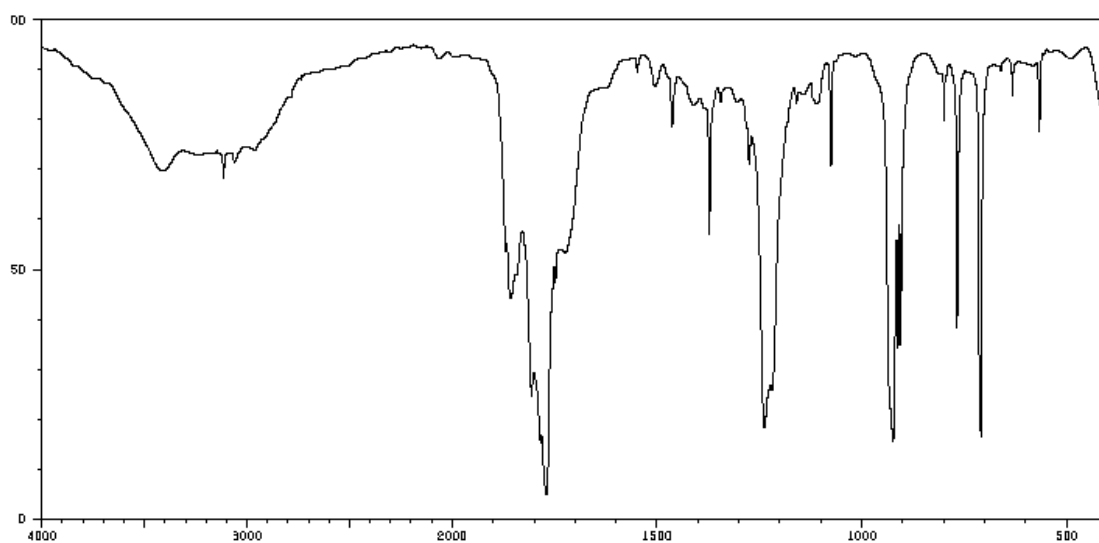


Рисунок 17 – ИК-спектр ПМДА

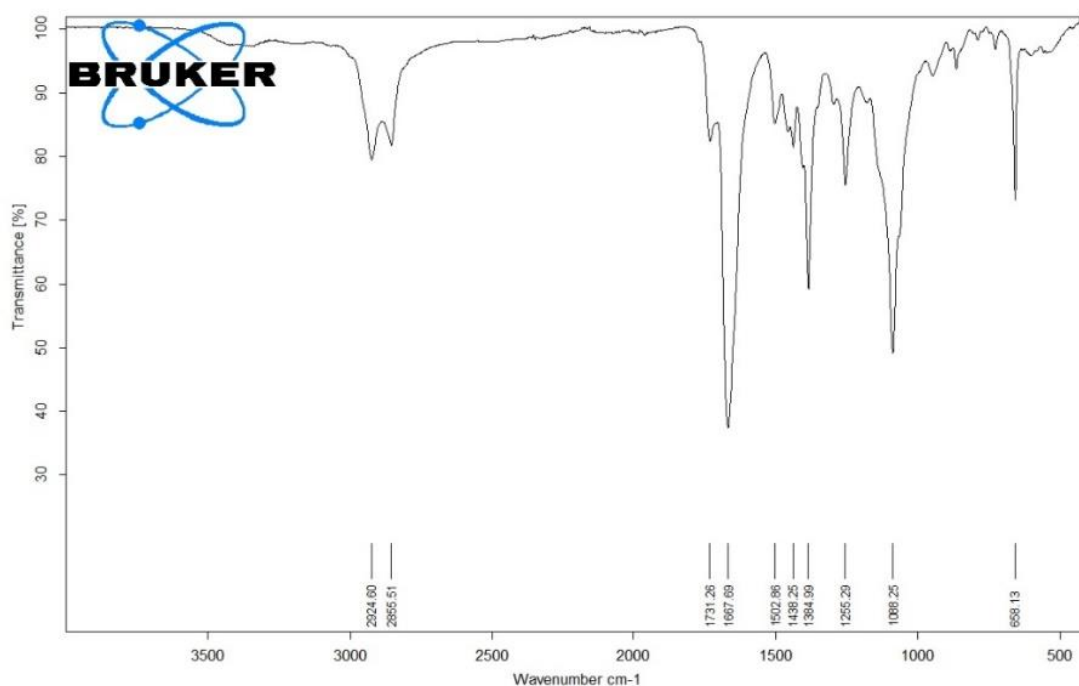


Рисунок 18 – ИК спектр продукта ПМДА-Твин-85

На основании анализа литературных источников и опираясь на собственные результаты (рисунок 16 и 18), можно сделать вывод о присутствии полосы в области 2925 и 2850 см^{-1} , которые относятся к алифатическим -CH_2 ассиметричным и симметричным колебаниям которые также относятся к реагенту Твин-85. Пик в области 2800 характерен также для мочевины. Полосы поглощения в области 1722 см^{-1} обусловленной валентным колебаниям карбонильной группы в сложном эфире, полоса поглощения в области 1083 см^{-1} отнесенной к -C-O-C- ассиметричным валентным колебаниям в сложноэфирной связи (O-C=O) и полос поглощения в области 945 см^{-1} отнесённой к симметричным колебаниям валентных групп -C-O-C- в $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ характерным для реагента Твин-85. Характеристические колебания замещенных бензолов показаны в диапазоне $1667\text{-}200\text{ см}^{-1}$

На рисунке 19-21 представлен ИК-спектр мочевины, тиомочеевины и продуктов реакции ПМДА-Твин-85-мочевина и ПМДА-Твин-85-тиомочевина.

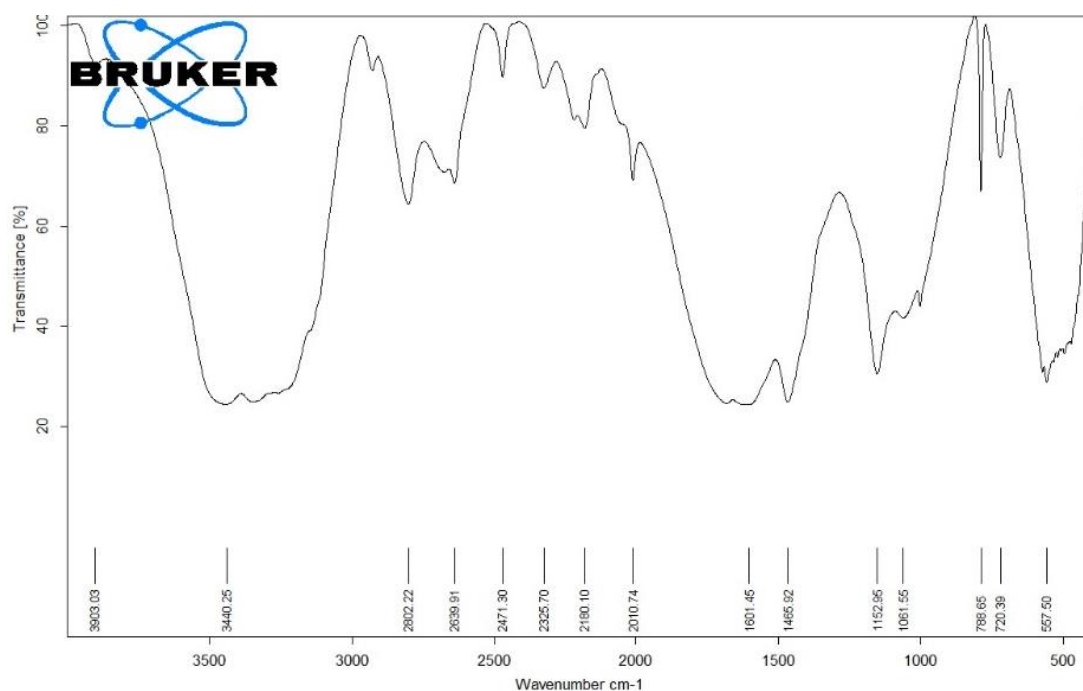


Рисунок 19 – ИК-спектр мочевины

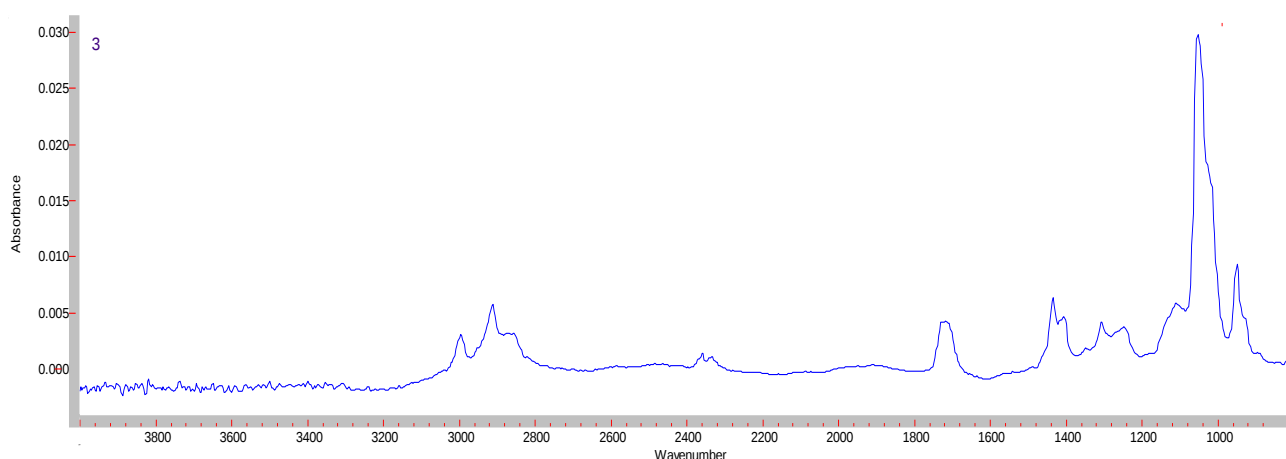


Рисунок 20 – ИК-спектр продукта ПМДА-Твин-85-мочевина

На рисунке 20 приведен ИК-спектр реагента марки ПТМ, на котором полосы в области 2996 и 2878 cm^{-1} относятся к алифатическим $-\text{CH}_2$ ассиметричным и симметричным колебаниям, полоса в области 1724 cm^{-1} к колебаниям в связи $\text{C}=\text{O}$ сложном эфире, 1640 cm^{-1} относится к амидной связи ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$, амид I). Полосы в области 1465-1340 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям ароматического кольца, полоса в области 1168 cm^{-1} может быть отнесена к ассиметричной вибрации $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в сложноэфирной связи ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$), а полоса в области 1300-1000 – к связи $-\text{NH}_2$ группе в алифатических соединениях.

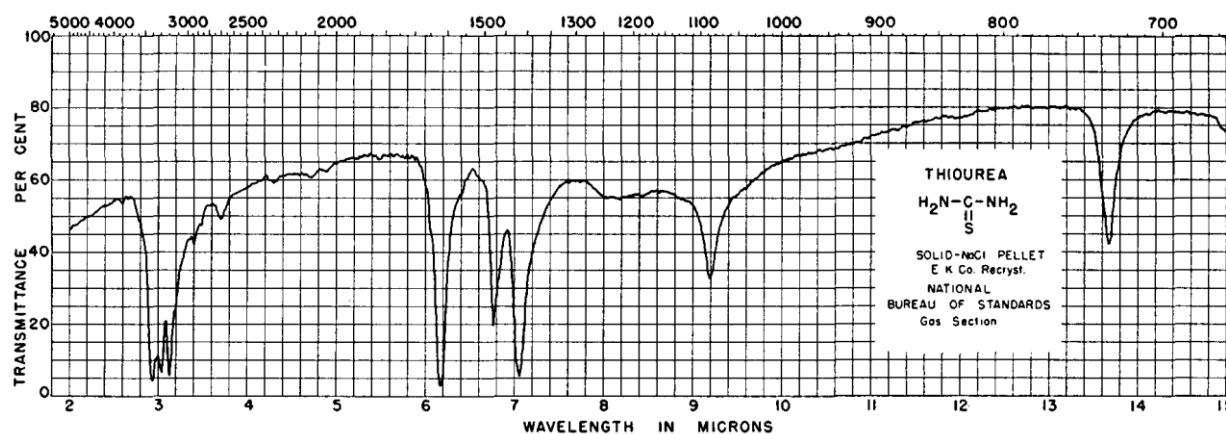


Рисунок 21 – ИК-спектр тиомочевины

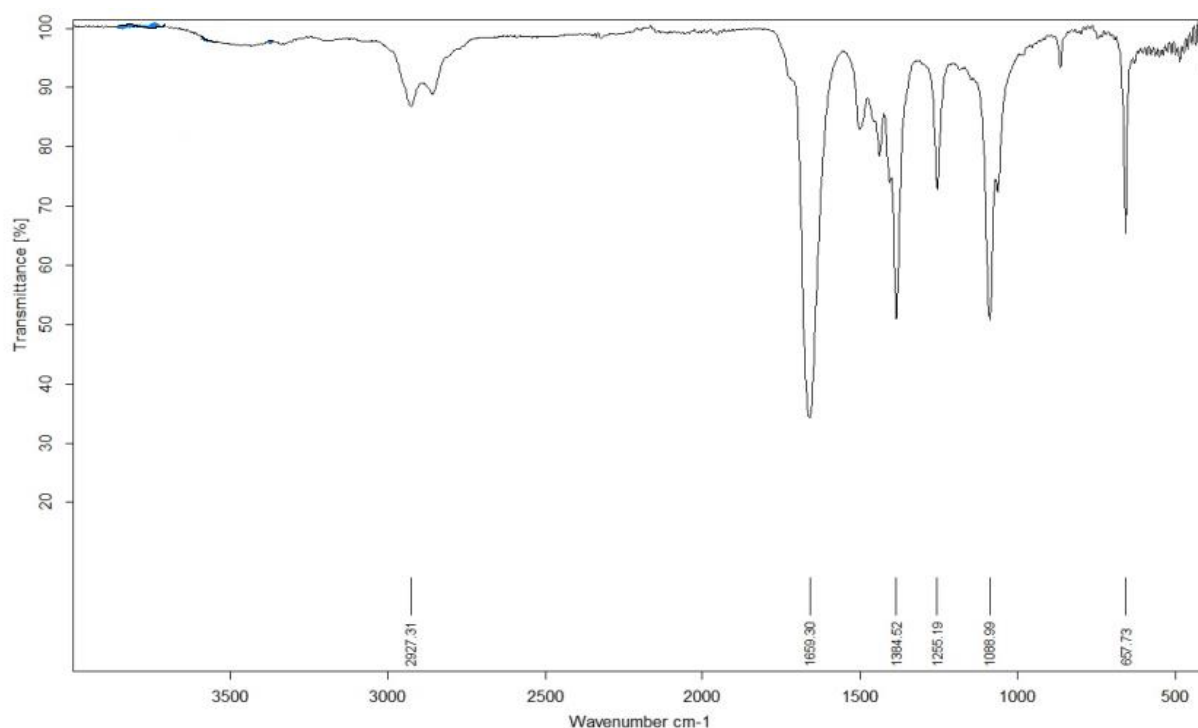


Рисунок 22 – ИК-спектр продукта ПМДА-Твин-85-тиомочевина

Анализ ИК-спектра продукта реакции (рисунок 22) позволяет сделать вывод о присутствии полос поглощения в области $3000\text{--}2840\text{ см}^{-1}$ обусловленной валентным колебанием связи C–H, пик в области 1659 см^{-1} относится к связи –C–N, полоса в области 1384 см^{-1} характерна для серосодержащей группы C=S. Полоса в области 1255 см^{-1} относится к колебаниям C–O–C в сложных эфирах, а полоса в области 1088 см^{-1} – к связи –NH₂ группе в алифатических соединениях.

3.3 Исследования физико-химических и реологических свойств необработанных (без присадок) исходных нефтей ЗКНС-1 и ЗКНС-2

Одним из важнейших направлений в развитии нефтехимической промышленности является разработка новых решений, направленных на снижение энергозатрат и потерь углеводородного сырья. Особое место в этой проблеме занимают нефти с аномальными физико-химическими свойствами, к которым можно отнести многие нефти месторождений РК [99]. Процессы транспортировки такой нефти серьёзно осложнены застыванием и формированием органических отложений, которые являются причинами снижения эффективности функционирования и появления технологических проблем в основных подсистемах единой нефтедобывающей системы [100]. Существуют различные методы борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениям, однако наиболее перспективными являются химические, с применением ингибиторов, депрессаторов и разрушителей АСПО [101].

В данной работе проведены исследования влияния депрессорных присадок на реологические свойства парафинистых нефтесмесей, транспортируемых по западному региону Казахстана и отличающихся аномальным реологическим поведением. Одна из нефтесмесей (ЗКНС-1) отличается более высоким содержанием длинноцепных парафинов – до 15%, в то время как в другой (ЗКНС-2) содержание парафинов меньше – до 10%.

Реологические параметры, данные по температуре потери текучести, кинематической вязкости, плотности исходных нефтей и компонентного состава, представлены в таблицах 2-5. Фракционный состав данных проб нефти приведен в таблице 6. Также на рисунке 24 представлены полученные методом газо-хроматографического анализа графики молекулярно-массового распределения парафинов в этих нефтях.

Физико-химические и реологические параметры представлены в таблицах 2-5.

Таблица 2- Компонентный состав исходных мангышлакской и бузачинской партий нефти

№	Наименование нефти	Плотность при 20°C, кг/м³	ТПТ, °C	Асфальтены, %	Парафины, %	Смолы, %	А/С
1.	ЗКНС-1	865,5	+12	2,725	12,4	12,5	0,218
2.	ЗКНС-2	882,2	+3	3,521	9,3	15,9	0,221

Таблица 3 - Кинематическая вязкость нефтесмеси при различных температурах

Образец нефти	Кинематическая вязкость, мм²/с				
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
ЗКНС-1	91,16	30,20	18,06	13,64	10,95
ЗКНС-2	83,05	45,52	28,28	19,35	14,13

Таблица 4 - Реологические параметры нефтесмеси

Образец нефти	t, °C	τ , Па (D=5c ⁻¹)	η , Па·с (D=5c ⁻¹)	τ , Па (D=10 c ⁻¹)	η , Па·с (D=10 c ⁻¹)	τ_0 , Па	Ктек, Па·с
ЗКНС 1	25	0,310	0,062	0,516	0,051	0	0,062
	20	0,234	0,046	0,587	0,058	0	0,088
	15	0,572	0,113	1,100	0,109	0,332	0,095
	10	2,982	0,590	4,775	0,473	3,527	0,186
ЗКНС 2	15	0,486	0,093	0,930	0,093	0	0,093
	10	0,609	0,121	1,297	0,128	0	0,145
	5	1,285	0,254	2,551	0,253	0,613	0,223
	0	2,022	0,401	3,939	0,397	1,102	0,337
	-5	3,982	0,788	7,311	0,724	3,443	0,494

Таблица 5 – Фракционный состав и температура начала кипения (ТНК) исходных мангышлакской и бузачинской партий нефти

Наименование нефти	ТНК*, °C	Выход фракций, %		
		До 200 °C	До 300 °C	До 350 °C
ЗКНС-1	67,0	13,6	31,8	44,6
ЗКНС-2	74,4	11,1	29,5	43,2
* - температура начала кипения (испарение легких фракций)				

Свойства нефти, отобранной на входе НПС им. Т. Касимова, имеют различия как по ТПТ, кинематической вязкости, так и по реологическим параметрам. Это обусловлено с изменением объемов подкачек сильно различающихся как по составу, так и по физико-химическим свойствам нефтей на участке Узень-Атырау (некоторые из которых могут выступать в качестве природных разбавителей).

Таким образом, в зависимости от объемов подкачек на участке Узень-Атырау МН «Узень-Атырау-Самара» физико-химические и реологические свойства нефтей на НПС им. Т. Касимова могут различаться довольно в широком интервале.

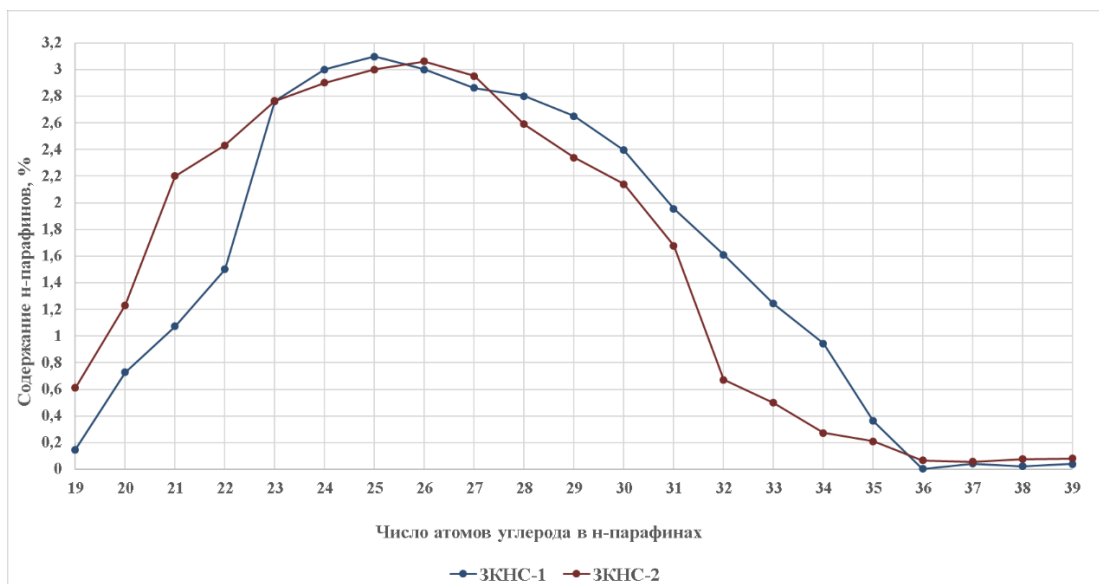


Рисунок 23- Молекулярно-массовое распределение парафинов в нефти ЗКНС-1 и ЗКНС-2

Из представленных данных видно, что западноказахстанские нефти отличаются по своим реологическим свойствам. Так, самые низкие реологические параметры наблюдаются для «ЗКНС-2», отличающейся более низким значением температуры потери текучести ($+3^{\circ}\text{C}$), а самые высокие - наблюдаются для «ЗКНС-1» (температура потери текучести $+12^{\circ}\text{C}$). В связи с этим для нефти ЗКНС-1 приняли условное определение «трудновосприимчивая к депрессорной обработке», а для нефти ЗКНС-2 – «легковосприимчивая к депрессорной обработке».

Наблюдаемые для западноказахстанских нефтей различия в реологических свойствах обусловлены особенностями компонентного, фракционного и углеводородного состава. Например вязкостные свойства нефти зависят от содержания смол – чем выше содержание смол в нефти, тем выше её вязкость. Как видно из таблицы 2 наибольшее содержание смол наблюдается в нефти ЗКНС-2, соответственно значения вязкости для данной нефти – самые высокие. Аномальные реологические параметры, заключающиеся в высокой температуре потери текучести и резком переходе в неньютоновское состояние (высокие значения напряжения сдвига), напрямую зависят от содержания в нефти тугоплавких парафинов – чем их больше, тем выше хладо-текучие свойства (температура потери текучести, температура массового кристаллообразования парафинов, предельное напряжение сдвига, температура перехода жидкости в неньютоновское состояние и др.). Согласно таблице 2 наибольшее содержание парафинов наблюдается для компонентного состава нефти ЗКНС-1, что согласуется с реологическими свойствами данных нефтей.

Наиболее высокие реологические параметры нефти ЗКНС-1, по сравнению с нефтью ЗКНС-2, объясняются наибольшим содержанием в

данной партии высокопарафинистой нефти месторождений п-ова Мангышлак (Жетыбай, Узень и др.).

При рассмотрении данных молекулярно-массового распределения тугоплавких парафинов в нефти (рисунок 23) можно отметить, что характер кривых, полученных для нефтей ЗКНС-1 и ЗКНС-2 почти аналогичен. Это также, как и данные компонентного/фракционного состава подтверждает наличие мангышлакской нефти в составе западноказахстанских нефтей. Причем в нефти ЗКНС-1 содержание мангышлакской нефти больше, чем в нефти ЗКНС-2 из-за более высокого парафинового фона. В целом, можно отметить, что в составе тугоплавких парафинов рассматриваемых нефтей основную долю составляют парафины с длиной цепи C19 – C31, меньшую долю составляют парафины с длиной цепи C32 – C35, и наименьшая доля приходится на парафины с длиной цепи C36 – C39.

С учётом данных газохроматографического анализа и справочных данных /6/ для указанных групп длинноцепных парафинов характерны следующие значения температур плавления:

- для парафинов с длиной цепи C17 – C29 диапазон температур плавления составляет 32-68⁰С;
- для парафинов с длиной цепи C30 – C33 диапазон температур плавления составляет 69-74⁰С;
- для парафинов с длиной цепи C34 – C39 диапазон температур плавления составляет 75-79⁰С.

Из данных по температурам плавления парафинов можно предположить, что для данных нефтей гетерогенное состояние (существенная часть кристаллов парафина будет присутствовать в нефти в нерасплавленном состоянии) будет наблюдаться ещё при температуре 60⁰С.

Это предположение подтверждается исследованиями микроструктуры нефти методом поляризационной микроскопии, которые проводились с целью определения температуры массового кристаллообразования парафинов (в других источниках может называться «температура насыщения нефти парафином» [102]). В ходе определения температуры массового кристаллообразования парафинов образец нефти сначала нагревается на предметном столике до высокой температуры, при которой кристаллов парафинов практически не наблюдается – они плавятся и переходят в растворенное состояние. Затем предметный столик с размещенным на нём образцом нефти охлаждается, наблюдения за кристаллообразованием сопровождаются фотофиксацией микроструктуры нефти при определенных температурах, в том числе и при температуре, когда появляется большое число зародышей кристаллов парафинов – температуре массового кристаллообразования парафинов. Следует отметить, что из-за определенных трудностей наблюдения и фотофиксации, связанных с процессами перемещения слоев в наблюдаемом образце при высоких температурах, а также небольшой разницей между температурами предметного столика и предметного стекла с образцом нефти, точность определения температуры

массового кристаллообразования парафинов может составить $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Результаты представлены на рисунках 24-25. Из рисунков видно, что для нефти ЗКНС-1 массовое кристаллообразование парафинов наблюдается при $75\pm 2^{\circ}\text{C}$ (при 65°C наблюдается укрупнение кристаллов и дальнейшее увеличение их количества), а для нефти ЗКНС-2 – при $65\pm 2^{\circ}\text{C}$ (при 55°C наблюдается укрупнение кристаллов и дальнейшее увеличение их количества).

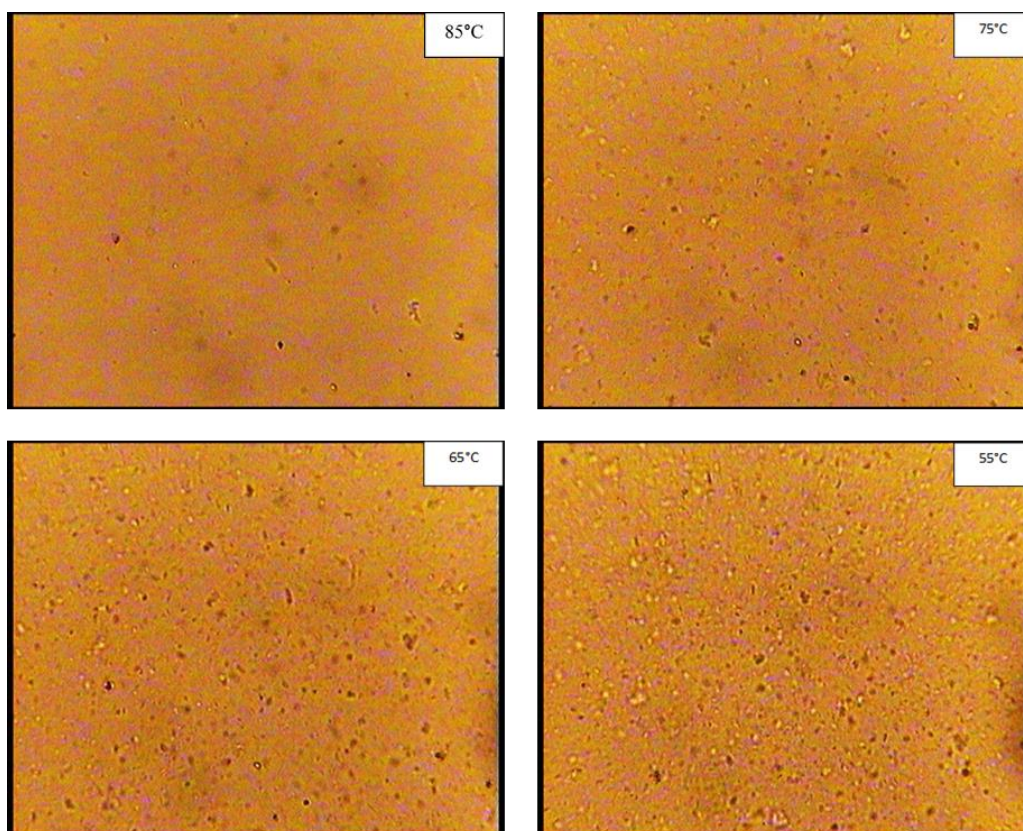


Рисунок 24 – Микрофотографии структуры образцов нефти ЗКНС-1

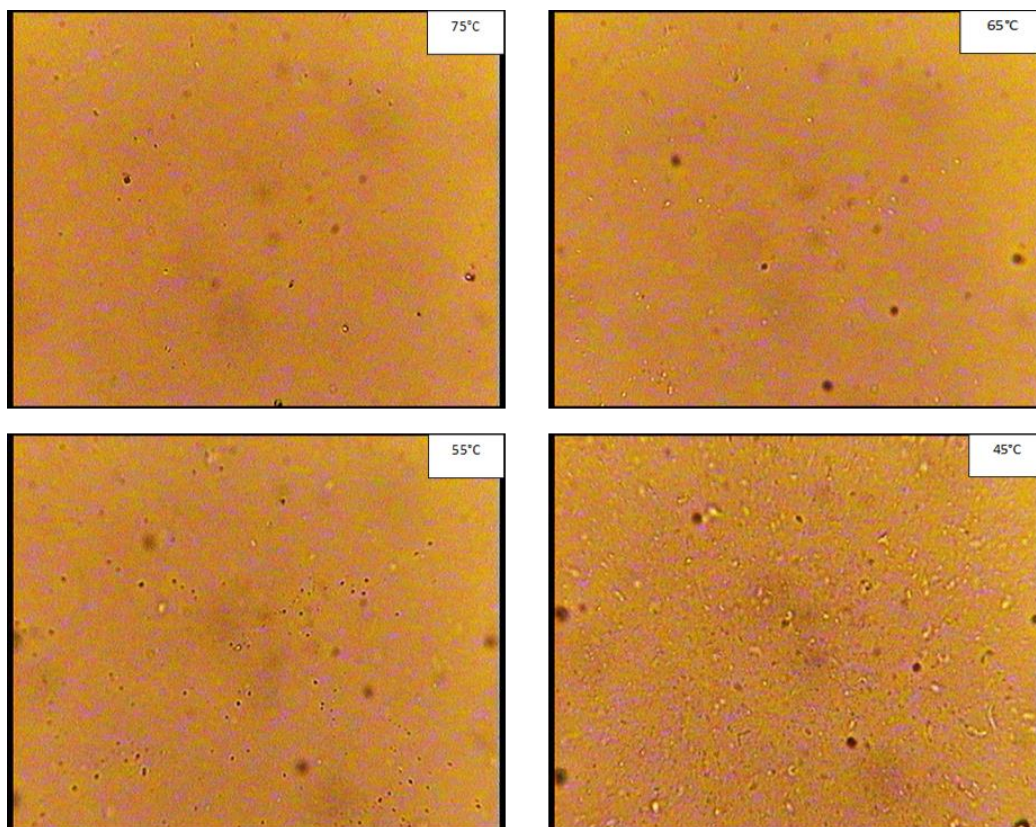


Рисунок 25 – Микрофотографии структуры образцов нефти ЗКНС-2

Это коррелирует с данными по молекулярно-массовому распределению тугоплавких парафинов (рисунок 23), а также согласуется с теоретическими представлениями о влиянии компонентного состава (таблица 2), в частности, асфальтенов и смол на процессы структурообразования в нефтяных дисперсных системах. Так, согласно современным представлениям [103], температура насыщения нефти парафином находится в прямой зависимости от массовой концентрации смол и в обратной от концентрации асфальтенов. Следовательно, процесс парафинообразования зависит от соотношения асфальтеновых (А) и смолистых (С) соединений в составе нефти. С увеличением параметра А/С температура насыщения будет снижаться – ассоциаты асфальтенов в нефти менее стабилизированы из-за недостатка стабилизирующих компонентов (смол), что и приводит к уменьшению температуры насыщения, процесс кристаллизации парафинов таких нефтей подавляется ассоциатами, и отложение парафина не происходит; при небольших значениях А/С наоборот, температура насыщения возрастает – асфальтены не оказывают воздействия на парафинообразование, парафин свободно выделяется из нефти.

На основании результатов исследования физико-химических и реологических свойств исходных партий нефти следует:

- ввиду высоких реологических параметров нефти ЗКНС-1 и ЗКНС-2, а также с учетом высокой вероятности (на основании наблюдаемой регулярности перекачки данных партий) попадания этих партий, в объем

смеси, планируемой к перекачке по нефтепроводу на данных пробах необходимо провести исследования эффективных депрессорных присадок;

- учитывая полученные данные (газохроматографического анализа молекулярно-массового распределения тугоплавких парафинов, исследования поляризационной микроскопии, справочные данные по температурам плавления парафинов) температура нагрева нефти, необходимая для ввода депрессорной присадки должна быть не ниже 60⁰С.

При этом проведена сравнительная оценка эффективности новых разработанных образцов присадок (ДП/ПТ и ДП/ПТМ) в сравнении с коммерческими депрессорными присадками.

В качестве коммерческих присадок использованы реагенты известных компаний России ДП РФ-1/1, ДП РФ-1/2, ДП РФ-1/3; ДП РФ-2/1 и ДП РФ-2/2; ДП РФ-3/1 и ДП РФ-3/2) Казахстана (ДП РК-1/1 – ДП РК-1/6) и Франции (ДП Ф).

Ввод присадок и исследования проводили следующим образом: нефтесмесь ЗКНС-1/ ЗКНС-2 нагревалась в термостате до температуры 60 °С и термостатировалась в течение 30 минут. Затем при 60 °С в нефть вводили присадку и дополнительно термостатировали в течение 30 минут при тщательном перемешивании. После завершения стадии термообработки и ввода присадки из общего объема нефтесмеси отбирали пробу и проводили исследования температуры потери текучести и реологических параметров. Оставшийся объем нефтесмеси, обработанной присадкой, охлаждали при медленном перемешивании сначала до комнатной температуры, а затем с медленной скоростью до 6-8 °С. Полученную смесь хранили при температуре 6-8 °С при регулярном перемешивании (5 раз в день). Периодически из общего объема смеси, хранящейся в холодильнике, отбирали необходимое для анализа количество нефти. Анализы проводили в 1-й, 5-й, 10-й и 15-й день.

С целью выбора наиболее эффективных присадок проведен скрининг присадок по способности одномоментно депрессировать температуру потери текучести нефтесмеси ЗКНС-1 и ЗКНС-2. Результаты скрининга депрессорных присадок представлены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6. Депрессорная активность присадок по отношению к нефтесмеси ЗКНС-1

Депрессорная присадка	Концентрация, ppm	Температура потери текучести, °С	Депрессия температуры потери текучести, °С
Без ДП			
-	-	+12	-
ДП РФ-1/1	200	-3	15
	300	-6	18
ДП РФ-1/2	200	-12	24
	300	-24	36
ДП РФ-1/3	200	-15	27
	300	-18	30

ДП РК-1/1	300	0	12
ДП РК-1/2	200	0	12
ДП РК-1/3	200	-6	18
	300	-9	21
ДП РК-1/4	200	-3	15
ДП РК-1/5	200	+3	9
ДП РК-1/6	200	+3	9
ДП РФ-2/1	200	-9	21
	300	-9	21
ДП РФ-2/2	200	+6	6
ДП Ф	200	-12	24
ДП РФ-3/1	200	+3	9
ДП РФ-3/2	200	+9	3
ДП/ ПТ	200	0	12
ДП/ПТМ	200	0	12

Таблица 7 - Депрессорная активность присадок по отношению к нефтесмеси ЗКНС-2

Депрессорная присадка	Концентрация, ppm	Температура потери текучести, °С	Депрессия температуры потери текучести, °С
Без ДП			
-	-	+3	-
ДП РФ-1/1	200	-9	12
ДП РФ-1/2	200	-18	21
ДП РФ-1/3	200	-24	27
ДП РК-1/1	200	-3	6
ДП РК-1/2	200	0	3
ДП РК-1/3	200	-15	18
ДП РК-1/4	200	-12	15
ДП РК-1/5	200	-12	15
ДП РК-1/6	200	-9	12
ДП РФ-2/1	200	-18	21
ДП РФ-2/2	200	0	3
ДП Ф	200	-27	30
ДП РФ-3/1	200	0	3
ДП РФ-3/2	200	+3	-

ДП/ ПТ	200	-3	6
ДП/ ПТМ	200	-3	6

На основе полученных результатов, отраженных в таблицах 6 и 7, для дальнейших исследований стабильности действия, в качестве наиболее эффективных были выделены присадки, проявившие депрессию 12 °С и более при дозировке не выше 200 ppm: присадка ДП РФ-1/3; присадка ДП РК-1/3; присадка ДП РФ-2/1; ДП Ф; ДП/ПТ и ДП/ПТМ.

Ввод данных присадок при дозировке 200 ppm сопровождался понижением температуры потери текучести нефти на 12-30 °С, по сравнению с термообработанной.

Результаты исследований (Приложение Б) показали также, что все выбранные депрессорные присадки с дозировкой 200 ppm достаточно эффективно и стабильно во времени снижают реологические параметры парафинистых нефтесмесей западного региона Казахстана (с содержанием парафинов 10-15% и аномальным характером текучести), что в перспективе может позволить беспрепятственно транспортировать данные нефти по магистральным нефтепроводам большой протяженности (до 500 км и более).

3.4 Исследования эффективности ингибирования реагентов ПТ/ПТМ/ПТТМ от коррозии в имитате пластовой воды гравиметрическим методом в статических условиях

Испытания проводились на стальных пластинках, изготовленных из стали марки Ст3 и др. Количественную оценку ингибирующей способности осуществляли в коррозионной среде без добавки ингибитора и в присутствии ингибитора в статическом режиме. Для оценки скорости коррозии и эффективности ингибирования коррозии, стальных образцов после экспозиции в имитате обрабатывали сначала механическим, а затем химическими методами по ГОСТ 9.907-83.

Осуществлена оценка эффективности в качестве ингибитора коррозии нового реагента марки ПТ и ПТМ в модельном водно-солевом растворе в течение 24 часов при комнатной температуре, результаты которых приведены в таблицах 8-10.

Таблица 8 - Результаты испытания ПТ в модельном водно-солевом растворе в течение 24 часов при различных концентрациях

Концентрация, ppm	Площадь образца S, м ²	Масса образца, г		Коррозионные потери		Скорость коррозии, г/м ² ·ч	Эффективность ингибитора, %
		До испытания, m ₀	После удаления продуктов коррозии, m ₁	Образца, Δm = m ₀ - m ₁	На единицу площади Δm/ S		
Без ингибитора	0,00094	6,3532	6,3486	0,0046	4,9	0,204	-

50	0,00095	6,8519	6,8503	0,0016	1,7	0,069	65
100	0,00094	6,6538	6,6526	0,0012	1,3	0,053	72
150	0,00092	6,1681	6,1669	0,001	1,1	0,050	74
200	0,00087	5,7083	5,7075	0,0008	0,9	0,038	81

Таблица 9 - Результаты испытания ПТМ в модельном водно-солевом растворе в течение 24 часов при различных концентрациях

Концентрация, ppm	Площадь образца S, м ²	Масса образца, г		Коррозионные потери		Скорость коррозии, г/м ² ·ч	Эффективность ингибитора, %
		До испытания, m ₀	После удаления продуктов коррозии, m ₁	Образца, Δm = m ₀ - m ₁	На единицу площади Δm/ S		
Без ингибитора	0,00094	6,3451	6,3409	0,0042	4,4	0,185	-
50	0,00095	6,8450	6,8436	0,0014	1,5	0,061	68
100	0,00094	6,6450	6,6439	0,0011	1,2	0,048	75
150	0,00092	6,1609	6,1600	0,0009	1	0,039	78
200	0,00087	5,6988	5,6982	0,0006	0,7	0,026	85

По результатам данных сравнительных исследований, приведенных в таблицах 8 и 9 видно, что скорость коррозии снижается с 0,204 г/м²·ч до 0,038 г/м²·ч при введении ингибитора марки ПТМ. Эффективность ингибитора ПТ увеличивается с увеличением расхода реагента с 65% до 81% при расходе реагента 200 ppm.

Модификация эфирокислоты мочевиной позволяет уменьшить скорость коррозии с 0,038 г/м²·ч до 0,026 г/м²·ч при расходе реагента 200 ppm, тем самым увеличивая эффективность ингибитора с 81 % до 85%.

В дальнейшем была исследована эффективность ингибиторной защиты нового реагента марки ПТТ при времени экспозиции 24 часа при комнатной температуре. Результаты исследования приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты испытания ПТТ в модельном водно-солевом растворе в течение 24 часов при различных концентрациях

Концентрация, ppm	Площадь образца S, м ²	Масса образца, г		Коррозионные потери		Скорость коррозии, г/м ² ·ч	Эффективность ингибитора, %
		До испытания, m ₀	После удаления продуктов коррозии, m ₁	Образца, Δm = m ₀ - m ₁	На единицу площади Δm/ S		
Без ингибитора	0,00095	6,8488	6,8445	0,0043	4,5	0,189	-
50	0,00092	6,1659	6,1647	0,0012	1,3	0,058	69
100	0,00094	6,6496	6,6486	0,001	1,1	0,043	77

150	0,00094	6,3486	6,3478	0,0008	0,8	0,038	80
200	0,00087	5,7041	5,7037	0,0004	0,5	0,021	89

Анализ таблицы 10 позволяет сделать вывод о том, что скорость коррозии с увеличением расхода реагента от 50 до 200 ppm уменьшается для реагента марки ПТТ с 0,189 до 0,021 г/м²ч. При этом коррозионные потери на единицу площади образца уменьшаются с 4,5 до 0,4. Таким образом, эффективность ингибиторной защиты возрастает с 69 % при 50 ppm до 89% при 200 ppm.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез новых поверхностно-активных веществ комплексного действия на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты, сорбитан-(полиоксителен)-триолеата (Твин-85), мочевины и тиомочевины.

Проведена оценка эффективности новых реагентов на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты, сорбитан-(полиоксителен)-триолеата (Твин-85), мочевины и тиомочевины и их действия в качестве депрессорных присадок по отношению к высокопарафинистым нефтям и ингибиторов коррозии.

Полученные новые реагенты марки ПТ и ПТМ с дозировкой 200 ppm достаточно эффективно и стабильно во времени снижают реологические параметры парафинистых нефтесмесей западного региона Казахстана (с содержанием парафинов 10-15% и аномальным характером текучести), что в перспективе может позволить беспрепятственно транспортировать данные нефти по магистральным нефтепроводам большой протяженности (до 500 км и более).

При введении ингибитора марки ПТМ, скорость коррозии снижается с 0,204 г/м²·ч до 0,038 г/м²·ч. Эффективность ингибитора ПТ увеличивается с увеличением расхода реагента с 65% до 81% при расходе реагента 200 ppm.

Модификация эфирокислоты мочевиной позволяет уменьшить скорость коррозии с 0,038 г/м²·ч до 0,026 г/м²·ч при расходе реагента 200 ppm, тем самым увеличивая эффективность ингибитора с 81 % до 85%.

Скорость коррозии с увеличением расхода реагента от 50 до 200 ppm уменьшается для реагента марки ПТТ с 0,189 до 0,021 г/м²·ч. При этом коррозионные потери на единицу площади образца уменьшаются с 4,5 до 0,4. Таким образом, эффективность ингибиторной защиты возрастает с 69 % при 50 ppm до 89% при 200 ppm.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Собкор М.Э. Добычи тяжёлой и высоковязкой нефти - особое внимание. ООО НЛП: «ЭНЕРГОМАГ».
- 2 Освоение запасов высоковязких нефтей в России. Рафхат Максutow, Геннадий Орлов, Андрей Осипов. М. : Нефть и капитал. Технологии ТЭК. ОАО «РИТЭК», Декабрь 2005.
- 3 Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М. : Химия, 1990.-226с.
- 4 Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М. : ООО "ТУМАГРУПП". Издательство "Техника", 2000. - 336с.
- 5 Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М. : Химия, 1990.-236с.
- 6 A.A. Hafiz , T.T. Khidr. Hexa-triethanolamine oleate esters as pour point depressant for waxy crude oils // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2007. – Volume 56. – P. 296–302.
- 7 Терентьев В.Е., Безгина А.М., Дининов А.М. Депрессорно-реологическая присадка к нефти ДМН-2005. Описание и руководство по применению. М. : ОАО ВНИИ НП, 2009-2010.
- 8 Иванова Л.В., Васечкин А.А., Кошелев В.Н. Влияние химического состава и обводненности нефти на количество асфальтосмолопарафиновых отложений. –М.: Нефтехимия, 2011. -№6. –С.403-409.
- 9 Nadirah, L., Abdurahman, H.N., Rizauddin, D., 2014. Rheological study of petroleum fluid and oil-in-water emulsion. Int. J. Eng. Sci. Res. Technol 3 (1), 129-134.
- 10 Ibrahim, R.I., Odah, M.K., Al-Mufti, A., 2019. An overview on the recent techniques for improving the flowability of crude oil in pipelines. In: IOP conference series: materials science and engineering, 579, p. 12054.
- 11 Taborda, E.A., Alvarado, V., Franco, C.A., Cortes, F.B., 2017a. Rheological demonstration of alteration in the heavy crude oil fluid structure upon addition of nanoparticles. Fuel 189, 322-333.
- 12 Taborda, E.A., Franco, C.A., Ruiz, M.A., Alvarado, V., Cortes, F.B., 2017b. Experimental and theoretical study of viscosity reduction in heavy crude oils by addition of nanoparticles. Energy Fuels 31 (2), 1329-1338.
- 13 Ghanavati, M., Shojaei, M.J., Ahmad, R.S.A., 2013. Effects of asphaltene content and temperature on viscosity of Iranian heavy crude oil: experimental and modeling study. Energy Fuels 27 (12), 7217-7232.
- 14 Zhu, L., Wang, Y., Wang, S., Huo, T., Jing, X., Li, A., Xia, D., 2018. High viscosityreducing performance oil-soluble viscosity reduction agents containing acrylic acid ester as monomer for heavy oil with high asphaltene content. J. Petrol. Sci. Eng. 163, 37-44.
- 15 Kumar, S., Mahto, V., 2017b. Use of a novel surfactant to prepare oil-in-water emulsion of an Indian heavy crude oil for pipeline transportation. Energy Fuels 31 (11), 12010-12020.

- 16 Djemiat, D.E., Safri, A., Benmounah, A., Safi, B., 2015. Rheological behavior of an Algerian crude oil containing Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) as a surfactant: flow test and study in dynamic mode. *J. Petrol. Sci. Eng.* 133, 184-191.
- 17 Kumar, S., Mahto, V., 2017a. Emulsification of Indian heavy crude oil using a novel surfactant for pipeline transportation. *Petrol. Sci.* 14 (2), 372e382.
- 18 Ghanavati, M., Shojaei, M.J., Ahmad, R.S.A., 2013. Effects of asphaltene content and temperature on viscosity of Iranian heavy crude oil: experimental and modeling study. *Energy Fuels* 27 (12), 7217-7232.
- 19 Mamdouh T. Ghannam, Shadi W. Hasan, Basim Abu-Jdayil, Nabil Esmail. Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2012. – Volume 81. – P. 122-128.
- 20 Naiya, T.K., Banerjee, S., Kumar, R., Mandal, A., 2015. Heavy crude oil rheology improvement using naturally extracted surfactant. In: *SPE Oil & Gas India Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers, pp. 1-17.
- 21 Ghannam, M.T., Hasan, S.W., Abu-Jdayil, B., Esmail, N., 2012. Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability. *J. Petrol. Sci. Eng.* 81, 122-128.
- 22 Kumar, S., Mahto, V., 2016. Emulsification of Indian heavy crude oil in water for its efficient transportation through offshore pipelines. *Chem. Eng. Res. Des.* 115, 34-43.
- 23 Martínez-Palou, R., de Lourdes Mosqueira, M., Zapata-Rendon, B., Mar-Juarez, E., Bernal-Huicochea, C., de la Cruz Clavel-Lopez, J., Aburto, J., 2011. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: a review. *J. Petrol. Sci. Eng.* 75 (3-4), 274-282.
- 24 Saniere, A., Henaut, I., Argillier, J.F., 2004. Pipeline transportation of heavy oils, a strategic, economic and technological challenge. *Oil Gas Sci. Technol.* 59 (5), 455-466.
- 25 Santos, R.G., Loh, W., Bannwart, A.C., Trevisan, O.V., 2014. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. *Braz. J. Chem. Eng.* 31 (3), 571-590.
- 26 Santos, I.C.V.M., Oliveira, P.F., Mansur, C.R.E., 2017. Factors that affect crude oil viscosity and techniques to reduce it: a review. *Braz. J. Pet. Gas* 11 (2), 115-130.
- 27 Abdurahman, N.H., Rosli, Y.M., Azhari, N.H., Hayder, B.A., 2012. Pipeline transportation of viscous crudes as concentrated oil-in-water emulsions. *J. Petrol. Sci. Eng.* 90e91, 139-144.
- 28 Ahmed, N.S., Nassar, A.M., Zaki, N.N., Gharieb, H.K., 1999. Formation of fluid heavy oil-in-water emulsions for pipeline transportation. *Fuel* 78 (5), 593-600.
- 29 Langevin, D., Poteau, S., Henaut, I., Argillier, J.F., 2004. Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. *Oil Gas Sci. Technol.* 59 (5), 511-521.

- 30 Hart, A., 2014. A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines. *J. Petrol. Explor. Prod. Technol* 4 (3), 327-336.
- 31 Hasan, S.W., Ghannam, M.T., Esmail, N., 2010. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel* 89 (5), 1095-1100.
- 32 Martínez-Palou, R., de Lourdes Mosqueira, M., Zapata-Rendon, B., Mar-Juarez, E., Bernal-Huicochea, C., de la Cruz Clavel-Lopez, J., Aburto, J., 2011. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: a review. *J. Petrol. Sci. Eng.* 75 (3e4), 274-282.
- 33 Sun, R., Shook, C.A., 1996. Inversion of heavy crude oil-in-brine emulsions. *J. Petrol. Sci. Eng.* 14 (3-4), 169-182.
- 34 Mao, J., Liu, J., Peng, Y., Zhang, Z., Zhao, J., 2018. Quadripolymers as viscosity reducers for heavy oil. *Energy Fuels* 32 (1), 119-124.
- 35 Sakthivel, S., Velusamy, S., 2020. Eco-efficient rheological improvement of heavy crude oil using lactam based ionic liquids at high temperature high pressure condition. *Fuel* 276, 118027.
- 36 Barasha Deka, Rohit Sharma, Vikas Mahto. Synthesis and performance evaluation of poly (fatty esters-co-succinic anhydride) as pour point depressants for waxy crude oils // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2020. - Volume 191. – P. 107-153.
- 37 Banerjee, S., Kumar, R., Mandal, A., Naiya, T.K., 2015. Use of a novel natural surfactant for improving flowability of Indian heavy crude oil. *Petrol. Sci. Technol.* 33 (7), 819-826.
- 38 Chhetri, A.B., Watts, K.C., Rahman, M.S., Islam, M.R., 2009. Soapnut extract as a natural surfactant for enhanced oil recovery. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff* 31 (20), 1893-1903.
- 39 Banerjee, S., Kumar, R., Ansari, I., Mandal, A., Naiya, T.K., 2016. Effect of extracted natural surfactant on flow behaviour of heavy crude oil. *Int. J. Oil. Gas Coal Technol* 13 (3), 260-276.
- 40 Kumar, R., Banerjee, S., Kumar, N., Mandal, A., Naiya, T.K., 2015. Comparative studies on synthetic and naturally extracted surfactant for improving rheology of heavy crude oil. *Petrol. Sci. Technol.* 33 (10), 1101-1109.
- 41 Al-Dawery, S.K., Al-Shereiqli, S.K., 2019. Waste bio materials based viscosity reduction and rheological properties of crude oil. *J. Petrol. Explor. Prod. Technol* 9 (3), 2109e2121.
- 42 Priyatchni A.P. Subramanie, Abhilash Padhi, Norida Ridzuan ↑ , Fatmawati Adam. Experimental study on the effect of wax inhibitor and nanoparticles on rheology of Malaysian crude oil // *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*. – 2020. – Volume 32. – P. 479-483.
- 43 Feng Wang, Dong Min Zhang, YanFen Ding. The effect of nanohybrid materials on the pour-point and viscosity depressing of waxy crude oil // *Chinese Science Bulletin*. – 2011. – Volume 56. – P. 14-17.
- 44 Taborda, E.A., Alvarado, V., Franco, C.A., Cortes, F.B., 2017a. Rheological demonstration of alteration in the heavy crude oil fluid structure upon addition of nanoparticles. *Fuel* 189, 322-333.

- 45 Taborda, E.A., Franco, C.A., Ruiz, M.A., Alvarado, V., Cortes, F.B., 2017b. Experimental and theoretical study of viscosity reduction in heavy crude oils by addition of nanoparticles. *Energy Fuels* 31 (2), 1329-1338.
- 46 Montes, D., Taborda, E.A., Minale, M., Cortes, F.B., Franco, C.A., 2019. Effect of the NiO/SiO₂ nanoparticles-assisted ultrasound cavitation process on the rheological properties of heavy crude oil: steady state rheometry and oscillatory tests. *Energy Fuels* 33 (10), 9671-9680.
- 47 Bo Yao, Chuanxian Li, Xiaoping Zhang, Fei Yang, Guangyu Sun, Yansong Zhao. Performance improvement of the ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) pour point depressant by small dosage of the amino-functionalized polymethylsilsesquioxane (PAMSQ) microsphere // *Fuel*. – 2018. – Volume 220. – P. 167-176.
- 48 Yiwei Xiea, Jinjun Zhanga, Chenbo Maa,b, Chaohui Chena, Qian Huang, Zixin Lia,c, Yifei Dinga, Hongying Lia, Shanpeng Hana. Combined treatment of electrical and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) to improve the cold flowability of waxy crude oils // *Fuel*. – 2020. – Volume 267. – P. 117-161.
- 49 Oliveira MCKD, Teixeira A, Vieira LC, et al. Flow assurance study for waxy crude oils. *Energy Fuels* 2012;26(5):2688–95.
- 50 Liu H, Zhang J, Lu Y. Yielding characterization of waxy gels by energy dissipation. *Rheol Acta* 2018;57(6–7):473–80.
- 51 Bai C, Zhang J. Effect of carbon number distribution of wax on the yield stress of waxy oil gels. *Ind Eng Chem Res* 2013;52(7):2732–9.
- 52 Visintin RFG, Lapasin R, Vignati E, et al. Rheological behavior and structural in terpretation of waxy crude oil gels. *Langmuir* 2005;21(14):6240–9.
- 53 Li H, Zhang J. A generalized model for predicting non-Newtonian viscosity of waxy crudes as a function of temperature and precipitated wax. *Fuel* 2003;82(11):1387–97.
- 54 Yang F, Li C, Lin M. Depressive effects evaluation of ethylene-vinyl acetate copolymer on waxy crude oils. *J China Univ Petrol* 2009;33(5):108–13. (In Chinese).
- 55 Ashbaugh HS, Guo X, Schwahn D, et al. Interaction of paraffin wax gels with ethylene/vinyl acetate co-polymers. *Energy Fuels* 2005;19(1):138–44.
- 56 Machado ALC, Lucas EF. Poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) copolymers as modifiers of oil wax crystallization. *Pet Sci Technol* 1999;17(9–10):1029–41.
- 57 Jiang Q, Yue G, Song Z. Relation between structure of ethene-vinylacetate copolymers and their pour point depression. *J Southwest Petroleum Inst* 2006;28(2):71–4. (In Chinese).
- 58 R.K. Farag, Poly (cinnamoyloxy ethyl methacrylate-co-octadecyl acrylate) as flow improver for Egyptian waxy crude oils, *Int. J. Polym. Mater.* 57 (3) (2008) 189–202
- 59 N. Ballard, J.M. Asua, Radical polymerization of acrylic monomers: An overview, *Prog. Polym. Sci.* 79 (2018) 40–60.

60 F. Yang, Y. Zhao, J. Sjöblom, C. Li, K.G. Paso, Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: a critical review, *J. Dispersion Sci. Technol.* 36 (2) (2015) 213–225.

61 F. Yang, Y. Zhao, J. Sjöblom, C. Li, K.G. Paso, Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: a critical review, *J. Dispersion Sci. Technol.* 36 (2) (2015) 213–225.

62 X. Zhu, Y. Gu, G. Chen, Z. Cheng, J. Lu, Synthesis of poly (octadecyl acrylate-bstyrene-b-octadecyl acrylate) triblock copolymer by atom transfer radical polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (4) (2004) 1539–1545.

63 A. Darvishi, M.J. Zohuriaan Mehr, G.B. Marandi, K. Kabiri, H. Bouhendi, H. Bakhshi, Copolymers of glycidyl methacrylate and octadecyl acrylate: synthesis, characterization, swelling properties, and reactivity ratios, *Des. Monomers Polym.* 16 (1) (2013) 79–88.

64 P.K. Goswami, M. Kashyap, P.P. Das, P.J. Saikia, J.G. Handique, Poly (Glycidyl Methacrylate-co-Octadecyl Methacrylate) particles by dispersion radical copolymerization, *J. Dispersion Sci. Technol.* (2019) 1–9.

65 P. Ghosh, M. Hoque, G. Karmakar, M.K. Das, Dodecyl methacrylate and vinyl acetate copolymers as viscosity modifier and pour point depressant for lubricating oil, *Int. J. Industrial Chem.* 8 (2) (2017) 197–205.

66 F. Yang et al., Comb-like Polyoctadecyl Acrylate (POA) Wax Inhibitor Triggers the Formation of Heterogeneous Waxy Oil Gel Deposits in a Cylindrical Couette Device, *Energy Fuels* 32 (1) (2018) 373–383.

67 Ibrahim Elganidi, Basem Elarbe, Norhayati Abdullah , Norida Ridzuan. Synthesis of a novel terpolymer of (BA-co-SMA-co-MA) as pour point depressants to improve the flowability of the Malaysian crude oil // *Materials Today: Proceedings.* – 2021. – Volume 42. – P. 28-32.

68 Paso K., Silset A., Soørland G., Gonçalves M.D.A.L., Sjöblom J., 2009. Characterization of the formation, flowability, and resolution of brazilian crude oil emulsions. *Energy Fuels* 23, 471–480.

69 Yao, B., Li, C., Yang, F., Zhang, X., Mu, Z., Sun, G., Zhao, Y., 2018. Ethylene-vinyl acetate copolymer and resin-stabilized asphaltenes synergistically improve the flow behavior of model waxy oils. 1. Effect of wax content and the synergistic mechanism. *Energy Fuels* 32, 1567–1578.

70 Barasha Deka, Rohit Sharma, Vikas Mahto. Synthesis and performance evaluation of poly (fatty esters-co-succinic anhydride) as pour point depressants for waxy crude oils // *Journal of Petroleum Science and Engineering.* – 2020. – Volume 191. – P. 107-153.

71 Deshmukh, S., Bharambe, D.P., 2008. Synthesis of polymeric pour point depressants for Nada crude oil (Gujarat, India) and its impact on oil rheology. *Fuel Process. Technol.* 89, 227–233.

72 Tung, N.P., Phong, N.T.P., Long, B.Q.K., Thuc, P.D., Son, T.C., 2001. Studying the mechanisms of crude oil pour point and viscosity reductions when developing chemical additives with the use of advanced analytical tools. *SPE International Symp on oilfield chem.*, Houston, Texas.

- 73 Borthakur, A., Chanda, D., Dutta Choudhury, S.R., Rao, K. V., Subrahmanyam, B., 1996. Alkyl fumarate-vinyl acetate copolymer as flow improver for high waxy Indian crude oils. *Energy and Fuels* 10, 844–848.
- 74 Mao, J., Liu, J., Wang, H., Yang, X., Zhang, Z., Yang, B., Zhao, J., 2017. Novel terpolymers as viscosity reducing agent for Tahe super heavy oil. *RSC Adv.* 7, 19257–19261.
- 75 Specht, E.H., O'Mara, J.H., 1977. Additives to improve the flow of heavy fuels and crude oils. United States Patent 4,000,986.
- 76 Rossi, A. Warren N.J., 1974. Long side chain polymeric flow improvers for waxy hydrocarbon oils. United States Patent 3,854,893.
- 77 Machado, A.L.C., and Lucas, E.F. (1999) *Petrol. Sci. Technol.*, 17: 1029-1041.
- 78 Gilby, G. (1983) The Use of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers as Flow Improvers in Waxy Crude Oil. In *Chemicals in the Oil Industry*, Special publication, Proceedings, Manchester.
- 79 Atta, A.M., Al-Shafy, H.I., and Ismail, E.A. (2011) *J. Disper. Sci. Technol.*, 32: 1296-1305.
- 80 Fang, L., Zhang, X., Ma, J., and Zhang, B. (2012) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51: 11605–11612.
- 81 Holder, G.A., and Winkler, D.J. (1965) *Nature*, 207: 719-721.
- 82 Kuzmić, A.E., Radošević, M., Bogdanić, G., Srića, V., and Vuković, R. (2008) *Fuel*, 87: 2943-2950.
- 83 Radulescu, A., Fetters, L.J., and Richter, D. (2008) *Adv. Polym. Sci.*, 210: 1-100.
- 84 Radulescu, A., Schwahn, D., Monkenbusch, M., Fetters, L.J., and Richter, D. (2004) *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 42: 3113-3132.
- 85 Ashbaugh, H.S., Guo, X., Schwahn, D., Prud'homme, R.K., Richter, D., and Fetters, L.J. (2005) *Energy Fuels*, 19: 138-144.
- 86 Radulescu, A., Schwahn, D., Stellbrink, J., Kentzinger, E., Heiderich, M., and Richter, D. (2006) *Macromolecules*, 39: 6142-6151.
- 87 Zhang, J., Zhang, M., Wan, J., and Li, W. (2008) *J. Phys. Chem. B*, 112: 36-43.
- 88 Ashbaugh, H.S., Radulescu, A., Prud'homme, R.K., Schwahn, D., Richter, D., and Fetters, L.J. (2002) *Macromolecules*, 35: 7044-7053.
- 89 Zhang, J., Wu, C., Li, W., Wang, Y., and Han, Z. (2003) *Fuel*, 82: 1419-1426.
- 90 Wu, C., Zhang, J., Li, W., and Wu, N. (2005) *Fuel*, 84: 2039-2047.
- 91 Li, C.-X., Zhang, C.-G., Sun, D.-J., and Sun, J. (2003) *Chem. J. Chinese U.*, 24: 1451-1455.
- 92 Wang, K.-S., Wu, C.-H., Creek, J.L., Shuler, P.J., and Tang, Y. (2003) *Petrol. Sci. Technol.*, 21: 359-368.
- 93 https://360wiki.ru/wiki/Pyromellitic_dianhydride.
- 94 <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%81%D0%BE%D1%80%D0%B1%D0%B0%D1%82>.

95<https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B8%D1%80%D0%B8%D0%B4%D0%B8%D0%BD>.

96<https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B8%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%B8%D0%BB%D1%81%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%84%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4>.

97<https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B8%D0%BE%D0%BC%D0%BE%D1%87%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D0%BD%D0%B0>.

98<https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D1%87%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D0%BD%D0%B0>.

99 Махмотов Е. С., Сигитов В. Б., Боранбаева Л. Е., Дидух А. Г., Алексеев С. Г. Нефтесмеси, транспортируемые по магистральным нефтепроводам АО «КазТрансОйл». Справочник. Часть 2. Алматы: Жибек Жолы, 2009. -530 с.

100 Надиров Н.К., Тугунов П.И., Брот Р.А., Уразгалиев Б.У. Трубопроводный транспорт вязких нефтей. Новые нефти Казахстана и их использование. Алма-Ата: 1985. 264 с.

101 Ляпин А. Ю., Астахов А. В., Михалёв Ю. П. Исследование температуры кристаллизации парафинов нефтей для уменьшения образования асфальтосмолопарафиновых отложений // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2017. Т. 7. № 6. С. 28–35.

102 Потапов В.М., Татаринчик С.Н. Органическая химия. - М.: Химия, 1989. - С. 39-57.

103 Е. А. Кирсанов, С. В. Ремизов, Н. В. Новоселова, В. Н. Матвеев. Физический смысл Реологических коэффициентов в обобщенной модели Кэссона. Вестник Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2007. Т.48.№1. С.22-26.