

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

ӘОЖ 665.7.038(043)

Қолжазба құқығында

РЫСПАЕВА САЛИМАТ БУКЕНКЫЗЫ

**Асфальтендерді тұндырудың жаңа ингибиторы ретінде – терең
эвтектикалық еріткіштер**

8D07107 – Көмірсутек қосылыстарының химиялық инженериясы

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Отандық ғылыми кеңесші:
Химия ғылымдарының
кандидаты, қауымдастырылған
профессор Керимкулова А.Ж.

Отандық бірлескен ғылыми
кеңесші:
PhD, Ислам Ш.С.

Шетелдік ғылыми кеңесші:
PhD, қауымдастырылған
профессор Калынюкова А.
(Чехия)

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2025

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	4
АНЫҚТАМАЛАР	5
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	6
КІРІСПЕ	7
1 ӘДЕБИ ШОЛУ	11
1.1 Мұнай шикізаты: жіктелуі, ерекшеліктері	11
1.1.1 Әр түрлі сортты мұнайлардың химиялық құрамы (парафинді, орташа, ауыр)	13
1.1.2 Әр түрлі мұнай шикізатының ерекшеліктеріне байланысты өндіру және өңдеу мәселелері	14
1.2 Мұнай өндіру және тасымалдау кезіндегі мұнай шөгінділері	16
1.2.1 Асфальтенді-шайырлы-парафинді шөгінділерінің табиғаты мен құрамы	16
1.2.2 Мұнай жүйесінің шайырлы-асфальтенді компоненттері	19
1.2.3 Асфальтендер	21
1.2.4 Асфальтенді-шайырлы-парафинді шөгінділердің (АШПШ) қалыптасу механизмі	27
1.2.5 АШПШ пайда болу қарқындылығына әсер ететін факторлар	28
1.2.6 Асфальтендердің тұнуын болдырмау және жою әдістері	29
1.2.7 Асфальтендердің шөгуін болдырмау және алдын алу үшін қолданылатын химиялық әдістер (ингибиторлар)	31
1.2.8 Ингибиторлардың асфальтендерге әсер ету механизмі	34
1.3 Терең эвтектикалық еріткіштер	36
1.3.1 Терең эвтектикалық еріткіштерді дайындау	38
1.3.2 Терең эвтектикалық еріткіштерді таңдау	40
1.3.3 Модельдік майды дайындау	42
2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	44
2.1 Бастапқы заттардың сипаттамалары	44
2.2 Негізгі терең эвтектикалық еріткіштер синтезі	44
2.2.1 Холин хлориді мен глицерин қоспасы	45
2.2.2 Холин хлориді мен этиленгликоль қоспасы	45
2.2.3 Бетаин мен глицерин қоспасы	46
2.2.4 Бетаин мен этиленгликоль қоспасы	46
2.3 Қаражанбас ауыр мұнайынан асфальтенді экстракциялау	47
2.4 Модельдік майды дайындау	49
2.5 Терең эвтектикалық еріткіштердің асфальтенді тұндыру ингибиторы ретіндегі тәжірибелер	50
2.5.1 УК - спектрометрия әдісі арқылы асфальтендердің тұнбалану басталуын анықтау тәжірибесі	50
2.5.2 Асфальтендердің тұнбалану кинетикасы	51
2.5.3 Оптикалық микроскоп арқылы асфальтендердің тұнбалануының тежелуін зерттеу тәжірибелері	51

3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ	52
3.1 ТЭЕ үлгілерінің зерттеу нәтижелері	52
3.1.1 ТЭЕ физика-химиялық қасиеттері	52
3.1.2 ТЭЕ ИҚ-Фурье спектрлерінің талдау нәтижелері	54
3.1.3 Холин хлориді және Глицеринге негізделген ТЭЕ ЯМР спектрлерінің талдау нәтижелері	59
3.1.4 Холин хлориді және Этиленгликольге негізделген ТЭЕ ЯМР спектрлерінің талдау нәтижелері	63
3.1.5 Бетаин және Глицериннің ТЭЕ үлгісінің ЯМР спектрлерін талдау нәтижелері	66
3.1.6 Бетаин және Этиленгликоль ТЭЕ-нің үлгісінің ЯМР спектрлерін талдау нәтижелері	69
3.2 Экстракцияланған асфальтеннің зерттеу нәтижелері	73
3.3 ТЭЕ мен асфальтендердің әрекеттесу механизмі	76
3.4 Асфальтендердің тұнбалану кинетикасы	78
3.5 УК - спектрометрия әдісі арқылы асфальтендердің тұнбалануының басталуын анықтау тәжірибесі	80
3.6 Микроскопиялық зерттеу нәтижелері	82
3.7 Асфальтендердің тұнуын ингибирлеу бойынша ТЭЕ қолдану арқылы жүргізілген тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақ	85
ҚОРЫТЫНДЫ	86
ҚОСЫМША А	87
ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	88

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Ұсынылып отырылған диссертациялық жұмыста стандартқа сәйкес келесі сілтемелер қолданылған:

МемСТ 6.38–90 Құжаттаманың сәйкестендірілген жүйелері. Ұйымдастырушылық–жарлықтық құжаттама жүйесі. Құжаттарды ресімдеуге қойылатын талаптар

МемСТ 7.32–2001 Ақпарат, кітапхана және баспа істері жөніндегі стандарттар жүйесі. Ғылыми–зерттеу жұмысы жөніндегі есеп. Ресімдеу құрылымы мен ережелері

МемСТ 7.9-95 Кітапханалық және баспа ісінің ақпараттық стандарттар жүйесі. Реферат және аңдатпа. Жалпы талаптар.

МемСТ 8.315-97 Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Заттар мен материалдардың құрамы мен қасиеттерінің стандартты үлгілері. Негізгі ережелер.

ҚРСТ ИСО/МЭК 17025-2007 Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Сынақ және калибрлік зертханалар біліктілігінің жалпы талаптары.

МемСТ 8.563-2009 Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Өлшеу әдістемелері (әдістері).

МемСТ 25336-82 Зертханалық шыны ыдыс пен құралдар. Типтері, негізгі параметрлері және өлшемдері.

МемСТ 1770-74 Зертханалық өлшегіш шыны ыдыстар. Цилиндрлер, мензуркалар, колбалар, сынауықтар. Жалпы техникалық шарттар.

МемСТ 20292-74 Сыйымдылығы 100, 200, 500, 1000 мл өлшегіш колбалар. Техникалық шарттар.

МемСТ 2922-91 Зертханалық шыны ыдыс. Градуирленген пипеткалар.

МемСТ 13646-68 Дәл өлшеуге арналған сынапты шыны термометрлер. Техникалық шарттар.

МемСТ 6709-72 Дистильденген су

МемСТ 31610.30-1-2017 Жарылу қаупі бар жерлер. 30-1 бөлім. Резистивті электр желілік жылытқыштар. Жалпы талаптар және сынақтарға қойылатын талаптар.

МемСТ 11858-66 Мұнай және мұнай өнімдері. Асфальтты-шайырлы заттардың мөлшерін анықтау әдісі

АНЫҚТАМАЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі терминдерге сәйкес анықтамалар мен аудармалар қолданылған:

Терең эвтектикалық еріткіштер – бұл екі немесе одан да көп компоненттен тұратын, яғни сутегі байланыс доноры мен акцепторынан, бір-бірімен сутектік байланыстар немесе иондық әрекеттесулер арқылы әрекеттесіп, төмен балқу температурасына ие жаңа сұйықтық түзе алатын қоспалар.

Асфальтендер - бұл көмірсутек шикізатының (әсіресе ауыр мұнайдың) құрамындағы жоғары молекулалық массасы бар, күрделі құрылымды, полярлы гетероатомдардан тұратын органикалық қосылыстар тобы.

Модельдік май - бұл нақты мұнай жүйесін зерттеу мақсатында қолданылатын, құрамында белгілі және бақыланатын компоненттері бар, жасанды түрде дайындалған зертханалық үлгі. Ол шынайы мұнайдың физикалық-химиялық қасиеттерін модельдеу үшін пайдаланылады.

Ингибиторлар — бұл химиялық зат немесе қосылыс, белгілі бір химиялық немесе физикалық процесті баяулататын немесе толық тоқтататын зат. Мұнай-химия саласында ингибиторлар көбінесе асфальтендердің тұнбалануын, коррозияны, парафиндердің кристалдануын немесе эмульсиялардың тұрақтылығын тежейтін реагенттер ретінде қолданылады.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

АШПШ- Асфальтенді-шайырлы-парафинді шөгінділер

ББЗ-Беттік белсенді заттар

Бет-Бетаин

Гл-Глицерин

ДБСҚ-Додecilсульфобензол қышқылы

ДСК-дифференциалды сканирлеу калориметрі

ИҚ-Фурье спектрі

ИС-Иондық сұйықтық

ПК-Парафинді көмірсутектер

СБА- Сутегі байланысы акцепторы

СБД- Сутегі байланысы доноры

ТГА-Термогравиметриялық анализ

ТЭЕ- Терең эвтектикалық еріткіш

УК-ультракүлгін спектрометр

ХХл-Холин хлориді

ШАК-Шайырлы-асфальтенді комплекс

ЭГ-Этиленгликоль

ЯМР-ядролық магниттік резонанс

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс терең эвтектикалық еріткіштерді мұнай жүйесінен асфальтендердің тұнуын болдырмау мақсатында ингибитор ретінде қолдануға арналады. Ғылыми жұмыста мұнай жүйелерінің сапасы мен құрамын жақсарту үшін осы инновациялық еріткіштерді қолдану ұсынылып отыр.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. ХХІ ғасырда энергетикалық ресурстарға деген сұраныстың артуы мұнай және газ саласының қарқынды дамуына алып келді. Алайда мұнай өндіру мен тасымалдау барысында кездесетін техногендік және химиялық сипаттағы күрделі мәселелер бұл саланың тиімділігіне кері әсер етуде. Солардың бірі әрі ең күрделісі - асфальтендердің тұнбалануы. Асфальтендер - молекулалық массасы жоғары, гетероатомдар мен ароматты құрылымдарға бай, полярлы молекулалардан тұратын күрделі органикалық қосылыстар. Олар мұнай жүйесінде тұрақсыз коллоидты күйде болады және физика-химиялық параметрлердің (мысалы, температураның төмендеуі, қысымның өзгеруі, жеңіл фракциялардың булануы немесе құрамындағы еріткіштердің табиғатының өзгеруі) әсерінен тұнбаға түсіп, мұнайдың құрамынан бөлінеді.

Асфальтендердің тұнбалануы мұнай құбырлары мен ұңғылардың бітелуіне, технологиялық жабдықтардың коррозияға ұшырауына, жылу және масса тасымалдау процестерінің бұзылуына әкеліп соқтырады. Бұл жағдай мұнай өндіру тиімділігінің төмендеуіне, жабдықтардың жиі тоқтап қалуына және қосымша экономикалық шығындардың артуына себеп болады. Осыған байланысты асфальтендердің тұрақтылығын арттыру немесе олардың тұнбалануын тежей алатын тиімді ингибиторларды іздестіру — бүгінгі күннің маңызды ғылыми әрі өндірістік мәселелерінің бірі.

Осы бағытта соңғы жылдары терең эвтектикалық еріткіштер (ТЭЕ) ерекше қызығушылық тудырып келеді. ТЭЕ — бұл екі немесе одан да көп компоненттерден (гидрогендік байланыс доноры мен акцепторы) тұратын, олардың арасында сутектік байланыстар арқылы түзілетін және нәтижесінде төмен балқу температурасы бар, тұтқырлығы жоғары, термиялық тұрақты және экологиялық тұрғыдан қауіпсіз сұйық жүйелер. Олар жасыл химия қағидаларына сәйкес келеді және уытты емес, биоыдырайтын еріткіштер ретінде әртүрлі салаларда — фармацевтика, металлургия, электрохимия және экстракциялық технологияларда — сәтті қолданылып келеді.

Осы диссертациялық жұмыста Холин хлориді:глицерин, Холин хлориді:этиленгликоль, Бетаин:глицерин және Бетаин:этиленгликоль негізіндегі ТЭЕ жүйелері зерттеліп, олардың асфальтендерге қатысты ингибиторлық қасиеттері дәстүрлі асфальтен тұнбасын тежеуші ингибитор - додецилбензолсульфон қышқылымен салыстырылып жан-жақты талданады. Бұл зерттеу қазіргі таңдағы жасыл технологиялар мен экологиялық таза химиялық процестерді дамытуға бағытталған және мұнай өндірісі мен тасымалдау саласына ғылыми тұрғыда маңызды үлес қоса алады.

Осылайша, диссертациялық жұмыстың өзектілігі - мұнай өндіруде жиі кездесетін асфальтен тұнбасының түзілу мәселесін шешуге арналған экологиялық қауіпсіз және тиімді балама еріткіш жүйелерін іздестіру мен зерттеудің қажеттілігінде жатыр. Жұмыстың нәтижелері болашақта өндірістік деңгейде қолданылатын жаңа буын ингибиторларын жасауға негіз бола алады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты: Қаражанбас кен орнының ауыр мұнайынан экстракцияланған асфальтендердің тұнбасын тежейтін жаңа буын экологиялық қауіпсіз ингибиторлар ретінде терең эвтектикалық еріткіштерді (ТЭЕ) синтездеп, олардың физика-химиялық және ингибиторлық қасиеттерін зерттеу, нәтижесінде мұнай сапасын арттыру, қоршаған ортаға әсерін азайту және келтірілетін экономикалық шығындарды азайту.

Мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:

1 Холин хлориді мен бетаин негізіндегі ТЭЕ үлгілерін түрлі мольдік қатынаста (1:2, 1:3) синтездеп, олардың рН, тығыздық, тұтқырлық және термиялық қасиеттерін анықтау.

2 Синтезделген ТЭЕ құрылымын ^1H және ^{13}C ЯМР, сондай-ақ ИҚ-Фурье спектроскопиясы арқылы зерттеу.

3 Қаражанбас мұнайынан асфальтендерді экстракциялау, олардың құрылымдық және термиялық қасиеттерін зерттеу.

4 Асфальтендер негізінде модельдік мұнай жүйесін дайындау және оның тұрақтылығын бағалау.

5 ТЭЕ-нің асфальтен тұнбасына қарсы ингибиторлық әсерін УК-спектрофотометрия және оптикалық микроскоп әдістері арқылы зерттеп, тиімділігін дәстүрлі ингибитормен салыстыру.

Зерттеу объектілері: Терең эвтектикалық еріткіштер, Қаражанбас мұнайы, асфальтен, модельдік май.

Зерттеу пәні: ТЭЕ-дің Қаражанбас ауыр мұнайындағы асфальтендердің тұнуын тежеуші ингибитор ретінде қолданылуы.

Зерттеу әдістері: ИҚ-Фурье спектроскопиясы, ^1H және ^{13}C ЯМР - спектроскопиясы, УК спектроскопия, Оптикалық микроскопты қолдана отырып дәлелдеу.

Диссертациялық зерттеудің ғылыми жаңалығы:

- Алғаш рет холин хлориді мен Бетаин негізіндегі ТЭЕ синтезделді және физика-химиялық қасиеттері анықталды.

- Алғаш рет Қаражанбас мұнайы үшін асфальтендердің тұнуын болдырмау үшін ингибитор ретінде ТЭЕ қолданылды;

- ТЭЕ ингибитор ретіндегі модельдік майдағы асфальтендердің шөгуін тежеу үшін эффективтілігі дәстүрлі ингибитормен салыстыра отырып физика-химиялық әдістермен дәлелденді.

Қорғауға шығарылатын негізгі қағидаттар:

1 Төрт жаңа ТЭЕ синтезделіп, олардың біртекті, жоғары тұтқырлықты және термиялық тұрақты сұйықтықтар екендігі дәлелденді. Физика-химиялық қасиеттері (рН, тұтқырлық, тығыздық, термиялық тұрақтылық) анықталып, мұнай құрамындағы ауыр компоненттерге әсер ету тиімділігі зерттелді.

2 ^1H және ^{13}C ЯМР, ИҚ-Фурье спектроскопия әдістері арқылы синтезделген ТЭЕ-нің құрылымы мен тазалығы расталды. Зерттеу нәтижелері бойынша сутектік байланыстардың түзілуі дәлелденіп, олардың асфальтендердің тұнуын тежейтін негізгі фактор екендігі көрсетілді.

3 Қаражанбас кен орны мұнайынан бөлінген асфальтендердің құрылымдық, элементтік және термиялық сипаттамалары зерттелді. Асфальтендердің 30–450 °C аралығында термиялық тұрақты екендігі және С/Н қатынасының шамамен 1-ге тең болуы олардың құрамында ароматты құрылымдардың жоғары үлесін көрсетіп, химиялық тұрақтылықтың негізгі себебі екендігі анықталды.

4 Қазақстандық мұнайдағы асфальтендердің тұнбалануын тежейтін ингибитор ретінде алғаш рет ТЭЕ қолданылып, олардың тиімділігі дәстүрлі ингибиторлармен салыстырмалы түрде бағаланды. УК–көрінетін спектрометрия және оптикалық зерттеу нәтижелеріне сәйкес холин хлориді негізіндегі ТЭЕ бетаин негізіндегі ТЭЕ қарағанда 1,5 есеге жоғары ингибиторлық қасиеттер көрсететіндігі дәлелденді.

Жұмыстың практикалық нәтижелерінің апробациялануы.

Диссертациялық жұмыстың материалдары 2024 жылғы 23–29 маусымда Қазақстан Республикасында (Астана қаласы) аралас форматта өтетін «Frontier Symposium of Engineered Science» ұсынылып, талқыланды.

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері бірлескен 5 авторлық басылымда, оның ішінде Scopus мәліметтер базасына кіретін халықаралық ғылыми басылымдарда 1 мақала; ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда 3 мақала; халықаралық және республикалық ғылыми конференциялардың 1 материалында жарияланды.

Автордың жеке үлесіне әдеби зерттеулерді талдау, жұмыстың эксперименттік бөлімін орындау, физика-химиялық әдістерді талдау, алынған эксперименттік мәліметтер мен қорытындыларды жалпылау және түсіндіруді жатқызуға болады.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 3 тараудан, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертация 98 беттен, 12 кестеден және 46 суреттен тұрады. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 174 дереккөзден тұрады.

Алғыс

Автор ғылыми жетекшілеріне — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор Керимкулова Айгүл Жадраевнаға; PhD Ислам Шолпан Сапарбайқызына және Прагадағы Чех ауылшаруашылық университеті, Орман шаруашылығы және ағаш өңдеу ғылымдары факультетінің қауымдастырылған профессорі, PhD Калынюкова Алинаға осы зерттеуді жүргізу барысында көрсеткен кеңестері мен баға жетпес көмектері үшін шын жүректен алғысын білдіреді.

Зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырды (ИРН AP26194947

«Асфальтендердің шөгуін болдырмауға арналған жаңа инновациялық ингибиторлар ретінде экологиялық таза терең эвтектикалық еріткіштер» 2025-2027 жж.).

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Мұнай шикізаты: жіктелуі, ерекшеліктері

Көмірсутек шикізаты – негізінен ұңғыма әдісімен өндірілетін пайдалы қазбалар және оларға ілеспе компоненттер болып табылады. Осы топқа құрамы мен қасиеттері бойынша әртүрлі заттар кіреді, олардың ішінде ең көп тарағандары-мұнай, газ, ілеспе газ және газ конденсаты [1]. Бұл жұмыста біз осы топтың өкілдерінің бірі - мұнай шикізаты қарастырылады.

Кесте 1.1- Құрамындағы күкірт мөлшеріне байланысты мұнай топтары

Мұнай классының атауы	Күкірттің массалық үлесі, %	Зерттеу әдісі
Аз күкіртті	0,60 - қа дейін	МемСТ 1437 МемСТ 51947
Күкіртті	0,61-1,80	
Жоғары күкіртті	1,81-3,50	
Аса жоғары күкіртті	3,50 жоғары	

Кесте 1.2 – Тығыздығына байланысты мұнай түрлері, мұнда 0- аса жеңіл, 1 - жеңіл, 2 - орташа, 3 - ауыр, 4 – битумды

Параметр атауы	Мұнай түрі үшін норма					Зерттеу әдісі
1.Температурада тығыздығы кг/м ³	0	1	2	3	4	МемСТ 3900 МемСТ 51069
20 °С	830 – дан жоғары емес	830,1 – 870,0	850,1 – 870,0	870,1 – 895,0	895,0 – ден жоғары	
15 °С	833,7– ден жоғары емес	833,8 – 853,6	853,7 – 873,5	873,6 – 898,4	898,4 – ден жоғары	
2.Шығу фракциялар, %, температураға дейін: 200 °С 300 °С	30 52	27 47	21 42	-	-	МемСТ 2177 (Б)
3.Парафиннің массалық үлесі, % көп емес	6	6	6	-	-	МемСТ 11851

Мұнай шикізаты деп өндірілген және дайындалған мұнай, конденсат және екіншілік шикізаттарды атаймыз. Бұл топта мұнайға ерекше назар аудару керек, өйткені шикізаттың бұл түрі тікелей геологиялық түзілімдерден алынады, ал газ конденсаты - бұл табиғи газды өндіргенде шығатын жанама өнім [2-5], ал екіншілік шикізат мұнай кәсіпшілігінде пайда болатын әртүрлі қалдықтардан оқшауланған өнім болып табылады. Мұнайдың құрамдық топтары [2] әдебиетіне сәйкес 1.1 – 1.4 кестелерде ұсынылған класстарға, түрлерге, топтарға бөлінеді.

Кесте 1.3- Дайындау дәрежесі бойынша мұнай топтары

Көрсеткіш атауы	Мұнай тобы бойынша норма			Зерттеу әдісі
	1	2	3	
Судың массалық үлесі, %, көп емес	0,5	0,5	1,0	МемСТ 2477
Хлорлы тұздардың массалық концентрациясы, мг/дм ³ , көп емес	100	300	900	МемСТ 21534
Механикалық қоспалардың массалық үлесі, %, көп емес	0,05			МемСТ 6370
Қаныққан булардың қысымы, кПа (мм рт. Ст.), көп емес	66,7 (500)			МемСТ 1756, МемСТ Р 52340
204°С температураға дейін қайнайтын фракциялардағы органикалық хлоридтердің массалық үлесі, б млн ⁻¹ (ppm), көп емес	10	10	10	МемСТ Р 52247

Кесте 1.4- Құрамында күкіртсутек пен жеңіл меркаптандардың массалық үлесі бойынша мұнай түрлері

Көрсеткіш атауы	Мұнай түрі (класы бойынша)		Зерттеу әдісі
	1	2	
Күкірсутектің массалық үлесі, млн ⁻¹ (ppm), көп емес	20	100	МемСТ Р 50802
Метил- және этилмеркаптандардың суммадағы массалық үлесі, млн ⁻¹ (ppm), көп емес	40	100	

Бұл жіктеу мұнай өндіру және өңдеу кезіндегі әртүрлі процестердің оңтайлы параметрлерін таңдау үшін қажет, соның ішінде, тасымалдау, сақтау,

дайындау және өңдеу [3]. Мәселен, мұнайдың жоғары тығыздығы оның ағынын қиындатады, демек, сорғылардың қозғалуын да қиындатады, ал күкірттің көп мөлшері каталитикалық өңдеуді қиындатады, ал парафиндердің көп мөлшері құбырдағы немесе резервуардағы мұнайдың қатуына себеп болуы мүмкін [4].

Күкірт, су, хлорид және механикалық қоспалардың қосылыстары аз жеңіл және орташа мұнайлар ең құнды болып табылады, өйткені бұл шикізат дайындау мен өңдеуге аз шығынды қажет етеді, сонымен қатар отын фракцияларының жоғары шығымдылығын алуға мүмкіндік береді. Осыған байланысты ұзақ уақыт бойы ауыр және битуминозды майлар аз сұранысқа ие болды, олар жұмыс істеу үшін мамандандырылған технологияларды қажет етеді және өңдеу кезінде аз отын береді [5].

1.1.1 Әр түрлі сортты мұнайлардың химиялық құрамы (парафинді, орташа, ауыр)

Мұнайдың қасиеттерінің айырмашылығы олардың химиялық құрамындағы айырмашылықтарға байланысты. Мұнайдың нақты химиялық құрамын зерттеу оны қалыптасу мәселесінен туындайтын күрделі мәселе болып табылады, сондықтан мұнай химиясы, геохимия, геология және т. б. сияқты әртүрлі ғылымдардың түйіскен жерінде жатыр [16]. Алайда мұнайдың құрамын зерттеу кезінде оның құрамындағы әртүрлі тұнбаларды тудыратын және оның дисперсті тұрақтылығына жауап беретін компоненттерге ерекше назар аудару қажет [6].

Бұл компоненттердің бір тобы - парафиндер – бір молекулада көміртегі атомдары бар сызықтық құрылымдағы қатты, балауыз тәрізді алкандар тобы: 17 – 25 (парафин) және 36-55(церезин). Парафиндердің құрамы бойынша мұнай келесі топтарға бөлінеді [7]:

- Аз парафинді (парафин мөлшері 1,5% – дан аз);
- Парафинді (парафин мөлшері: 1,5-6,0%);
- Жоғары парафинді (парафин мөлшері 6,0% - дан жоғары) [21].

Қабылданған классификация бойынша [8] бұл мұнайлар екі түрге бөлінеді:

- А1 (парафинді және нафтенді-парафинді негіздегі мұнай);
- А2 (нафтенді-парафинді және парафинді-нафтенді негіздегі мұнай).

Мұнайдың екі түрі де бензин фракциясының жоғары құрамымен, төмен шайырлылығымен және ароматты көмірсутектердің аздығымен ерекшеленеді, бұл отын мен май өндіру үшін ең тиімді болып табылады. Алайда айырмашылықтар да бар: А1 мұнайындағы парафиндердің мөлшері жоғары және 5-25% аралығында, ациклді алкандардың жалпы мөлшері 40-70% құрайды [23]. Изопреноидты алкандардың мөлшері 0,05-6% аралығында, ал тармақталған көмірсутектердің мөлшері қалыптыдан асып түседі [9].

А2 типті мұнай алкандардың төмен мөлшерімен сипатталады: 25-40%, қалыпты алкандардың мөлшері 0,5 – 5 %, ал изопреноидтар – 1 -6%. Циклоалкандардың жалпы мөлшері 60-75% дейін жетеді [10].

Мұнайдың дисперсті тұрақтылығының бұзылуына әкелетін келесі компоненттердің тобы-жоғары молекулалық массасымен, гетероатомдың жоғарғы құрамымен және молекулаүстілік агрегаттарды түзуге жақын асфальтенді-шайырлы қосылыстар тобы (АШҚ). Құрамында АШҚ көп мөлшерде болатын мұнайлар ауыр немесе битуминозды болып саналады. Жіктелуі бойынша [11] бұл мұнай жеңіл фракциялардың аздығымен, қалыпты және изопреноидты алкандардың болмауымен және тармақталған алкандардың аздығымен 4-10% ерекшеленетін Б1 (нафтенді және нафтенді – хош иісті) типіне жатады [12]. Сондай-ақ, құрамындағы нафтендер моно- емес, бисақиналармен көбірек ұсынылатынын атап өткен жөн. Б1 типті мұнайдың құрамында жоғары қайнайтын полиароматикалық қосылыстардың көп мөлшері бар.

Мұнайдың бұл түрі өндіруде, тасымалдауда және өңдеуде қиындықтарға, сондай-ақ отын фракцияларының аз болуына байланысты өнеркәсіпте аз қолданылады [13]. Алайда, классикалық жеңіл және орташа мұнай қорларының сарқылуына байланысты шикізаттың бұл түрі болашақта көмірсутектердің негізгі көздерінің біріне айналады [14].

1.1.2 Әр түрлі мұнай шикізатының ерекшеліктеріне байланысты өндіру және өңдеу мәселелері

Мұнай құрамында парафиндердің жоғары болуынан туындайтын қиындық - олардың салыстырмалы түрде төмен 28-50 °С температурада қатуы болып табылады [15]. Парафиндер сұйықтықтың құрылымдылығын арттыратын қатты фазаны құрайды, бұл оның тұтқырлығының жоғарылауына және тасымалдаудың қиындауына әкеледі. Сондай - ақ, парафиндердің түзілген бөлшектері өз бетінде шайырлы-асфальтенді заттарды адсорбциялайды, бұл технологиялық жабдықтың қабырғаларында асфальт-шайырлы-парафинді шөгінділердің пайда болуына әкеледі, бұл құбырлардың қимасын азайтады және кейіннен оларды толығымен бітеп тастайды. Сонымен қатар, коагуляция (түнбаға түсу) механизміне қатысты тұжырымдар бойынша, бұл үдерістің қарқыны дисперстік бөлшектердің өлшеміне тікелей тәуелді болады [16].

Мұнайдан парафиндердің түсуі ұңғымада да, технологиялық құбырларда да мүмкін. Мұның себептері келесі:

- Өндіру кезінде қысымның төмендеуі, нәтижесінде төмен молекулалы көмірсутектер газ күйіне ауысады және мұнайдың парафиндерді еріту қабілеті төмендейді;

- Температураның төмендеуі [17].

Нәтижесінде, шикізаттың осы түрлерімен жұмыс істеу кезінде әр түрлі қоспаларды-парафинді кристалдану депрессорларын немесе еріткіштерді

қолдану, сұйықтықтың температурасын жоғарылату, мұнайға әр түрлі физикалық өрістерді қолдану қажет [18].

Келесі маңызды мәселе - ауыр мұнайдағы шайырлы-асфальтенді заттардың жоғары мөлшерінің болуы. Бұл заттардың жоғары тұтқырлығы мұнайдың ағуын қиындатады, дисперсті тұрақсыздыққа және шөгінділердің пайда болуына алып келетін мәселе. Бұл шөгінділердің түзілуі мұнайдың коллоидтық тұрақтылығы бұзылған кезде, химиялық құрамының өзгеруі немесе мұнай орналасқан жағдайлардың өзгеруі нәтижесінде пайда болады [19].

Бұл құбылыспен күресу әдістері - пайда болған агрегаттарды мұнайдан алып тастау немесе олардың пайда болуына жол бермеу, әртүрлі ингибиторларды, еріткіштерді және физикалық өрістерді қолдану арқылы жою [20]. Алайда, асфальтен агрегаттарын алып тастау мұнаймен жұмыс істеудің барлық кезеңдерінде мүмкін емес, сонымен қатар жалпы тиімділігі төмен, өйткені пайда болған агрегаттар мұнайдан құнды компоненттерді "ұстап алады" және өзімен алып кетеді [21]. Ғылым мен техниканың дамуының қазіргі кезеңінде осы агрегаттардың пайда болуын болдырмау әдістері де аз зерттелген. Бұл шөгінділердің пайда болу механизмі аз зерттелгендіктен, нарықта қол жетімді, әмбебап және тиімді ингибиторлар жоқ. Мұнай дисперсті жүйесіне еріткіштің көп мөлшерін енгізу тиімсіз, сонымен қатар мұнайдың химиялық құрамының өзгеруіне әкеледі [22].

Шайырлы-асфальтенді заттардың көп болуымен байланысты тағы бір қиындық тудыратын мәселе-гетероатомдар мен металдардың көп болуына байланысты мұндай мұнайларды өңдеудің күрделілігі. Мұндай шикізатты өңдеудің қиындығы мынада:

- Күкірт және металл қосылыстарымен катализаторлардың қайтымсыз улануы;
- Шикізаттың жоғары кокстілігі;
- Гетероатомдарды гидротазарту арқылы жою мүмкін еместігіне байланысты осы шикізаттан алынған қара мұнай өнімдерін пайдалануға жарамдылығы төмен [46].

Мұнай дисперсті жүйесінің агрегаттық тұрақтылығының бұзылуы өте маңызды тақырып болып табылатындықтан және шын мәнінде пайда болған шөгінділерде парафинді агрегаттар да, шайырлы-асфальтенді заттардың агрегаттары да болғандықтан, бұл тұнбалардың пайда болуы жайлы мәселелер "асфальтен-шайырлы-парафинді шөгінділер (АШПШ)" деп аталатын бірыңғай бөлімге біріктіріледі [23]. Бұл мәселе әрдайым өте өзекті болды, өйткені бітелген құбырлардағы жөндеу жұмыстары үлкен қаржылық шығындарға әкеліп соқтырады, ал қазіргі жағдайда төмен температура жағдайында өндірілетін шикізат пен мұнай өндірудің ауырлығы бұл мәселе рентабельділік емес, мұнай өндіру мүмкіндігі ретінде қарастырып отыр [24].

Үш негізгі компоненттің құрамдас бөлігінің арақатынасына сүйене отырып, АШПШ мыналарға бөлінеді:

- асфальт-шайырлы;
- парафинді;

-араласқан.

Пайда болған АШПШ түрі мұнайдың бастапқы құрамына байланысты және олардың әрқайсысы ерекше тәсілді қажет етеді, дегенмен АШПШ аралас түрі жағдайында шаралар кешенін қолдану қажеттілігі туралы айтуға болады [25].

1.2 Мұнай өндіру және тасымалдау кезіндегі мұнай шөгінділері

Парафинді және жоғары парафинді мұнай жүйелерін өндіру және тасымалдау кезінде (құрамында парафин мөлшері 3,1-ден 12,4% - ға дейін) мұнай кәсіпшілігі жабдықтарының ішкі бетінде де (жер асты және жер үсті), сондай-ақ өнімді қабаттың кенжар маңы аймағында да АШПШ түзіледі [26]. АШПШ-нің ең қарқынды қалыптасуы мұнай дисперсті жүйелерін (МДЖ) ұңғымадан орталық мұнай жинау пунктіне тасымалдауға арналған мұнай жинау коллекторларында және кәсіпшілік мұнай құбырларында жүреді. Сондай-ақ, АШПШ кәсіпаралық құбырларда, мұнай жүйелерін кешенді дайындау қондырғыларында және мұнай тауар парктерінің резервуарларында түзілуі мүмкін [27].

1.2.1 Асфальтенді-шайырлы-парафинді шөгінділердің табиғаты мен құрамы

АШПШ құрамын көптеген авторлар зерттеді және осы уақытқа дейін әдебиетте бұл мәселе бойынша нақты түсініктер бар. АШПШ - құрамында парафиндер бар күрделі құрылымдалған жүйе болып табылады (40 – 60% мас.), шайырлы-асфальтенді компоненттер (10-56% мас.), мұнай және бейорганикалық қосындылар (құм, саз, тұз, су) [28]. Мұнай жүйесінің құрамы мен табиғатына, сондай-ақ қалыптасу жағдайларына байланысты АШПШ құрамы өзгеруі мүмкін.

АШПШ-нің негізгі үлесі мұнай жүйесінде еріген немесе кристалды күйде болатын және церезиндер мен қаныққан алкандардың (парафинді және изо-парафинді көмірсутектер) қоспасы болып табылатын парафиндерден тұрады [29]. Парафинді көмірсутектер (ПК) – бұл қалыпты құрылымды C_{16} - C_{80} шекті көмірсутектері. Церезиндер-негізінен тармақталған және алифатты C_{36} - C_{55} құрамдағы қатты шекті көмірсутектердің қоспасы. Церезиндер парафинді көмірсутектерден физикалық және химиялық қасиеттерімен, сондай-ақ кристалдық құрылымның өзгешелігімен ерекшеленеді (церезиндер ұсақ кристалды құрылымға ие) [30]. ПК-мен қатар, АШПШ көмірсутегі бөлігінің құрамына нафтендер кіреді (негізінен циклопентандар мен ұзын бүйір алифатты тізбектері бар циклогександар) және хош иісті көмірсутектер (бензолдың, нафталиннің, бифенилдің, фенантрен және флуорен алкил туындылары) [31].

Мұнайдың шайырлы-асфальтенді компоненттері құрамында - көміртегі, сутегі, оттегі, азот, күкірт, сондай-ақ металдар (Fe, Mg, V, Ni, Ca, Cu, Ti, Mo,

Cr және т.б.) бар конденсацияланған гетероциклді қосылыстар болып табылады. Шайырлар мен асфальтендер молекулаларының құрамы әр түрлі болады және негізінен мұнайдың химиялық табиғатымен анықталады [32-33]. АШПШ құрамында шайырлар мен асфальтендердің құрамы парафиндерге қарағанда едәуір төмен болғанына қарамастан, олардың мұнайда болуы ПК кристалдарының түзілу процесіне айтарлықтай әсер етуі мүмкін [34].

Мұнай кәсіпшілігі жабдықтарының ішкі беттерінде АШПШ қалыптастыру процесі [8, 14, 35] әдеби деректерге сәйкес үш механизм бойынша жүруі мүмкін. Біріншіден, кристалдану-бұл көмірсутектердің тікелей металл бетінде кристалдануымен және мұнай жүйесінен қоректену арқылы тұнбаның қатты фазасының біртіндеп жиналуымен байланысты беттік механизм. Екіншіден, көмірсутек кристалдары МДЖ көлемінде түзіліп, жабдықтың ішкі бетіне біртіндеп шөгіп, органикалық қосылыстардың шөгінді қабатын құрайтындығына негізделген шөгінді-көлемді механизм [36]. Үшіншіден, алғашқы екеуінің ерекшеліктерін біріктіретін аралас механизм. Механизмге қарамастан, қатты көмірсутектердің түзілу (кристалдану) процесі АШПШ түзілуінің айқындаушы шарты болып табылады [37].

Мұнайдың қатты көмірсутектерінің құрамына әр түрлі молекулалық салмақтағы парафинді көмірсутектер, қалыпты және изо-құрылымды ұзын алкил алмастырғыштары бар нафтенді көмірсутектер, хош иісті және нафтенді-хош иісті көмірсутектердің алкил туындылары кіреді [38]. Егер мұнайдың температурасы қатты көмірсутектердің балқу температурасынан жоғары болса, онда мұндай қосылыстар мұнай жүйесінің сұйық фазасында еріген күйде болады, ал салқындаған кезде олар мұнайдан кеңістіктік құрылымдар түзуге қабілетті кристалдар түрінде бөлінеді [39].

Кристалдану жағдайында мұнайдың еру қабілеті төмендейді, нәтижесінде мұнай жүйесінен көмірсутектер кристалдар түрінде бөлініп, дисперсті фаза пайда болады [25, 40]. Температура төмендеген кезде ең жоғары балқитын көмірсутектер бірінші кезекте кристалданады, олардың кристалдық құрылымында балқу температурасы төмен және молекуладағы көміртек атомдары аз көмірсутектер тізбектей кристалданады [41]. Көмірсутектердің кристалдану температурасы олардың химиялық құрылымына байланысты, тіпті бірдей молекулалық салмақтағы бір гомологиялық қатарда да айтарлықтай өзгереді. Парафинді көмірсутектердің қалыпты құрылымның (н-алкандар) тармақталған және циклдік көмірсутектермен (молекуладағы көміртек атомдарының саны бірдей) салыстырғанда ең жоғары кристалдану температурасымен сипатталатыны белгілі, өйткені тек н-алкандар көршілес молекулалардың барлық көміртек атомдары арасындағы молекулааралық (дисперсиялық) өзара әрекеттесумен сипатталады. Осылайша, мұнай өндіру жабдықтарының ішкі қабырғаларында АШПШ түзілуі негізінен парафинді көмірсутектердің кристалдану процесімен байланысты [42].

Аз молекулалы алкандар үшін бір кристалдық құрылымның екіншісіне ауысу температурасы [43] авторлардың пікірінше балқу температурасынан

ондаған градусқа төмен, ал жоғары молекулалы алкандар үшін бұл аралық небәрі 3-16 °C құрайды, ал кейбіреулері үшін бұл мүлдем анықталмайды. Парафинді көмірсутектердің кристалдануы кезінде полярлы емес фракциялардан орторомбты кристалдық құрылымдар түзіледі, олар сатылы қабатпен сипатталады, яғни, әрбір жаңа қабат алдыңғы қабатта кристалданып, параллель ромбтық жазықтықтардан пирамида түзеді.

Парафинді көмірсутектердің (ПК) кристалдану процесінің жылдамдығы кристалдардың пайда болу жылдамдығы мен өсу жылдамдығынан тұрады. Түзілген кристалдардың өсу қарқыны көбінесе ортаның тұтқырлығына, молекулалардың кристалдану орталықтарына диффузиялық жолының орташа ұзындығына және қатты көмірсутек молекулаларының орташа радиусына байланысты. Осылайша, кристалдану процесінің жылдамдығы ортаның температурасымен анықталады және температура неғұрлым төмен болса, соғұрлым молекулалардың пайда болуы тез болады, бірақ молекулалық қозғалыс және онымен бірге өсу қарқыны да төмен болады [40].

Кристалдану жағдайларына (температураға) байланысты қатты күйдегі мұнай парафині екі аллотропты модификацияда болуы мүмкін: алтыбұрышты (полиморфты ауысу температурасынан жоғары) және орторомбты (полиморфты ауысу температурасынан төмен) [44]. Бірінші модификация парафиннің балқу температурасына дейін жоғары температурада болады және кристалдардың талшықты борпылдақ құрылымымен сипатталады. Тағы бір модификация-орторомбиялық төмен температурада тұрақты, фазалық ауысу температурасына дейін сақталады және кристалдардың пластиналық құрылымымен сипатталады. Мұнай парафинінің кристалдануындағы моноклиндік және триклиндік модификация кристалдары түзілмейді, өйткені олар тек жеке n-алкандарға ғана тән [45].

Қатты фазада кристалдану жағдайында болатын асфальтендер көмірсутектермен бірлескен кристалдар немесе қатты ерітінділер түзе алмайды. Олар бұл процеске тек кристалдану орталықтары немесе көмірсутек кристалдарының агрегациясына ықпал ететін бөлшектер ретінде қатыса алады. Алайда, бұл ерекшелік олардың еріткіш қабығын қыздыру арқылы алдын-ала бұзған кезде ғана мүмкін болады [22-24]. Осылайша, көмірсутектердің кристалдануына байланысты қатты фазаның пайда болуында асфальтендер бөлшектердің іріленуіне ықпал ететін компонент ретінде әрекет етеді, оларды күрделі құрылымның агрегаттарына айналдырады.

Ұзын алкил тізбектері бар шайыр молекулалары парафиндермен бірлескен кристалдану кезінде осы тізбектер арқылы бірлескен кристалдар түзіледі. Бұл жағдайда шайыр молекулаларының полициклді полярлық бөлігі сыртқа бағытталған, парафин молекулаларының кристалдардың бетіне жетуін қиындатады және олардың одан әрі өсуін тежейді. Нәтижесінде мұндай шайырлардың қатысуымен салыстырмалы түрде ұсақ, дұрыс емес пішінді кристалдар пайда болады [8].

Жүйенің құрамына және кристалдану процесінің жағдайына байланысты әртүрлі модификациядағы кристалдық құрылымдар пайда болуы мүмкін: дендритті, сферолитті және аралас – дендритті-сферолитті.

Сферолиттер жалпы орталықтан радиалды түрде өсетін көптеген фибриллалардан (кристалды талшықтардан) тұрады. Фибриллалар-бұрандалы пішінді алып, өз осі бойымен бұралған таспа тәрізді тақталар. Шайырлы асфальтенді заттары бар мұнайдың көп мөлшері және кристалдану температурасының жоғарылауы кезінде фибриллалар бөлек шоғырларға жиналуы мүмкін. Зерттеулер көрсеткендей [14] мұндай сферолиттің өсу динамикасы негізгі радиалды фибриллалардың ұзаруынан тұрады, кейіннен ПК молекулаларының жоғары концентрациясы бар сұйық фазаға қарай тиісті тармақтар береді. Бұл жағдайда сферолиттердің өсу процестерінің екі кезеңі бөлінеді.

Бірінші кезеңде кристалды фибриллалар орталықтан кристаллиттің шетіне қарай өседі, фибриллалар арасындағы аралық кеңістік мұнаймен толтырылады, ал бүйірлік беттерде кристалдану баяу жүреді. Уақыт өте келе кеңістік кристалды жіптермен толтырылады, нәтижесінде сферолиттердің тығыздығы артады. Кейіннен (екінші кезең) сферолит ішінде қайта кристалдану процестері жүреді, бұл оның құрылымының жалпы тығыздалуына әкеледі. Микрокинотүсірілімді қолдана отырып, мұнайда пайда болған кристалдарды микроскоппен зерттеу олардың дендритносферолит құрылымы бар екенін көрсетті [14].

1.2.2 Мұнай жүйесінің шайырлы-асфальтенді компоненттері

Мұнайдың құрамы өте әртүрлі болғандықтан, оны құрамдас бөліктері арқылы толық сипаттау қиынға соғады. Шикі мұнай — қаныққан, ароматты, шайырлы және асфальтенді фракциялардан (SARA) тұратын көмірсутектердің күрделі қоспасы [46]. Бұл заттардың ішінде асфальтендер негізінен оттек, сутек, көміртек, азот, күкірт және өте аз мөлшерде өтпелі металдардан тұрады. Асфальтендердің молекулалық құрылымын анықтау өте күрделі, себебі олардың молекулалары әрдайым агрегацияланып, өлшемі ұлғайып, пішінін өзгертеді. Ерігіштік қасиеттерін ескерсек, асфальтендер — шикі мұнайдағы ең ауыр органикалық компонент, олар ароматты еріткіштерде, мысалы толуолда жақсы ериді, бірақ алифатты еріткіштерде — мысалы, н-гептан немесе н-пентанда іс жүзінде ерімейді.

Шайырлы-асфальтенді заттар құрамында көміртегі (78-88%), сутегі (81 %) және гетероатомдар: азот, оттегі және күкірт (4-14%) бар мұнайдың жоғары молекулалық компоненттері болып табылады. Мұнайдың шайырлы асфальтенді компонентте бастапқы мұнай жүйесіндегі барлық металдар (V, Ni, Fe, Cu, Mg, Ca, Ti және т.б.) шоғырланған [25]. Азот атомдары пиррол, пиридин және порфиринаң гетероароматикалық фрагменттері түріндегі шайырлар мен мұнай асфальттарының құрамына кіреді. Оттегі алкоголь және фенол, карбоксил, карбонил және эфир топтары түрінде болады, сонымен

қатар оттегі атомдарының бір бөлігі фуран циклінде болуы мүмкін. Мұнай жүйесінің шайырлы асфальтенді компонент (ШАК) құрамында күкірт айқаспалы құрылымдық фрагменттер (сульфидті көпірлер) түрінде де, гетероциклді тиациклан, тиофен, тиазол фрагменттері және тиол топтары түрінде де болуы мүмкін [25-27].

Мұнай шайырлары - физикалық-химиялық қасиеттерімен ерекшеленетін қалың тұтқыр заттар, құрылымдық фрагменттер. Мұнайдың дисперсті жүйелері - шайырлы компоненттері бір-бірімен алифатты тізбектермен байланысқан және негізінен хош иісті, нафтенді және гетероциклді, алкилді бүйірлік тізбекті сақиналардан тұратын конденсацияланған сақиналы жүйелермен ұсынылған. Мұнайдың шығу тегі мен химиялық табиғатына байланысты мұнай шайырларының құрамы мен қасиеттері әр түрлі болуы мүмкін екендігі белгілі [11, 15, 28]. Шайырлардың құрылымы ерекше: олардың бір жағы полярлы емес, ал екінші жағы полярлы, бұл оларға ерекше қасиет береді — олар асфальтен бөлшектері мен алифатты негіздегі шикі мұнай арасындағы көпір рөлін атқара алады. Шайырлардың полярлы емес бөліктері мұнай фазасында еріп, полярлы бөліктері асфальтендермен әрекеттесіп, өзара агрегацияны тежейтін мицеллалар түзеді. Шайырлар табиғи асфальтен диспергаторлары ретінде әрекет етеді [47]. Анық болғандай, егер қандай да бір себеппен шайырлар асфальтендердің бетінен кетіп, шикі мұнайдың құрамында еріп кетсе, асфальтендердің тұрақтылығы төмендейді [48].

Асфальтендер-мұнайдың ең жоғары молекулалық және полярлы гетероорганикалық компоненттері болып табылатын қатты, жоғары балқитын сынғыш заттар. Асфальтен молекулаларын шартты түрде мұнай шайырларының бірнеше молекулаларының конденсация өнімі ретінде қарастыруға болады [11, 12, 25, 29]. Асфальтендердің полярлығы басқа мұнай фракцияларымен салыстырғанда жоғары болғандықтан, олар гидрофобты емес, керісінше агрегацияға бейімді болып келеді [49]. Бұл бөлшектердің бір-бірімен жабысып, іріленіп, соңында тұнбаға айналуы флокуляция үдерісінің негізі болып табылады. Мұнай үлгісіне n-гептан секілді алифатты флокулянттарды титрлеу кезінде ерігіштік өзгеріп, шайырлар мұнай фазасына өтеді. Егер бұл фаза полярлығы жағынан азаятын болса, асфальтендердің өздігінен агрегацияға бейімділігі артады.

Шайырлы - асфальтенді комплекс (ШАК) еріткіштің құрамына және қоршаған ортаның температурасына байланысты мұнай жүйесінде коллоидты дисперсті немесе молекулалық еріген күйде немесе макрофаза түрінде болатыны белгілі [50]. Алайда, шайырлы-асфальтенді компоненттердің молекулалық құрылымы әлі нақты анықталған жоқ. Әртүрлі физика-химиялық әдістердің мүмкіндіктерінің заманауи деңгейі молекуланың құрылымдық ұйымы туралы түсінік беруге, конденсацияланған нафтоароматикалық циклдардың санын және басқа да сипаттамалық параметрлерді орнатуға, сондай-ақ шайырлар мен асфальтендер молекулаларының орташа үлгілерін құруға мүмкіндік береді [31, 32].

"Шайырлар" мен "асфальтендердің" қандай молекулалық компоненттері өздігінен ассоциациялануға және мұнайда нанокolloидтар мен үлкен коллоидты бөлшектердің пайда болуына бейім екендігі әлі нақты белгісіз [33]. Кейбір авторлар мұнай нанокolloидтарының түзілуі шайыр мен асфальтен молекулаларын бірлесіп біріктіру арқылы жүзеге асырылады деп мәлімдейді [18], ал басқа авторлар шайырлы компоненттер мен жеңіл көмірсутектердің асфальтенді біріктіру процестерінің заңдылықтарына әсер етпейтінін айтады [19].

1.2.3 Асфальтендер

Асфальтендер — мұнай құрамына кіретін ең жоғары молекулалық салмағы бар, кара түсті кристалды фракция. Асфальтендер полицикликалық ароматикалық және нафтеноароматикалық құрылымдардың қоспасынан тұрады, олардың құрамында гетероатомдар, металл кешендері және алифаттық орынбасушылар бар [36]. Негізгі элементтердің құрамындағы мөлшерлері келесідей: көміртек — 76-86 % салмақ бойынша, сутек — 7,3-8,5 % салмақ бойынша, күкірт — 5,0-9,0 % салмақ бойынша, оттек — 0,7-1,2 % салмақ бойынша, азот — 1,3-1,4 % салмақ бойынша және металдар — 0,1-0,2 % салмақ бойынша (негізінен никель, ванадий және темір) [37]. Асфальтен құрамдастары әртүрлі көздерден (мұнай кен орындарынан) бөлініп алынғанымен, олардың соңғы (элементтік) құрамы салыстырмалы түрде тұрақты болады. Дегенмен, мұқият зерттеу бұл құрамның едәуір ауқымда өзгеретінін де көрсетеді. Бұған қарамастан, асфальтендердің әртүрлі көздерден алынған үлгілері осы уақытқа дейін нақты бірізділікпен салыстырылмаған. Н-пентанның үлкен көлемімен (40 есе артық) тұндыру арқылы бөлініп алынған асфальтендердің элементтік құрамын зерттеу барысында көміртек пен сутек мөлшерінің салыстырмалы түрде тар ауқымда өзгеретіні анықталған. Бұл көрсеткіштер сутек пен көміртек атомдарының қатынасы (Н/С) $1.15 \pm 0.5\%$ болатынын көрсетеді. Алайда кей жағдайларда бұл шектен тыс ауытқулар да кездеседі. Гетероэлементтер (О, S, N) молекула құрамында түрліше орын ала алатынына қарамастан, Н/С қатынасының мұндай тұрақтылығы асфальтендердің біртекті (нақты) химиялық құрамға ие екендігі туралы жалпы пікірдің туындауына себеп болған. Сондықтан, асфальтендер мұнайдан көмірсутекті еріткіштермен тек ерігіштік қасиеттеріне байланысты емес, сондай-ақ олардың белгілі химиялық құрамына байланысты тұнба ретінде бөлінеді деген тұжырым бар.

Көміртек пен сутек құрамдары біршама тұрақты болғанымен, гетероэлементтердің — әсіресе оттек (О) пен күкірттің (S) мөлшерінде айтарлықтай айырмашылықтар байқалады. Оттектің мөлшері 0.3–4.9% аралығында болса, күкірт 0.3–10.3% шегінде өзгеріп отырады. Ал азоттың (N) мөлшері салыстырмалы түрде азырақ өзгеріске ұшырайды, яғни 0.6–3.3% аралығында болады. Ауадағы оттекке ұзақ уақыт әсер ету асфальтен құрамындағы оттек мөлшерінің артуына алып келуі мүмкін, ал мұнайдың

элементтік күкіртпен немесе күкіртті минералдармен әрекеттесуі оның құрамында күкірттің шамадан тыс жиналуына себеп болады. Мұндай сыртқы факторлардың әсерінен оттегі мен күкірт мөлшері азотқа қарағанда көбірек өзгередіні байқалады.

Гетероатомдар асфальтен молекулаларының құрамындағы әртүрлі функционалдық топтар түрінде кездеседі. Күкірт негізінен сульфидтік және тиофендік топтар, сондай-ақ сульфоксид түрінде болады. Азот пирролдық, пиридиндік және сирек жағдайда третикалық амин топтары түрінде кездеседі. Оттегі карбонилдік және гидроксилдік-фенолдік топтарда орналасқан.

Асфальтендердің термиялық қасиеттері. Температура 200–300 °C дейін көтерілгенде, асфальтендер жоғары тұтқыр күйге өтеді, ал 300–400 °C аралығында қарқынды газ бөліну процесі байқалады. Бұл процестің жылдамдығы температураның өсуімен сызықты түрде артады, өйткені әлсіз химиялық байланыстардың бұзылуы басым болып, төмен молекулалық өнімдер мен радикалдардың түзілуімен жүреді. Масс-спектрометрия нәтижесінде 320–350 °C жоғары температурада бір және екі сақинадан тұратын гетероциклдер мен ароматикалық қосылыстардың бөлініп шығатыны анықталды, олар асфальтендік радикалдармен рекомбинацияға қабілетті. Температура 400–500 °C дейін көтерілгенде, асфальтен молекулаларының ыдырау жылдамдығының температураға тәуелділігі сызықты болудан тоқтап, деакилидеу және молекулалардың деструкциясы процесі жүреді, сондай-ақ ішкі және молекулалар аралық конденсация арқылы кокстың түзілуі болады [40].

Асфальтендердің екінші маңызды қасиеті — олардың агрегаттар түзуге бейімділігі, бұл соңында мұнай мен мұнай өнімдеріне қатысты көптеген технологиялық процестердің күрделенуіне әкеледі. Құмда жоғары қысым жағдайында асфальтендер жеке молекула түрінде, сирек жағдайда наноагрегаттар түрінде болады. Алайда, кейінгі уақытта, асфальтендердің орналасқан жүйесінің шарттары өзгергенде, олардың агрегациясы (бірігуі) мүмкін. Осы факторлар қатарында мыналар болуы мүмкін:

- Құмдағы қысымның өндіру кезінде төмендеуі;
- Әртүрлі мұнай ағындарының араласуы;
- Мұнай температурасының өзгеруі;
- Ағыстың режимінің өзгеруі;
- Мұнайға сыртқы заттардың қосылуы [9].

Қазіргі уақытта асфальтен молекуласының құрылымының жалпы қабылданған моделі жоқ. Мұнай дисперсті жүйесінің (МДЖ) молекулаүстілік құрылымын ұйымдастырудың алғашқы модельдерінің біріне сәйкес, асфальтендер қабатты құрылымға ие және "бумаларды" құрайтын жалпақ "тақталардан" тұрады. Әрбір "пластина" конденсацияланған хош иісті, нафтенді және гетероциклді сақиналардан тұрады, олар қалыпты және изо-құрылымның әр түрлі ұзындығындағы алкилді бүйірлік алмастырғыштармен қоршалған. Пластиналар көмірсутек немесе гетероатомдық тізбектермен

"пакетте" байланысқан, сонымен қатар көршілес пластиналардың хош иісті фрагменттері арасында π - π өзара әрекеттесу мүмкіндігі бар [11].

Молекула құрылымы мен зат қасиеттерін анықтайтын маңызды әрі көп талқыланатын мәселе — асфальтендердің молекулалық құрылымы. Асфальтендер молекулалық массасы бойынша өте кең диапозонда өзгереді — бірнеше жүзден бірнеше миллионға дейін, бұл олардың өзара ассоциациялануына байланысты деген болжамдарды тудырған. Асфальтен молекулаларының көмірсутекті еріткіштерде агрегат (жинақы құрылым) түзе алатыны small-angle neutron scattering (SANS) әдісі арқылы дәлелденген. Бұл агрегаттардың физикалық өлшемі мен пішіні қолданылған еріткіш түрі мен температураға тәуелді болады.

Асфальтендердің өзін-өзі ассоциациялауын зерттеу үшін беткі керілу (surface tension) өлшемдері пиридин және нитробензол сияқты еріткіштерде жүргізілген. Бұл зерттеулерде асфальтен концентрациясының артуымен беткі керілуде кенет өзгеріс (секіріс) байқалған, бұл — асфальтен молекулаларының өзара ассоциациясы басталатын критикалық концентрацияны көрсетеді.

Асфальтендердің еріткіш табиғатына байланысты ассоциацияланып немесе диссоциацияланып тұру қабілеті жоғары молекулалық масса фракцияларына да тән. Асфальтен молекулалық массасының мәндері еріткіштің диэлектрлік тұрақтысына тәуелді екендігі [51]. зерттеулерінде көрсетілген. Бірақ бұл құбылысты тек осы фактормен ғана түсіндіруге болмайды, басқа да әсер етуші факторлар болуы мүмкін.

Еріткіштің салыстырмалы полярлығы — асфальтендерді тұндыру кезінде молекулалық массасына ықпал ететін маңызды фактор. Жоғары полярлы еріткіштер асфальтендердің ассоциациялануына кедергі келтіре отырып, олардың молекулалық массасын нақтылауға мүмкіндік береді. Осындай жағдайларда асфальтендердің молекулалық массасы 2000 ± 500 диапозонында болады

Асфальтендердің құрамында бұрын ойлағаннан да көп мөлшерде кіші ароматты сақина жүйелері бар екендігіне жеткілікті дәлелдер келтірілген. Бұған дейінгі теориялар бұл молекулаларда 10-нан астам сақинасы бар ірі полиароматты жүйелер болады деп болжағанымен, қазіргі зерттеулер мұндай құрылымдардың кең таралмағанын көрсетеді.

Асфальтен молекулаларында бұл құрылымдық фрагменттердің қалай орналасқаны — әлі де нақты анықталмаған. Сонымен қатар, асфальтен — бұл нақты бір зат емес, ерігіштікке негізделген фракция, яғни бұл жүздеген, тіпті мыңдаған әртүрлі молекулалардың жинағы болуы мүмкін. Сондықтан анықталған құрылымдық фрагменттерді жалпылап бір гипотетикалық молекулаға біріктіру аса сақтықпен жүргізілуі керек.

Жылулық зерттеулер мен модельдік қосылыстарды қолдану нәтижесінде, көміртекті қалдық түзілуіне негізгі себеп — фрагменттердің ұшқыштығы екені дәлелденді. Осыған байланысты, "маңдайша-жүрекше" (pendant-core) моделіне сәйкес, алдымен молекуланың ұшқыш алкил тізбектері бөлінеді де, соңында ұшпайтын, полярлы ароматты ядро көміртекті

қалдық түзуге бейім болады. Бұл модельге сәйкес, тек бір ароматты сақинасы бар құрылым да көміртек қалдығын түзе алады, егер ол молекуладан бөлінуі үшін бірнеше байланыс үзілуі қажет болса.

Барлық молекулалық модельдерге тән маңызды кемшілік — оларда байланыс бұрыштары тұрақты және бір байланыстар айналасында айналу тым оңай жүзеге асады, әсіресе визуализациялық және қаңқалық модельдерде. Шын мәнінде, нақты молекулаларда айқын анықталатын бұрыштар және айналуға елеулі энергия бөгеттері болады. Егер молекулада ішкі (интрамолекулалық) немесе молекулааралық (интермолекулалық) байланыс қашықтықтарын өлшеу қажет болса, алдымен молекуланың нақты конформациясы (кеңістіктік құрылымы) анықталуы тиіс. Көптеген бір байланыстары бар молекулаларда бұл — қиын әрі дәл бұрыштарды орнату қиынға соғады.

Осы шектеулерге байланысты, асфальтен фракциясындағы макромолекулаларды модельдеу көбінесе жорамал сипатқа ие. Дегенмен, бұл бағытта жылулық процестер кезінде асфальтендердің табиғаты мен мінез-құлқын түсінуде кейбір жетістіктерге қол жеткізілді. Бірақ барлық жетістіктерге қарамастан, асфальтендердің химиялық динамикасы әлі де болжамға негізделген, өйткені модельдердің өзі нақты емес және шартты түрде алынған.

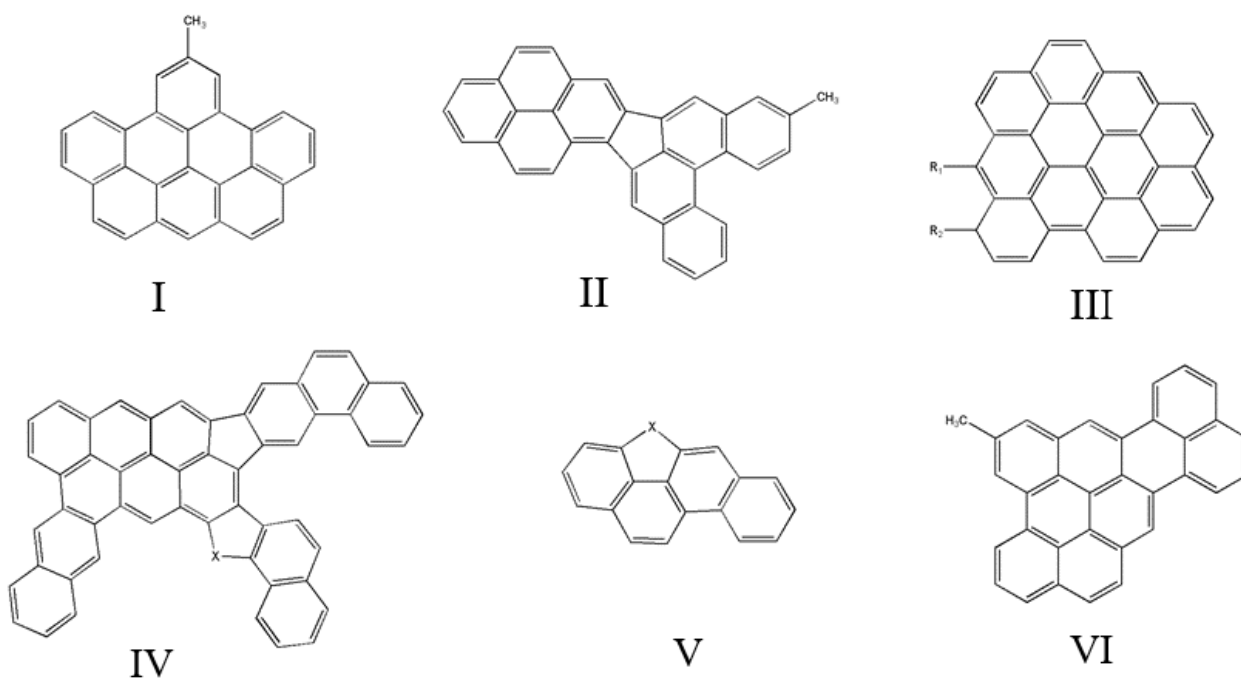
Макромолекулалардың қасиеттері олардың химиялық және физикалық құрылымына байланысты болады. Бұл құрылымдар келесідей деңгейлерде қарастырылады:

1. Бастапқы құрылым — макромолекуладағы атомдардың химиялық ретпен орналасуы;
2. Екіншілік құрылым — атомдардың кеңістікте бір-біріне қатысты орналасуы;
3. Үштік құрылым — молекуланың толық үш өлшемді конфигурациясы.

Асфальтен молекулаларына қатысты бастапқы құрылым — бұл әртүрлі аналитикалық әдістермен алынған екі өлшемді орташа молекулалық құрылым. Ал екіншілік және үшіншілік құрылымдар көбінесе назардан тыс қалып жатады, бірақ олар — асфальтендердің физика-химиялық қасиеттері мен мінез-құлқы үшін аса маңызды.

Атап айтқанда, асфальтендердің мицеллалық құрылымы — яғни, олар мұнайда қалай өздігінен жинақталады (self-association) — бұл асфальтендердің нақты жүйеде өмір сүру формасы. Микеллалар — бұл асфальтен молекулаларының полярлы және аполярлы бөліктері өзара әрекеттесе отырып, тұрақты агрегаттар түзуі. Бұл құрылымдар мұнайда асфальтендердің ерігіштігін, тұнбалануын, агрегациясын, тұтқырлыққа және өңдеу процесіне әсерін анықтайды.

Қолда бар деректер негізінде асфальтендердің екі құрылымдық моделі ұсынылған: континент және архипелаг (1.1, 1.2 суреттерге сәйкес). Бірінші модель молекула үлкен поликонденсацияланған ядродан тұрады деп есептейді, оның құрамында 6-дан 17-ге дейінгі сақиналар болады, ал бұл ядроның айналасында алифаттық тұмсықтар мен гетероатомдар орналасады.



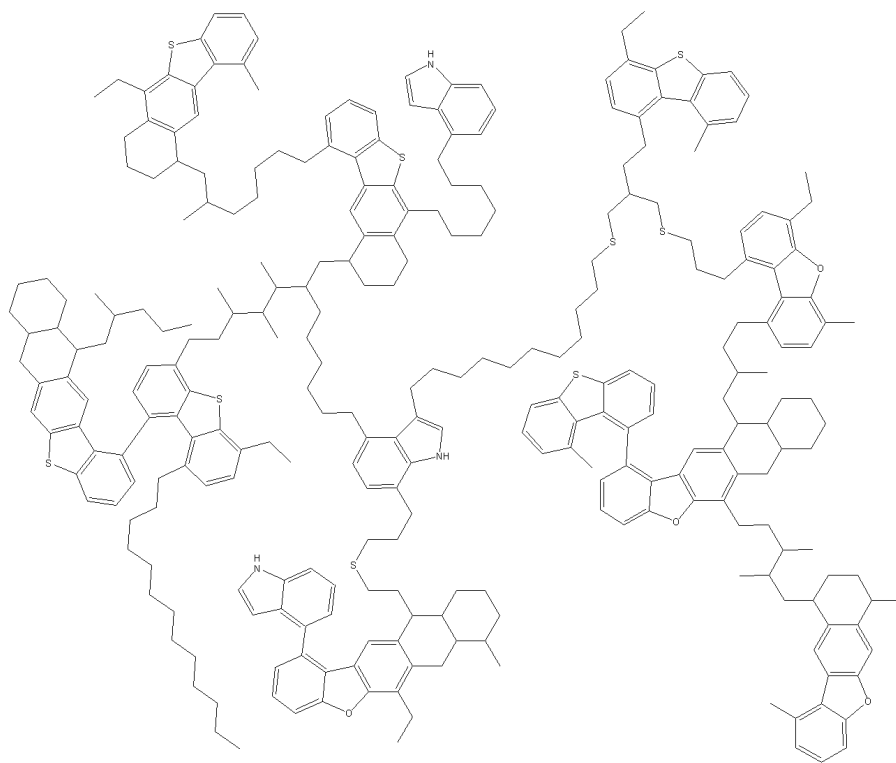
Сурет 1.1 - Континент типті асфальтен молекуласының екі өлшемді моделі [35]

Континент типті асфальтен молекуласының екі өлшемді моделі келесі 6 түрлерге жіктеледі (1.1 суретке сәйкес): Метил топшылы асфальтен молекуласы, негізгі құрылым – полициклді ароматты жүйе, яғни қатарласа жалғасқан бензол сақиналарынан тұрады. Бүйірінде $-\text{CH}_3$ радикалы бар. Мұндай топтар асфальтендердің алкилдену дәрежесін көрсетеді (1.1 (I) суретке сәйкес); -Созылыңқы құрылым, екі метил тобы, бірнеше конденсацияланған бензол сақиналары бар, ұшында $-\text{CH}_3$ радикалы орналасқан. Мұндай құрылымдар асфальтендердің шашыраған алкил топтарымен байланысын бейнелейді (1.1 (II) суретке сәйкес); Қосымша R_1 , R_2 орынбасарлары бар үлкен полиароматты ядролы молекулалар, R_1 және R_2 орынбасарлары – бұл жерде алкил немесе функционалды топтар болуы мүмкін ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{COOH}$ және т.б.). Бұл асфальтендердің әркелкілігін көрсетеді (1.1 (III) суретке сәйкес); Ірі құрылым, гетероатомдық орынбасарлармен кеңейген полициклді ароматты қаңқалы молекула, X белгісі тұрған жерлерде гетероатомдар (N, O, S) болуы мүмкін. Мұндай құрылымдар асфальтендердің гетероатомды табиғатын сипаттайды (1.1 (IV) суретке сәйкес); Іағын полицикл, X белгісі бар қарапайым конденсацияланған ароматты құрылымды молекула, X – көбінесе N, O немесе S атомы, яғни пиридиндік, тиофендік немесе басқа гетероцикл. Бұл асфальтендердің гетероциклдік компоненттерін бейнелейді (1.1 (V) суретке сәйкес); Метокси-топшылы ароматты жүйелі $-\text{OCH}_3$ молекулалы құрылым асфальтендердің құрамында оттегі бар функционалды топтардың (эфирлер, фенолдар) болуы мүмкіндігін көрсетеді (1.1 (VI) суретке сәйкес).

Кейбір авторлардың [49, 52] зерттеуінде бұл типтегі молекулалардың басым екені дәлелденді, өйткені екі нақты мұнайдан және 23 модельдік қосылыстан алынған асфальтендердің масс-спектрлерін салыстырмалы талдау жүргізгенде, түпнұсқа асфальтендер мен континенталды құрылымды имитациялайтын модельдер ұқсас, әлсіз өрнекті фрагментацияға ие екені анықталды.

Асфальтен молекуласының басқа түрі [12, 36] жұмыстарда сипатталған. Осы зерттеулерге сәйкес асфальтен молекулалары алифатты – $(CH_2)_n$ –, сульфидті-S -, эфирлік –C(O)–O және эфирлік –O– көпірлермен байланысатын шағын кластерлерден (конденсацияланған хош иісті ядролардан) тұрады. Ядролар мен бүйірлік тізбектердегі сутектің алмастырылуына байланысты перифериялық функциялар тармақталмаған және тармақталған алифатты тізбектермен, гидроксилді –OH, карбоксилді –C(O)–OH және басқа топтармен ұсынылуы мүмкін (сурет. 1.2). Мұндай модель архипелаг деп аталды.

Континентальды типтегі (1.1 суретке сәйкес) асфальтен молекулалары [37-40] әдеби деректерге сәйкес жоғары хош иістендіргіштігімен, хош иісті сақиналардың конденсациялану дәрежесімен және полярлық фракциялардың белгілі бір мөлшерімен, сондай-ақ Н/С қатынасының төмендігімен сипатталады.



Сурет 1.2 - архипелаг типті асфальтен молекуласының екі өлшемді моделі [36]

Қазіргі уақытта асфальтенді компоненттерде континент және архипелаг типті молекулалық құрылымдардың болуы дәлелденді. Сонымен қатар, типтердің бірінің молекулалық құрылымдарының басым болуы қалыптасқан

асфальтен агрегаттарының мөлшері мен құрылымын және сәйкесінше МДЖ қасиеттерін анықтайды.

Асфальтендердің құрылымындағы әртүрлілікті ескере отырып, осы типтегі заттарды фракциялау әдістерін қолдану логикалық шешім болып табылады. Бұл процедураны орындау үшін бинарлы еріткіштерді қосу әдісі пайдаланылады, мысалы, толуол/н-гептан, метиленхлорид/н-пентан, хлороформ/н-гексан, ацетон/н-гексан [43, 44]. Сондай-ақ, фракциялауды бір ғана тұндырушыны, мысалы, н-гептан, гексан немесе пентанды әртүрлі пропорцияларда мұнайға қосу арқылы да жүзеге асыруға болады [44]. Қолданылатын әдіске қарамастан, алынған фракциялардың құрамы мен қасиеттеріндегі заңдылықтар тіркеледі. Сонымен қатар, әртүрлі молекулалық құрылым типтерінің арақатынасы бастапқы мұнайдың табиғатына байланысты болатыны анықталған.

Айта кету керек, әртүрлі фракциялар мұнай жүйелерінде асфальтендердің тұнуына тұрақтылыққа әртүрлі әсер етеді. Мысалы, континенталды фракцияның молекулалары агрегатталуды жеделдетеді, ал шикізаттағы олардың жоғары мөлшері дисперсті жүйенің тұрақсыздығына әкеліп, сыртқы жағдайлардың аз ғана өзгерісінде асфальтен агрегаттарының түзілуіне себеп болады. Керісінше, архипелаг (1.2 суретке сәйкес) фракциясының молекулаларының басым болуы жүйенің асфальтеннің тұнуына тұрақтылығын арттырады [48, 49].

1.2.4 Асфальтенді-шайырлы-парафинді шөгінділердің (АШПШ) қалыптасу механизмі

АШПШ түзілу механизмі - мұнай тасымалдау кезінде мұнай кәсіпшілігі жабдықтарының бетінде қатты фазаның жиналуына әкелетін процестердің жиынтығы деп түсініледі [53].

Мұнай жүйесі кенжардан ұңғыманың аузына қарай жылжыған сайын мұнай ағынының температурасы мен қысымы төмендейді, бұл мұнай өндіру жабдықтарының ішкі қабырғаларында органикалық қосылыстар шөгінділерінің пайда болуының анықтаушы факторлары болып табылады. Мұнай өндірудегі қысымның төмендеуі газдың бөлінуімен бірге жүреді, сәйкесінше Джоуль-Томсон әсері көрінеді, нәтижесінде ағынның температурасы төмендейді. Температураның төмендеуімен мұнайдың еру қабілеті нашарлайды, нәтижесінде жүйеде парафинді көмірсутек кристалдары пайда болады.

АШПШ түзілуінің механизмі саласындағы қосымша зерттеулер [14] зерттеу жұмысында алғашқы зерттеушілердің бірі болғандығы айтылған. Ол парафинді көмірсутектердің кристалдары, мұнай көлемінде пайда болған жағдайда, егер мұнай ағымының жылдамдығы аз болса (ламинарлы ағым режимі) және құбырлар бойымен ағатын мұнайдың пленкасының қалыңдығы аз болса, мұнай өндіру жабдықтарының ішкі бетіне тұнады деп болжап, айтқан. Сонымен қатар, егер тұнба түзілетін бетінің температурасы ағымның

температурасынан төмен болса парафинді тұнбалардың түзілуі тек сол жағдайда болатындығы көрсетілген. Бұл теорияның негізгі тұжырымдамаларын В.И.Браун және бірқатар шетелдік зерттеушілер [54] өздерінің жұмысында дамытқан.

Заманауи түсініктерге сәйкес, АШПШ түзілуін сипаттайтын түрлі теориялар бар. Ең кең таралған теория қатты парафин-нафтенді көмірсутектердің кристалдану температурасы тұрғысынан АШПШ түзілуін түсіндіреді [50]. Бұл теория адгезия, адсорбция және мұнай жүйесіндегі шайырлы асфальтенді көмірсутектердің әсері сияқты шешуші факторларды ескермейді. Практикада бұл теория мұнай өндіру объектілері төмен температураларда (қыс мезгілінде) жұмыс істегенде және парафин-нафтенді көмірсутектердің жеке кристалдану факторы мұнай өндіру жабдықтарын парафинизациялау процесінде негізгі рөл атқаратын жағдайларда қолданылады.

Сондай-ақ, ШАК-тің мұнай кәсіпшілігі жабдықтарын парафинизациялау процесіне айтарлықтай әсерін ескеретін теория бар. АШПШ түзілу процесі коагуляция, агрегация және парафин-нафтен көмірсутектері мен мұнай жүйесінің асфальттарының мицелла түзілу процестерінің күрделі үйлесімімен түсіндіріледі [51 – 53]. Көптеген зерттеушілер мұнай дисперсті жүйесі шайырлары асфальттармен ассоциативті кешендер құру арқылы парафин түзілу процесін тежеуге де, күшейтуге де қабілетті екенін көрсетті [55].

1.2.5 АШПШ пайда болу қарқындылығына әсер ететін факторлар

Ғалымдардың көпжылдық зерттеулері осы уақытқа дейін мұнай шөгінділерінің пайда болу процесіне әсер ететін келесі факторларды анықтауға мүмкіндік берді [56]:

1. Жүйенің гидродинамикалық тепе-теңдігінің бұзылуы. Мұнай жүйесі кенжардан ұңғыманың аузына дейін қозғалған кезде қысымның төмендеуі байқалады, нәтижесінде жүйенің гидродинамикалық тепе-теңдігі бұзылады. Газ фазасының көлемінің ұлғаюы байқалады, сондықтан сұйық фаза тұрақсыз болып, одан ПК кристалдары пайда бола бастайды. Жүйенің тепе-теңдік күйі қабатта бұзылады, сондықтан АШПШ түзілуі қабатта да, ұңғымада да мүмкін. [57].

2. Температура факторы. Мұнай құбырына тасымалданатын кезде мұнай құбырдың салқындатылған металл бетімен тікелей жанасады. Температура айырмашылығының нәтижесінде градиент пайда болады, ол салқындатылған беттен құбырдың ортасына қарай перпендикуляр бағытта болады. Мұнай ағынының температурасы төмендейді, бұл парафинді көмірсутектердің (ПК) кристалдарының бетке шығуына және мұнай жүйесінің көлемінде кристалдануына әкеледі. Практикалық тұрғыдан маңыздысы – ПК кристалдануы емес, бұл кристалдардың мұнай өндіру жабдығының бетіне тұнуы, жылу беру процесінің бағытымен [58]. Температуралық фактордың АШПШ түзілу процесіне әсерін зерттеу жұмыстарында [59] көрсетілгендей,

мұнай ағыны мен қоршаған орта температуралары арасындағы айырмашылық ұлғайғанда, түзіліп шыққан АШПШ мөлшері пропорционалды түрде артады. Шөгінділердің пайда болуының максималды жылдамдығы процестің бастапқы кезеңінде байқалады, кейін АШПШ өсуінің қарқыны төмендейді, себебі тұнған АШПШ қабатының қалыңдығы артады, бұл жылу берудің баяулауына әкеледі. Осылайша, мұнайдың тұнбалары жылу оқшаулаушы материал ретінде әрекет етеді [60].

3. Мұнай ағынының жылдамдығы АШПШ (асфальтен-шайыр-парафинді шөгінділер) түзілуінің интенсивтілігіне айтарлықтай әсер етеді. Ағынның төмен жылдамдығы жағдайында (сұйықтықтың ламинарлы ағымы) АШПШ -нің түзілуі баяу жүреді. Мұнай ағынының жылдамдығы артқанда (ағынның турбуленттенуі) массаның тасымалдануы күшейгендіктен шөгінділердің түзілу қарқындылығы бастапқыда өсіп, белгілі бір максимумға жетеді, кейіннен төмендейді. Бұл жоғары жылдамдықта парафинді көмірсутектердің (ПК) жүйе көлемінде қалқып жүретін күйде сақталуымен түсіндіріледі. Сонымен қатар, турбулентті ағыс кезінде пайда болған АШПШ -нің бір бөлігі құбыр қабырғасынан ағынмен бірге жұлынып кетеді, себебі жанасу кернеулері парафин кристалдары мен құбыр беті арасындағы адгезия күшінен асып түседі. Бұл скважина сағасынан 50 м аралығында мұнай шөгінділерінің күрт азаюын түсіндіреді [61]. АШПШ түзілуінің ең жоғарғы қарқындылығы Рейнольдс санының критикалық мәндерінде (тегіс үйкеліс аймағынан аралас үйкеліс аймағына өту кезінде) байқалады, бұл кезде диффузиялық қабаттың қалыңдығы құбыр қабырғасының кедір-бұдыр биіктігімен шамалас болады [62, 63].

4. Құбыр қабырғасының кедір-бұдырлығының әсері. Құбырлардың ішкі бетінің микротегіс емес жерлері ағынның жанында құйындардың пайда болуына және мұнай ағыны жылдамдығының баяулауына себеп болуы мүмкін. Бұл жағдай парафинді көмірсутектердің (ПК) жаңа кристалдану орталықтарының түзілуіне әкеледі, олардың құбыр қабырғасына жабысуы күшейеді және кристалдардың қабырғаның шығыңқы және ойық жерлерінің арасында қозғалуына кедергі жасалады. Егер құбырдың бетінің кедір-бұдырлығы ПК кристалдарының өлшеміне тең немесе одан кіші болса, шөгінділердің түзілуі қиындайды [61]. АШПШ түзілу қарқындылығы мұнай өндіру жабдықтарының жасалған материалына да байланысты: материалдың полярлығы артқан сайын ПК кристалдарының жабысуы төмендеп, АШПШ түзілу қарқындылығы азаяды. Құбырлардың ішкі бетінің өңделу сапасы АШПШ түзілу процесіне тек бастапқы кезеңде әсер етеді, өйткені бетінің тегіс еместігі араласуды күшейтеді. Уақыт өте келе шөгінділердің түзілуі бетінің өңделу сапасына тәуелсіз болады, себебі алғашқы шөгінді қабаты әлдеқашан қалыптасқан [64]. Осылайша, материалдың полярлығының жоғарылауы және құбыр бетінің өңделу сапасының жақсаруы ПК кристалдарының адгезиясын төмендетеді, бұл өз кезегінде АШПШ түзілу процесін баяулатады [61-65].

1.2.6 Асфальтендердің тұнуын болдырмау және жою әдістері

Мұнайды өндіру және тасымалдау тәжірибесінде асфальтендердің түзілуінің алдын алу және мұнай-кен орындарының жабдықтарының ішкі беттерінде пайда болған шөгінділерді жою үшін әртүрлі әдістер кеңінен қолданылады. Асфальтендердің түзілуін болдырмау немесе алдын ала тазарту әдісін таңдағанда, қолданылатын әдістің тиімділігі мұнай өндіру тәсіліне, сондай-ақ алынатын өнімнің құрамы мен қасиеттеріне байланысты екенін ескеру қажет. Сонымен қатар, ұңғыманы өңдеу әдісін таңдауда келесі негізгі параметрлерді ескеру маңызды: парафин түзілуі мүмкін аралық (интервал) және жабдықтардың ішкі беттерінде шөгінділердің жиналу қарқындылығы [3, 52, 66].

1. Термиялық әдістер мұнай құрамындағы парафинді көмірсутектердің 50 °C-тан жоғары температурада еру қабілетіне негізделген. Асфальтендердің түзілуін болдырмау мұнай жүйесінің температурасын қатты көмірсутектердің кристалдану температурасы деңгейінен жоғары ұстау арқылы жүзеге асады [67]. Бұл мақсатта электрлік жылытқыштар (жылытқыш кабельдер, электроподогрев), немесе кен қабатының призабойлық аймағында термит жануы қолданылады. Ал асфальтендерді жою үшін қыздырылған жылу тасығышпен (мұнаймен немесе сумен) жуу, не болмаса бумен өңдеу тәсілдері пайдаланылады [68]. Термиялық әдістердің негізгі кемшіліктеріне олардың жоғары энергия шығынын талап етуі, электр және өрт қаупінің болуы, сенімсіздігі мен тиімділігінің төмендігі жатады. Әдістің тиімділігін арттыру үшін ұңғымаларды тазарту арасындағы уақытты (межочистной период) уақтылы түзетіп, қадағалап отыру, сондай-ақ әр ұңғымаға сұйықтық көлемін жеке жоспарлау қажет [69-70].

2. Механикалық әдістер мұнай-кен орындарының жабдықтарының ішкі беттерінде түзілген асфальтендерді периодты тазартып отыру үшін қолданылады. Бұл мақсатта әртүрлі құрылымдағы скребоктар, икемді шарлар, араластырғыш құрылғылар сияқты әртүрлі тазалау құралдары пайдаланылады. Алайда механикалық тазарту әдісі еңбек сыйымдылығы жоғары және тиімділігі төмен болып табылады [71].

3. Асфальтендермен күрестің физикалық әдістері ультрадыбыстық және вибрациялық тербелістерді, сондай-ақ электрлік, магниттік және электромагниттік өрістерді қолдануды, сонымен қатар қатты беттерді эмальмен, шынымен, бакелит лакпен қаптауды қамтиды [72-73]. Вибрациялық және ультрадыбыстық әсерлер асфальтендердің түзілу аймағында тербелістер тудырып, олардың парафинді көмірсутек (ПК) кристалдарына әсер етуі арқылы бұл бөлшектердің қозғалуына ықпал етеді, нәтижесінде кристалдардың жабдықтардың ішкі беттеріне шөгуіне кедергі жасайды [74]. Магниттік өрістерді қолдану асфальтендер түзілуінің алдын алу әдісі ретінде кеңінен таралмаған, себебі бұл әдістің тиімділігі төмен. Алайда 2000 жылдан бастап әдебиеттерде жабдықтарды асфальтендерден қорғауға арналған магнитоактиваторлардың (магниттік құрылғылардың) көптеген оң нәтижелі

өндірістік сынақтары туралы мәліметтер пайда бола бастады [75]. Бұл – сирек жер элементтерінің негізінде жасалған жоғары энергиялы магниттердің қолжетімді болуымен байланысты. Магнит өрісі қозғалып жатқан сұйықтыққа әсер еткенде, құрамында темір қосылыстары бар ферромагниттік микробөлшектерден тұратын агрегаттар бұзылады. Бұл өз кезегінде кристалдану орталықтарының санын 100–1000 есеге дейін арттырады. Соның нәтижесінде ПҚ кристалдары ұсақ дисперстік, тұрақты суспензия түрінде түзіледі, ал асфальтендердің өсу жылдамдығы кристалдардың орташа өлшемдерінің азаюына пропорционалды түрде төмендейді. Кейбір деректерге сәйкес, магниттік өңдеуден кейін кейбір жағдайларда газлифт эффектісі байқалады, бұл ПҚ кристалдану орталықтарында микрогаз көпіршіктерінің түзілуімен қатар жүреді [72, 76, 77].

4.Химия-механикалық әдістер – бұл асфальтендерден тазаланатын бетке беттік-белсенді заттардың (ББЗ) су ерітінділерінің бір уақытта механикалық және физика-химиялық әсер етуіне негізделген тәсілдер [78]. Бұл әдістер ағындық, циркуляциялық, бу-сулы ағындық және иммерсиялық тазалау кезінде қолданылады. Олар құбырларды, сыйымдылықтарды, резервуарларды және мұнай-кен орындарының жабдықтарының бөлшектерін түзілген асфальтендерден тазарту үшін пайдаланылады [79].

5.Химиялық әдістер асфальтендер түзілуінің алдын алу үшін әртүрлі реагенттерді (ингибиторларды, сольвенттер, ББЗ, диспергенттер, ТЭЕ), сондай-ақ мұнай өндіру жабдықтарының ішкі беттерінде пайда болған шөгінділерді жою үшін еріткіштерді қолдануды қамтиды [80]. Мұнай шөгінділерімен күресте химиялық әдіс ретінде ұңғымаларды еріткіштермен (әсіресе бензин фракциясымен) жуу қолданылады. Бұл әдіс жоғары тиімділікке ие болғанымен, экономикалық тұрғыдан шығынды болып табылады. Сондықтан химиялық реагенттермен өңдеу, әдетте, асфальтендермен күресудің басқа тәсілдерін қолдану мүмкін болмайтын ұңғымаларда ғана жүзеге асырылады [81].

6. Алдын алу шаралары (Профилактикалық тәсілдер) яғни мұнай құрамын тұрақтандыру, температура мен қысымды оңтайландыру, жабдықтың ішкі бетінің сапалы өңделуі, ингибиторларды тұрақты енгізу жүйелері сияқты жұмыстарды жүргізу арқылы қол жеткізуге болады [82].

1.2.7 Асфальтендердің шөгуін болдырмау және алдын алу үшін қолданылатын химиялық әдістер (ингибиторлар)

Асфальтендер түзілуін алдын алу үшін мұнай-кен орындарының жабдықтарының ішкі беттерінде химиялық реагенттерді қолдануға негізделген әдіс — бұл ең перспективті тәсілдердің бірі. Химиялық әдіс технологиясы қарапайым, бұл әдіс асфальтендермен күресте жоғары тиімділікпен сипатталады және ұзақ уақыт бойы әсер етеді. Химиялық әдіс мұнай жүйесіне әртүрлі химиялық реагенттерді (қосымша заттар) дозалап енгізуге негізделген. Олардың әсері, негізінен, фазалар аралығында

адсорбциялық процестерге сүйенеді: мұнай – дисперстік фаза, мұнай – металл беті. Мұнайды өндіру мен тасымалдау кезінде асфальтендер түзілуін болдырмайтын химиялық реагенттер асфальтендер түзілуінің ингибиторлары деп аталады [83]. Химиялық реагенттер мұнайдың дисперстік фазасын қалыптастыруға екі жолмен әсер етеді: біріншіден, олар молекулалық топтардың түзілуін бұзып, ПК кристалдану орталықтарының пайда болуына жол бермейді; екіншіден, олар қалыптасқан ПК кристалдану орталықтарын қоршап, олардың бетінде энергия кедергісін жасап, кристалдардың әрі қарай өсуін қиындатады. Химиялық реагенттер олардың әрекет ету механизмі бойынша 4 топқа бөлінеді [84].

1. Асфальтендердің ерігіштігін арттыратын реагенттер. Бұл топқа еріткіштер (солвенттер) мен диспергенттер жатады. Олардың негізгі мақсаты – асфальтен молекулаларының агрегацияға ұшырамай, жүйеде тұрақты күйде болуын қамтамасыз ету [85].

-Еріткіштер (солвенттер): Асфальтендердің полярлы табиғатын ескере отырып, көбіне ароматтық немесе полярлы компоненттері бар еріткіштер пайдаланылады. Мысалы, толуол, ксилол және нафтендік негіздегі еріткіштер. Бұл заттар асфальтен молекулаларын қайтадан ерітіп, оларды тұнбаға түспейтін күйде ұстап тұрады.

-Диспергенттер: Бұл қосылыстар асфальтендердің коагуляциясын тежеп, олардың ұсақ бөлшектер күйінде дисперсияда сақталуына ықпал етеді. Олар асфальтендердің араласу шегін кеңейтіп, агрегаттардың түзілуін болдырмайды. Көп жағдайда диспергенттерде гидрофобты және гидрофильді фрагменттер болады, бұл оларды беттік белсенді етеді [86].

2. Асфальтендердің адгезиясын төмендететін ингибиторлар. Асфальтендердің жабдықтардың ішкі бетіне жабысып, шөгінді түзуіне қарсы ингибиторлар кеңінен қолданылады. Бұл реагенттердің әсер ету механизмі — асфальтен бөлшектерінің беткі керілуін төмендетіп, олардың бір-біріне және жабдық бетіне жабысуын тежеу [87].

-Беттік белсенді заттар (ББЗ): Амфифильді құрылымдағы асфальтен молекулаларының бетінде адсорбциялана отырып, олардың арасындағы коагуляциялық күштерді әлсіретеді. Мұндай жағдайда асфальтен кристалдары көлемде еркін қозғалады және шөгу ықтималдығы төмендейді.

-Амфифильді полимерлер: Олар асфальтен молекулаларымен өзара әрекеттесіп, тұрақты комплекстер түзеді. Бұл комплекстердің құрылымы кеңістікте асфальтендердің агрегациясын болдырмайды.

-Терең эвтектикалық еріткіштер (ТЭЕ): Соңғы жылдары ТЭЕ түріндегі экологиялық таза және тиімді ингибиторларға қызығушылық артып отыр. Олар биологиялық ыдырайтын, уытсыз компоненттер негізінде жасалып, асфальтен молекулаларын тұрақтандыруда жоғары тиімділік көрсетеді [88].

3. Химиялық тұрақтандырғыштар және композиттік жүйелер. Қазіргі таңда химиялық тұрақтандырғыштар мен көпфункционалы композициялық реагенттер пайдаланылады. Олар бірнеше механизмді қатар іске қосады: дисперсия, адгезияны тежеу, қайта еріту және беткі әрекет [89].

-Наноқосылыстар: Нанобөлшектер негізіндегі жүйелер (мысалы, металлоксидтері, наноглина) асфальтен молекулаларымен беттесіп, шөгінді түзілу процесін тежейді. Сонымен қатар, олар асфальтендердің беттік адсорбциясын азайтады.

-Композиттік ингибиторлар: Мұндай реагенттерге бірнеше белсенді компонент енгізіледі (мысалы, шайырлы асфальтенді комплекмс (ШАК) + еріткіш + диспергент), бұл олардың тиімділігін арттырып, түрлі мұнай құрамдарына бейімділігін жақсартады.

4. Химиялық әсер етудің таңдалуы және тиімділігін бағалау. Химиялық әдістердің тиімділігі бірқатар факторларға байланысты [90]:

-Мұнайдың компоненттік құрамы (шайыр/асфальтен қатынасы, нафтендер мен ароматиктер мөлшері)

-Асфальтендердің молекулалық құрылымы мен полярлығы

-Жұмыс жағдайлары (температура, қысым, ағын жылдамдығы)

-Жабдық материалы мен ішкі бетінің қасиеттері

Асфальтендердің тұнбалануын болдырмау немесе азайту мақсатында бұрыннан қолданылып келе жатқан дәстүрлі ингибиторлар мұнай-химия өнеркәсібінде маңызды рөл атқарады. Бұл ингибиторлардың басым көпшілігі жоғары молекулалық массалы полимерлер, беттік-белсенді заттар (ББЗ), шайыр тәрізді қосылыстар және органикалық қышқыл туындылары болып табылады. Олардың ішінде кеңінен қолданылатын түрлерге полиалкенил-сукцинимидтер (PIBSI), полиакрилаттар, аминдер мен олардың туындылары, додецилбензолсульфон қышқылы (DBSA), алкилфенол этоксилаттары және басқа да полярлы функционалды топтары бар қосылыстар жатады. Бұл ингибиторлар мұнай құрамындағы асфальтен молекулаларымен π - π өзара әрекеттесу, донор-акцептор механизмдері және сутектік байланыстар арқылы әрекеттесе отырып, олардың агрегациясын бәсеңдетуге немесе тұрақсыздануын болдырмауға мүмкіндік береді [91].

Мысалы, полиалкенил-сукцинимидтер асфальтен молекулаларының бетінде адсорбцияланып, олардың агрегациясын тежейтін жұқа қабат түзе алады. Ал додецилбензолсульфон қышқылы секілді иондық ББЗ-дар асфальтендердің зарядтық табиғатын ескеріп, олардың коллоидтық тұрақтылығын арттыруда тиімділік танытады. Бұдан бөлек, кейбір жағдайларда табиғи шайырлар мен олардың модификацияланған туындылары да ингибиторлық қасиет көрсете алады, себебі олар асфальтен молекулаларымен термодинамикалық үйлесімділік танытып, коллоидтық дисперсияларды тұрақтандырады.

Кеңінен таралған дәстүрлі ингибиторлардың қатарына полиалкенил-сукцинимидтер, полиакрилаттар, алкилфенол этоксилаттары, амин туындылары (мысалы, диэтаноламиндер), сондай-ақ додецилбензолсульфон қышқылы (ДБСК) жатады. Бұл заттардың негізгі әсер ету механизмі – асфальтен молекулаларымен әрекеттесе отырып, олардың флокуляциясын тежейтін немесе оларды коллоидтық тұрақты күйде ұстап тұратын өзара байланыстар түзу. Мысалы, полиалкенил-сукцинимидтер асфальтендердің

бетіне адсорбцияланып, оларды қоршаған ортадан оқшаулайтын жабын қабат түзеді. Бұл қабат молекулааралық тартылыс күштерін әлсіретіп, ірі агломераттардың түзілуін болдырмайды. Ал ДБСҚ секілді ионогенді ББЗ-дар асфальтен бөлшектеріне теріс заряд беріп, олардың электростатикалық тебілуін күшейтеді, осылайша тұнбалануын тежейді [15, 53, 92].

Қазіргі таңда Қазақстанда мұнай кен орындарында қолданылатын дәстүрлі ингибиторлар құрамында көбінесе сульфон қышқылдары мен амин туындылары бар органикалық қосылыстар кездеседі. Мәселен, Қарашығанақ, Қашаған, Өзен, Жетібай секілді ірі мұнай-газ кен орындарында мұнай тасымалдау және өңдеу желілерінде «Солифлоу», «МиГАС», «АГИДОЛ-1», «АС-ППА» сияқты құрамында ББЗ немесе полиамид туындылары бар реагенттер кеңінен қолданылады. Бұл ингибиторлар мұнай жүйесінің тұтқырлығына аз әсер ете отырып, асфальтендердің тұнбалануын едәуір төмендетеді. Сонымен қатар, «Арлан Химгрупп» және «ИнтерХим» сияқты отандық өндірушілер де полифункционалды ингибиторларды жергілікті мұнай сипаттамасына бейімдеп шығара бастады.

Дегенмен, бұл ингибиторлардың тиімділігі көбінесе мұнайдың физика-химиялық қасиеттеріне (ароматтылық дәрежесі, шайыр: асфальтен қатынасы, дисперстік орта полярлығы) тәуелді болады. Белгілі бір ингибитор бір кен орнында тиімді жұмыс істесе, басқа жерде оң нәтиже бермеуі мүмкін. Сонымен қатар, дәстүрлі ингибиторлардың басым бөлігі органикалық еріткіштерге негізделген, уыттылығы жоғары және қоршаған ортада ұзақ уақыт сақталатын қалдықтар түзе алады. Мұндай қосылыстардың биологиялық ыдырау деңгейі төмен, сондықтан оларды кең көлемде қолдану экологиялық қауіп тудырады [93].

Сондай-ақ, дәстүрлі ингибиторлардың кейбірі жоғары температура мен қысым жағдайында тұрақсыз болып келеді, бұл олардың мұнай өндірудің терең қабаттарында қолданылу тиімділігін шектейді. Осыған байланысты, соңғы жылдары әлемдік және қазақстандық ғылыми қауымдастық жаңа буын ингибиторларға – атап айтқанда, экологиялық қауіпсіз, биоыдырайтын, төмен уытты және икемді құрам түзетін терең эвтектикалық еріткіштерге (ТЭЕ) бет бұруда. Бұл жаңа типтегі ингибиторлар дәстүрлі заттармен салыстырғанда асфальтен молекулаларымен сутектік байланыс және донор-акцепторлық өзара әрекеттесу арқылы әрекет етеді, сондай-ақ оларды модельді және нақты мұнай жүйелерінде тиімді түрде дисперсте ұстай алады.

1.2.8 Ингибиторлардың асфальтендерге әсер ету механизмі

Асфальтендердің мұнай жүйелерінде тұрақсыздануы және тұнбалануы - күрделі термодинамикалық және кинетикалық үдеріс болып табылады. Бұл құбылыстың негізгі себебі ретінде мұнай фракцияларындағы термодинамикалық тепе-теңдіктің бұзылуы, атап айтқанда, жеңіл және ауыр компоненттер арасындағы өзара ерігіштіктің төмендеуі алынады. Асфальтен молекулалары, табиғаты жағынан жоғары молекулалық массалы, полярлы

және ароматты құрылымға ие болғандықтан, олар н-парафиндер немесе жеңіл алкандардың болуымен ерітіндіден дисперстеліп, ірі бөлшектерге агрегацияланып, ақыр соңында тұнбаға айналады. Бұл мәселені шешудің ең тиімді жолдарының бірі - асфальтендердің флокуляциясын тежейтін және олардың коллоидтық тұрақтылығын сақтайтын арнайы химиялық ингибиторларды қолдану [94].

Ингибиторлардың әсер ету механизмі негізінен үш негізгі бағытта жүзеге асады: (1) асфальтен молекулаларының бетіне адсорбцияланып, оларды қоршап алатын және агрегацияға кедергі келтіретін қорғаушы қабат түзу; (2) еріткіштің дисперсиялық ортасын модификациялау арқылы асфальтендердің ерігіштігін арттыру; (3) молекулааралық өзара әрекеттесу (сутектік байланыс, π - π стэкинг, донор-акцептор механизмдері) нәтижесінде асфальтендерді тұрақсыздандыратын факторлардың алдын алу.

Бірінші механизм — ингибиторлардың беткі-активті қасиеттеріне байланысты асфальтен молекулаларының айналасына адсорбциялану арқылы олардың агрегациясын тежеу. Мұндай ингибиторлар, әсіресе ұзын көмірсутекті тізбектері мен полярлы функционалды топтары бар полимерлер (мысалы, полиалкенил-сукцинимидтер, полиакрилаттар) асфальтендердің бетінде физикалық немесе химиялық жолмен бекініп, оларды қоршаған ортаның әсерінен қорғайтын наноқабат түзеді. Бұл наноқабат асфальтен бөлшектерінің өзара жақындасып, коагуляциялануына жол бермейді. Нәтижесінде жүйедегі асфальтен бөлшектері ұсақ күйінде қалып, тұнба түзу процесі тежеледі [65].

Екінші механизм — дисперсиялық ортаның қасиеттерін өзгерту арқылы жүзеге асады. Кейбір ингибиторлар мұнай жүйесіне қосылған кезде жүйенің полярлығын немесе ароматтылық дәрежесін арттыра отырып, асфальтендердің ерігіштігін жақсартады. Бұл әсіресе донор-акцепторлы өзара әрекеттесулерге бейім қосылыстарда көрініс табады. Ароматты сақиналары мен полярлы топтары бар ингибиторлар асфальтен молекулаларымен бірдей табиғи сипатқа ие болғандықтан, олар ерітіндіде "шайыр-типті" тәрізді әрекет етеді. Мұндай жағдайда асфальтендердің полярлы орталарға тартымдылығы артады, бұл олардың агрегациясын едәуір тежейді.

Үшінші механизм — молекулааралық арнайы әрекеттесулер арқылы іске асады. Ингибиторлар асфальтен молекулаларымен сутектік байланыстар түзу, π - π стэкинг (яғни ароматты жүйелердің қабаттасуы), және донор-акцепторлық әрекеттесулер арқылы уақытша комплекстер түзеді. Бұл комплекстер асфальтендердің флокуляцияға бейімділігін төмендетіп, оларды тұрақты дисперсті күйде ұстап тұрады. Мысалы, құрамында амин, гидроксил, карбоксил топтары бар ингибиторлар асфальтен молекулаларындағы пиррол, хиолин, бензотиофен секілді гетероатомды құрылымдармен сутектік байланыстар түзе алады. Бұл әсер асфальтендердің өзара байланысу мүмкіндігін азайтып, олардың тұнба түзу қабілетін тежейді [94,95].

Ингибиторлар тиімділігінің тағы бір маңызды аспектісі — олардың құрылымдық сәйкестігі. Ингибитордың көмірсутекті тізбегі неғұрлым

асфальтен молекулаларына ұқсас болса, соғұрлым өзара әрекеттесу тиімді болады. Бұл өзара сәйкестік "ұқсас ұқсаста ериді" қағидатына негізделген. Яғни, ароматтылығы жоғары асфальтен молекулалары ароматты немесе полярлы функционалды топтары бар ингибиторлармен жақсы әрекеттеседі. Бұл қағиданы есепке ала отырып, қазіргі таңда құрылымы таңдап алынған, бағытталған әсер ететін ингибиторлардың жаңа буыны әзірленіп жатыр [96].

Соңғы жылдары терең эвтектикалық еріткіштер (ТЭЕ) негізіндегі ингибиторлар үлкен ғылыми қызығушылық тудыруда. Бұл еріткіштер донор және акцептор молекулалар арасындағы сутектік байланыстар нәтижесінде төмен балку температуралы, термодинамикалық тұрақты жүйе ретінде түзіледі. Холин хлориді, бетаин, глицерин, этиленгликоль сияқты қосылыстар негізінде алынған ТЭЕ-тер жоғары полярлы орта түзе отырып, асфальтен молекулаларымен сутектік байланыстар түзуге қабілетті. Бұл қасиет ТЭЕ-ні тиімді ингибитор ретінде қолдануға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, ТЭЕ-тер экологиялық тұрғыдан қауіпсіз, биоыдырайтын және уыттылығы төмен қосылыстар болып табылады, бұл оларды дәстүрлі ингибиторларға балама ретінде қарастыруға негіз болады.

Модельді зерттеулер нәтижесі көрсеткендей, ТЭЕ-нің асфальтендермен әрекеттесу қабілеті олардың құрамына және мольдік қатынасына байланысты өзгеріп отырады. Мысалы, холин хлорид: глицерин жүйесі асфальтен бөлшектерінің беттік энергиясын төмендетіп, олардың дисперсиялық тұрақтылығын арттыра алады [97]. Бұл жүйенің ішінде сутектік байланыстар желісі арқылы асфальтендермен уақытша кешендер түзіледі. Зерттеу нәтижелеріне сәйкес, мұндай әрекеттесулер асфальтендердің өлшемін бірнеше есе кішірейтіп, тұнба түзілуін азайтады [98].

Кейбір жағдайда ТЭЕ құрамындағы компоненттер асфальтен молекулаларымен тікелей әрекетке түсіп, олардың молекулалық құрылымын ішінара бұзуы немесе қайта құрылымдауы да мүмкін. Бұл – "реактивті ингибитор" деп аталатын жаңа түсінік аясында зерттелуде. Мұндай ингибиторлар тек асфальтендердің адсорбциясын ғана емес, олардың ішкі құрылымдық тұрақтылығына да әсер ете отырып, жаңа молекулалық өзара байланыстар түзеді [97].

Ингибиторлардың асфальтендерге әсер ету механизмі – көпқырлы және күрделі үдеріс. Оның нәтижелілігі ингибитордың химиялық табиғатына, құрылымына, функционалды топтарының сипатына, жүйедегі асфальтендердің концентрациясына, полярлығына және температура, қысым сияқты физикалық факторларға байланысты. Қазіргі таңда ғылыми зерттеулер бағытталған, таңдамалы ингибиторларды құрастыруға, олардың әрекет ету механизмін молекулалық модельдеу және спектроскопиялық әдістермен зерттеуге және экологиялық тұрғыдан қауіпсіз балама реагенттерді әзірлеуге бағытталып отыр [99]. Бұл болашақта жоғары тиімді, әмбебап және экологиялық тұрғыдан үйлесімді асфальтен ингибиторларын әзірлеуге жол ашады.

1.3 Терең эвтектикалық еріткіштер

Терең эвтектикалық еріткіштер (ТЭЕ) — бұл Бронстед немесе Льюис қышқылдарының қоспасынан және спирттер, амидтер немесе металл галогенидтерінің тұздары сияқты сутектік байланыс донорларынан тұратын қосылыстар [100]. Олар орташа температурада металл тұздарымен (мысалы, мырыш, темір, алюминий немесе қалайы хлориді) немесе сутектік байланыс донорларымен (мочевина, глицерин, қымыздық қышқылы) төрттік аммоний галогенді кешендерін құрып, сұйық фазаны түзеді. Бұл еріткіштер, әдетте, улы емес, арзан және биологиялық ыдырайтын болып келеді, сондықтан олар түрлі мақсаттарда кеңінен пайдаланылады [101]. Физикалық және фазалық қасиеттеріне байланысты иондық сұйықтарға ұқсас келетін терең эвтектикалық еріткіштер — бұл белгілі бір компоненттердің жеке балқу температурасына қарағанда әлдеқайда төмен температурада балқитын қатты қоспалардан жасалатын қоспалар [102,103,104]. Мысалы, төрттік аммоний тұздары, амидтер, органикалық қышқылдар және поли спирттер сияқты қосылыстардан тұрады. Эвтектикалық еріткіштер иондық сұйықтарға (ИС) қарағанда бірнеше артықшылықтарға ие, мысалы, олардың синтезі қарапайым, жоғары тазалық, төмен баға және төмен уыттылық және биоыдырауы. Бұл еріткіштер органикалық және ферментативті реакцияларда, сондай-ақ электрохимияда қолданылуда [105].

Терең эвтектикалық еріткіштер қолданылу мақсатына байланысты синтездеу кезінде қолданылатын сутектік байланыс доноры (СБД) мен сутектік байланыс акцепторы (СБА) қарай 1.5 кестедегідей түрлерге жіктеледі [106]:

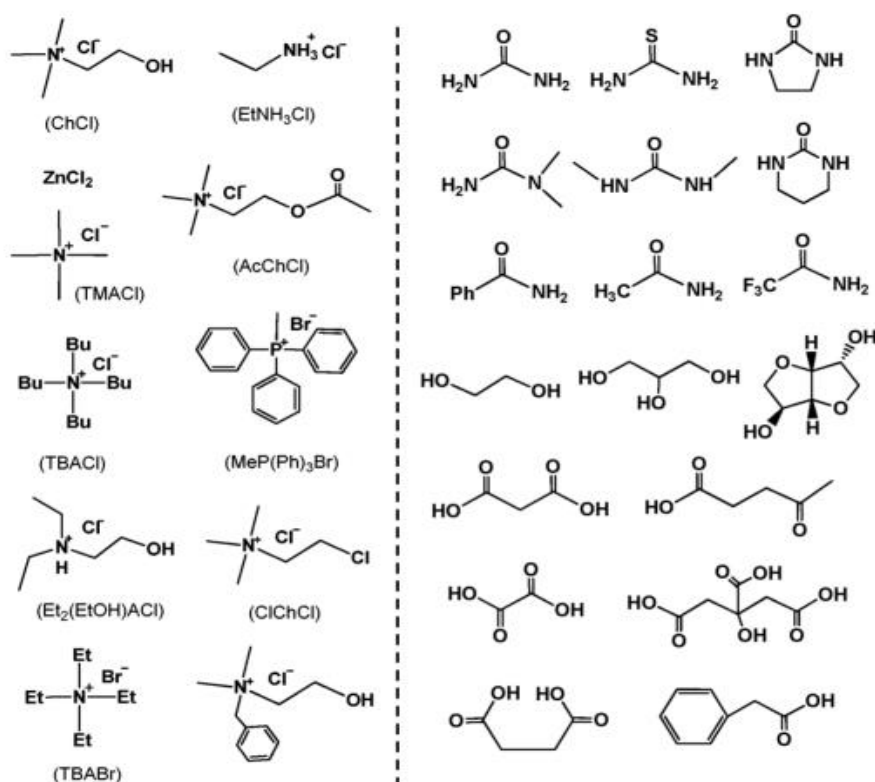
Кесте 1.5 – Терең эвтектикалық еріткіштердің негізгі типтері

ТЭЕ типі	Жалпы формуласы
Қышқыл + СБД	$R-COOH + HBD$
Төрттік аммоний тұзы + СБД	$R_4N^+X^- + HBD$
Металл хлориді + СБД	$MCl_x + HBD$
Амид + СБД	$R-CONH_2 + HBD$
СБА + СБД (гидрофильді)	$HBA \text{ (гидрофильді)} + HBD$
СБА + СБД (гидрофобты)	$HBA \text{ (гидрофобты)} + HBD$

Терең эвтектикалық еріткіштер (ТЭЕ) ХХІ ғасырдың басында иондық сұйықтықтардың (ИС) баламасы ретінде ғылыми ортада пайда болды. Бұл еріткіштер әдетте екі немесе үш қауіпсіз, арзаны және экологиялық тұрғыдан қолайлы, биологиялық ыдырайтын заттардың өзара сутектік байланыстар арқылы әрекеттесуі нәтижесінде түзіледі [107]. Мұндай әрекеттесу нәтижесінде эвтектикалық қоспа түзіліп, оның балқу температурасы жекелеген компоненттерге қарағанда әлдеқайда төмен болады. Бұл төмен

температура үлкен асимметриялық иондардың болуына және қоспаның кристалдық торының энергиясының төмен болуына байланысты [108].

ТЭЕ әдетте екі немесе одан да көп компоненттен: сутектік байланыс акцепторы (СБА) және сутектік байланыс доноры (СБД) түріндегі заттардан құралады. СБА ретінде жиі төрттік аммоний тұздары (мысалы, холин хлориді), ал СБД ретінде — карбон қышқылдары (мысалы, қымыздық немесе лимон қышқылы), полиолдар (глицерин), амидтер (мочевина) немесе канттар пайдаланылады (1.3 суретке сәйкес) [109]. Бұл заттар өзара әрекеттесіп, жаңа сұйық фаза түзеді, оның балқу температурасы бастапқы компоненттерден айтарлықтай төмен болады. Бұл құбылыс сутектік байланыстардың торлық құрылымды бұзып, еркін қозғалатын молекулалық жүйе түзуімен түсіндіріледі [110].



Сурет 1.3 – Терең эвтектикалық еріткіштер синтезі үшін қолданылатын СБА және СБД құрылымдық формулалары

ТЭЕ бөлме температурасында сұйық күйде болатын, бу қысымы төмен, жанбайтын және химиялық тұрғыдан тұрақты қосылыстар болып табылады. Олар көптеген органикалық және бейорганикалық заттарды тиімді еріте алады [111]. Сонымен қатар, ТЭЕ-дің тұтқырлығы жоғары болғанымен, оларда заттардың еру қабілеті жоғары, ал синтезі жеңіл және қосымша тазалауды қажет етпейді [112]. ТЭЕ-нің маңызды артықшылықтарының қатарына мыналар жатады: экологиялық қауіпсіздік — ТЭЕ құрамында улы немесе қауіпті компоненттер болмайды, сондықтан олар табиғатта оңай ыдырайды;

қолжетімділік пен арзандылық - компоненттері кеңінен таралған, бағасы төмен; қарапайым синтез - қосымша катализаторсыз немесе энергия шығынынсыз бөлме температурасында дайындалады; тазалауды қажет етпейді - қосымша синтетикалық тазалау сатыларын қолданбай-ақ пайдалануға дайын, бұл оларды өнеркәсіптік деңгейде кеңінен қолдануға мүмкіндік береді [113].

Қазіргі таңда ТЭЕ әртүрлі салаларда, соның ішінде материалдар синтезі, еріту және бөлу процестері, электрохимиялық жүйелер, фармацевтика мен биотехнология, катализ және экстракциялық технологияларда белсенді түрде қолданылып келеді [114].

1.3.1 Терең эвтектикалық еріткіштерді дайындау

Терең эвтектикалық еріткіштер (ТЭЕ) алғаш рет 2003 жылы ағылшын профессоры Эбботт бастаған зерттеушілер тобының ғылыми еңбектерінде сипатталған [115]. Олар холин хлориді (балқу температурасы – 575 К) мен мочевианы (балқу температурасы – 406 К) 1:2 мольдік қатынаста араластыру арқылы қату температурасы 285 К болатын жаңа сұйық жүйе алған. Зерттеушілердің пайымдауынша, мұндай төмен қату температурасы негізінен мочевиана молекулалары мен хлорид аниондары арасындағы сутектік байланыстардың түзілуімен түсіндіріледі [116]. Бұл құбылыс ^1H ЯМР спектроскопиялық талдауы арқылы да дәлелденген.

Сол зерттеу аясында ғалымдар холин хлоридін әртүрлі амидтік қосылыстармен 2:1 мольдік қатынаста араластыра отырып, бірнеше жаңа ТЭЕ түрлерін алған [117]. Аталған амидтер қатарына 1-метилмочевина, 1,3-диметилмочевина, 1,1-диметилмочевина, тиомочевина, ацетамид, бензамид және тетраметилмочевина кіреді. Алынған нәтижелер көрсеткендей, тек хлорид ионымен сутектік байланыс түзе алатын амидтер ғана, өздігінен қолданылған амидтерге қарағанда, қату температурасы төмен біртекті сұйықтықтар түзеді [118].

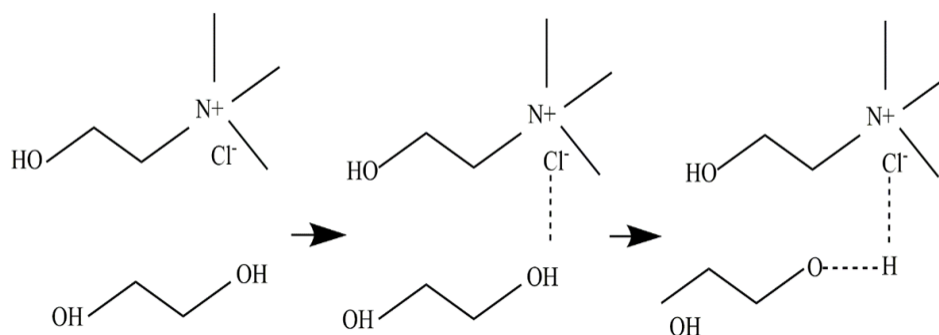
Сонымен қатар, зерттеушілер 2:1 мольдік қатынастағы мочевиана мен холин хлоридінен құралған ТЭЕ-нің жоғары ерігіштік қасиетке, жоғары иондық өткізгіштікке (мысалы, 373 К кезінде шамамен 1100 мкС/см) және салыстырмалы түрде төмен тұтқырлыққа (323 К кезінде шамамен 100 сР) ие екенін анықтаған. Эбботт және әріптестері бұл қасиеттердің ТЭЕ құрамындағы амид пен төрттік аммоний тұзының табиғатына тікелей байланысты екенін атап өтіп, мұндай жүйелерді арнайы мақсаттарға бейімдеп қолдануға болатынын ұсынған [119].

Кейінгі жылдары терең эвтектикалық еріткіштерге (ТЭЕ) қызығушылық арта түсті. 2013 жылы зерттеуші Ли бастаған ғылыми топ күкірт құрамды қосылыстарды тиімді тазарту мақсатында жаңа ТЭЕ түрлерін синтездеді. Бұл мақсатта сутектік байланысты қабылдай алатын компонент ретінде төрттік аммоний тұздары (СБА), ал донор компоненті ретінде органикалық қышқылдар мен спирттер (СБД) пайдаланылды [120]. ТЭЕ алу процесі

дөңгелек түбі бар колбада жүргізіліп, құрамдас заттар араластырылып, 353–403 К температура аралығында магниттік араластырғыш арқылы белсенді түрде араластырылды. Бұл үрдіс 3–5 сағатқа созылды. Алынған ТЭЕ-нің құрылымы мен тазалығы ^1H ЯМР спектроскопия әдісімен расталды. Сол сияқты, 2015 жылы Тан және оның әріптестері хлорланған парафин-52 негізінде ароматты қосылыстармен (бензол, толуол, п-ксилол, о-ксилол, этилбензол және хлорбензол) және алюминий хлоридімен (AlCl_3) әрекеттестіру арқылы жаңа ТЭЕ жүйесін әзірледі. Бұл синтез 283 К-ден төмен температурада жүзеге асырылып, шамамен бір сағатқа созылды [120, 121, 122]. Мысалы, толуол сияқты ароматты еріткішке инертті азот ортасында хлорланған парафин баяу қосылып отырды. Нәтижесінде қою қызыл түсті, біркелкі сұйықтық түзілді — бұл еріткіштің ТЭЕ сипаттамаларына сәйкес келетінін көрсетті. Сонымен қатар, 2015 жылғы тағы бір зерттеуде мырыш хлориді мен мочевины, сондай-ақ темір(II) хлориді мен тетра-н-бутилфосфоний бромиді арасында әрекеттесу арқылы басқа ТЭЕ түрлері синтезделді. Бұл жұмыстар ТЭЕ-тің бейорганикалық және органикалық компоненттер арасындағы әртүрлі комбинациялар арқылы да құрылуы мүмкін екенін көрсетті [123,124,125].

Кейінгі жылдары терең эвтектикалық еріткіштерге (ТЭЕ) деген ғылыми қызығушылық айтарлықтай артты [126,127]. 2016 жылы кейбір зерттеушілер ТЭЕ-терді инертті аргон атмосферасында синтездеп, 1-метилимидазол мен пропион қышқылының қоспасын 323 К температурада 24 сағат бойы магниттік араластырғышпен араластырып, нәтижесінде түссіз ерітінді алған. Бұл процесте пропион қышқылы біртіндеп қосылып, суытылған ваннада реакция жүргізілген [128,129,130]. Сол кезеңде «жасыл» органикалық еріткіштерге қызығушылық негізінде тетрабутиламмоний бромиді (ТБАБ) мен құмырсқа қышқылы (HCOOH) арқылы жаңа ТЭЕ түрлері алынды. Бұл қоспалар 353 К температурада 2 сағат бойы араластырылып, нәтижесінде біртекті, ашық сары түсті сұйықтық түзілді [130-135]. Бұл еріткіштер күкіртті қосылыстарды тиімді түрде бөліп алу мақсатында қолданылды. Сол жылы Шу және әріптестері тетрабутиламмоний хлоридін (ТБАХ) әртүрлі СБД, мысалы этиленгликоль, глицерин және малон қышқылымен біріктіріп, бірнеше ТЭЕ үлгілерін алды. Қоспалар біртекті ерітінді алынғанша 2–4 сағат бойы дөңгелек түпті колбада араластырылды. Алынған ТЭЕ үлгілері вакуумда 393 К температурада кептіріліп, күкіртсіздендіру процесінде пайдаланылды [136]. 2018 жылы Чжао бастаған зерттеушілер тобы ароматты қосылыстар негізінде ТЭЕ синтездеп, оларды 363 К температурада 1 сағат бойы қатты араластырып, күкіртті кетіру үшін қолданды [137].

Жалпы терең эвтектикалық еріткіштер СБА мен СБД қоспаларын қыздырып, араластыра отырып дайындалады. Төменде ТЭЕ алынуының (1.4 суретке сәйкес) құрылымдық формуласы көрсетілген [138-140].



Сурет 1. 4 – СБА (холин хлориді) мен СБД (этиленгликоль) негізінде синтезделген ТЭЕ құрылымдық реакция теңдеуі

1.3.2 Терең эвтектикалық еріткіштерді таңдау

Асфальтендердің тұнуын тежейтін тиімді ингибиторлар ретінде ТЭЕ таңдау – күрделі, бірақ нақты ғылыми қағидаларға негізделген үдеріс [141].

Иондық сұйықтықтар (ИС) мен ТЭЕ өзге органикалық еріткіштерге қарағанда салыстырмалы артықшылықтарға ие болғанымен, олардың асфальтендердің тұнбалануын ингибирлеудегі әлеуеті әзірге шектеулі деңгейде зерттелген. Осы бағытта жүргізілген зерттеулер саны аз болғанымен, алынған нәтижелер бұл қосылыстардың болашағы зор екендігін көрсетеді [6,11,142-148].

Мысалы, Liu және әріптестері [149] изохинолиний негізіндегі иондық сұйықтықтарда асфальтеннің еру қасиетін зерттеген. Зерттеу нәтижесі көрсеткендей, ароматты ядросы бар изохинолиний катионын қамтитын бұл иондық сұйықтықтар тобы асфальтен бөлшектерін тиімді еріте алатын жасыл еріткіштер ретінде қарастырылуы мүмкін. Мұндай ИС құрамындағы π -конъюгацияланған ароматты құрылымдар асфальтен молекулаларымен π - π әрекеттесу арқылы күшті өзара байланыс түзіп, олардың агрегациясын тежейді [150].

Бұл нәтиже асфальтен молекулаларын құрылымдық жағынан бейтараптандыру арқылы олардың тұнбалануын болдырмаудың бір тиімді жолы ретінде ИС қолданудың әлеуетін айқын көрсетеді [151]. Сонымен қатар, ИС мен ТЭЕ-лердің экологиялық қауіпсіздігі мен жоғары термиялық тұрақтылығы оларды мұнай өнеркәсібінде дәстүрлі органикалық еріткіштердің орнына қолдануға мүмкіндік береді [152]. Алайда бұл заттардың нақты әсер ету механизмін, мұнай құрамындағы әртүрлі асфальтен түрлерімен өзара әрекеттесуін, сондай-ақ экономикалық тұрғыдан тиімділігін жан-жақты зерттеу қажеттілігі әлі де өзекті күйінде қалып отыр.

Асфальтендерді еріту үшін, жалпы алғанда, иондық сұйықтықтардың (ИС) үлкен мөлшері қажет етіледі [153]. Мысалы, Zheng және әріптестері [154] жүргізген зерттеуінде фосфоний негізіндегі ИС қолданылып, асфальтен:ИС қатынасы 1:200 болған жағдайдың өзінде ғана еру процесі сәтті жүзеге асқанын көрсетті. Бұл дегеніміз, бір өлшем бірлік асфальтенді еріту үшін 200

өлшем бірлік ИС қажет, ал бұл экономикалық тұрғыдан тиімсіз болуы мүмкін [154]. Сонымен қатар, ИС құрамына ингибирлеуші функционалдық топтарды енгізу олардың тиімділігін арттырғанымен, препаратты синтездеу құнын едәуір арттырады. Осы себепті, зерттеушілер үнемі қол жетімді, арзан және экологиялық қауіпсіз баламаларды іздеуде.

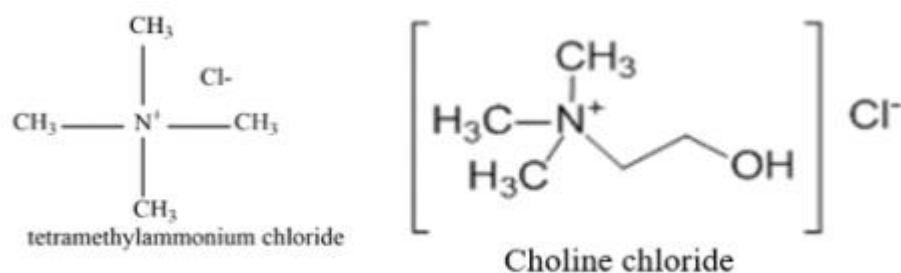
Мұндай баламалардың бірі ретінде терең эвтектикалық еріткіштер (ТЭЕ) соңғы жылдары кеңінен қарастырыла бастады [155-158]. ТЭЕ – бұл екі немесе одан да көп қарапайым және арзан компоненттердің (көбінесе сутектік байланыс арқылы) эвтектикалық қоспа түзе отырып төмен балқу температурасымен сипатталатын жүйе [105, 159].

ТЭЕ қолдану бойынша алғашқы зерттеулер холин хлориді негізінде жүргізілді. Мысалы, Kashefi және әріптестері [101, 160] холин хлориді мен фенилсірке қышқылының қоспасынан тұратын DES-тің асфальтен тұнбасын ингибирлеудегі тиімділігін зерттеген. Зерттеу нәтижесінде бұл DES асфальтен тұнбаға түсуінің басталу уақытын кешеуілдетіп, асфальтен бөлшектерінің орташа өлшемін азайтатыны анықталды.

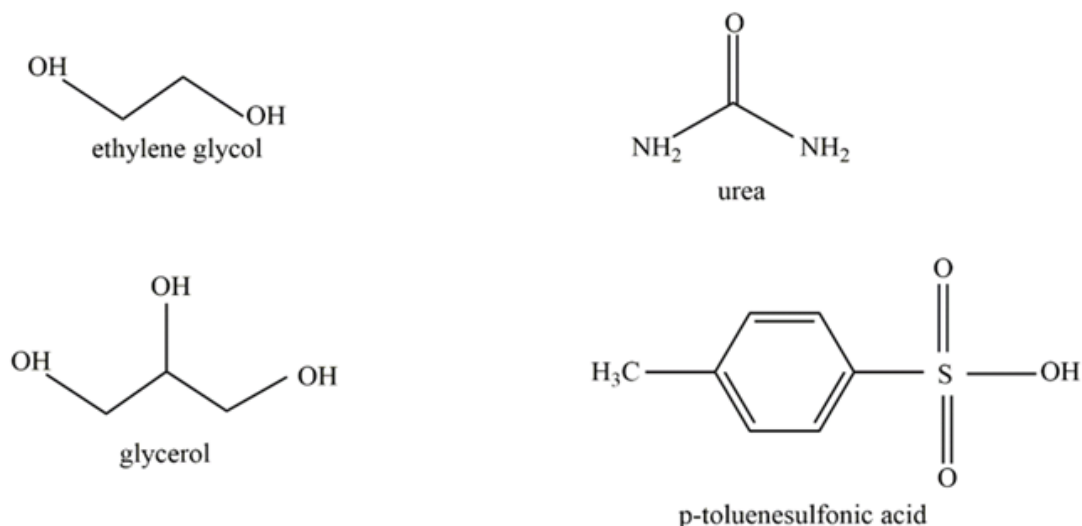
Кейінірек Jahangiri және әріптестері [101] холин хлориді мен моноэтиленгликоль негізіндегі ТЭЕ – этилин жүйесін пайдаланып ұқсас тәжірибе жүргізді. Олардың нәтижелері де асфальтен тұнбасын тежеуде жоғары тиімділікті көрсетті. Этилиннің негізгі артықшылықтары – полярлы ортада жақсы еруі, асфальтен молекулаларымен сутектік байланыстар түзуі, және арзан әрі экологиялық қауіпсіз құрамдас бөліктерден тұруы [161, 162].

Ал Санати және т.б. авторлар [147] зерттеулерінде Метилтриоктиламмоний хлоридін сутектік байланыс акцепторы ретінде, ал сутектік байланыс доноры ретінде пропанол-1, пропандиол-1,3 және глицерин негізінде жасалынған ТЭЕ – ді дайындады. Автор сәйкесінше Метилтриостил аммоний хлориді:глицериннің 1:2 қатынасының ингибитор ретіндегі тиімділігін көрсетті.

1.5-1.6 суреттерде асфальтендердің тұнуын тежейтін ингибиторлар ретінде қолданылатын ТЭЕ үшін қолданылатын СБА және СБД көрсетілген [163-166].



Сурет 1.5 – Асфальтендердің ингибиторы ретінде жиі қолданылатын сутегі байланысының акцепторы



Сурет 1.6 – Асфальтендердің ингибиторы ретінде жиі қолданылатын сутегі байланысының доноры

1.3.3 Модельдік майды дайындау

Асфальтендердің тұнбалану механизмін зерттеу мақсатында модельдік жүйелер дайындау – тәжірибелік жұмыстың маңызды кезеңі болып табылады [167]. Бұл үшін көбінесе алдын ала асфальтендермен байытылған ерітінділер жасалып, олардың тұрақтылығы, агрегат түзілуі және ингибиторлармен әрекеттесуі түрлі аналитикалық әдістер арқылы зерттеледі [168].

Зерттеулерде жиі қолданылатын әдістердің бірі – шикі мұнайдан асфальтендерді бөліп алу және оларды органикалық еріткішке қайта еріту. Мысалы, Жахангири және т.б. авторлар [101] Иран мұнайының бір үлгісінен (API 28.6°) асфальтендер IP 143 стандартына сәйкес бөлініп алынған. Бұл әдісте шикі мұнайға n-гептан 40:1 көлемдік қатынаста қосылады және бөлме температурасында тұндыру арқылы асфальтендердің тұнбасы түзіледі. Мұндай қатынас гептанның асфальтендерді тұндыру қабілетін тиімді қамтамасыз етеді, ал бұл өз кезегінде жоғары молекулалық және полярлы компоненттердің толық тұнбалануына мүмкіндік береді [67,115, 169].

Алынған асфальтен тұнбасы толуолда 0.1% концентрацияда ерітіліп, модельдік май жүйесі жасалады [115,170]. Ерітінді 200 айн/мин жылдамдықпен 1 сағат шайқалып, кейін 24 сағат бойы тыныштықта қалдырылады, бұл процестің мақсаты – жүйенің термодинамикалық тұрақтылығына қол жеткізу және мүмкін болатын агрегаттардың толық түзілуін қамтамасыз ету.

Бұл тәсіл реалистік мұнай жүйесіне жақын модель құруға, әрі ингибиторлардың әрекетін сенімді түрде бақылауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, алдын ала стандартталған модельді қолдану зерттеу нәтижелерінің қайталануын қамтамасыз етіп, түрлі ингибиторлардың салыстырмалы тиімділігін әділ бағалауға жол ашады.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Бастапқы заттардың сипаттамалары

Бетаин (Sigma-Aldrich, >99%), Холин хлориді (Merck, >99%), Глицерин (Sigma-Aldrich, >99%), Этиленгликоль (Sigma-Aldrich, >99%), қолданылып, терең эвтектикалық ерітінділер (ТЭЕ) синтезделді. Еріткіш ретінде Хлороформ-d (Merck, >99%), Толуол (Merck, >99%) және Н-гептан (Merck, >99%) пайдаланылды. Додецилбензол сульфон қышқылы (ДБСК) (Sigma-Aldrich, >99%) өндірістік ингибитор ретінде салыстырмалы түрде қолданылды. Қолданар алдында холин хлориді вакуум жағдайында 48 сағат бойы кептірілді. Көптеген зерттеулерде холин хлориді (ХХл) арзан, уыттылығы төмен, биосәйкес және биосәйкес келетін қасиеттеріне байланысты кеңінен СБА (сутегі байланыс акцепторы) ретінде қолданылады.

2.2 Негізгі терең эвтектикалық еріткіштер синтезі

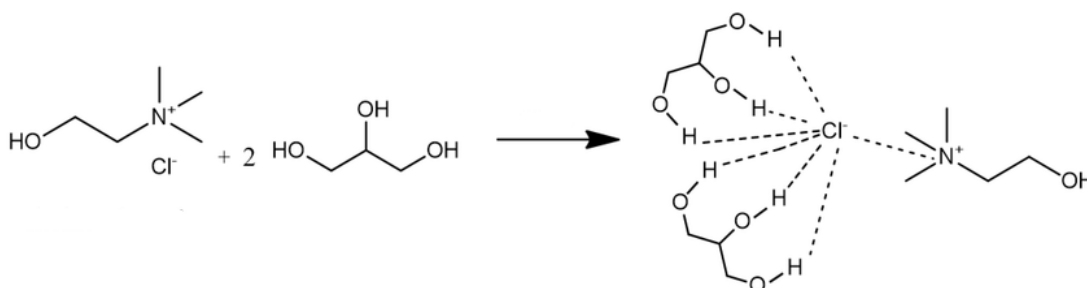
Эвтектикалық қоспалар сутегі байланысының акцепторы (СБА) ретінде Холин хлориді мен Бетаин және сутегі байланысының донорлары (СБД) ретінде Глицерин және Этиленгликоль қолданылуымен 80 °C температурада және қалыпты қысымда екі компонентті сәйкес мольдік қатынаста (Кесте 2.1) араластыру арқылы дайындалды, нәтижесінде біртекті, түссіз сұйықтық алынды. ТЭЕ алынғаннан кейін олардың тығыздығы, тұтқырлығы және рН мәні зерттелді. Тығыздық 25 °C температурада дірілдейтін түтікпен жабдықталған тығыздық өлшегіштің (Excellence D6, Mettler Toledo) көмегімен өлшенді, тұтқырлық Оствальд вискозиметрі (Қытай) арқылы, рН мәні рН-метрмен (НМ Digital НМ-200, АҚШ), ал балку температурасы дифференциалды сканирлеу калориметриясы әдісі арқылы (Dsc 1 Star System, Mettler Toledo, Швейцария) өлшенді. Сонымен қатар, ТЭЕ құрамындағы функционалдық топтар ^1H және ^{13}C (ЯМР JNM-ECA JEOL 400, Жапония) және ИҚ – Фурье (Thermo Scientific Nicolet iS10, АҚШ) спектроскопиялық әдістермен талданды.

Кесте 2.1 –ТЭЕ негізгі сипаттамалары мен мольдік қатынастары

Атауы	Сутектік байланыс акцепторы	Сутектік байланыс доноры	Мольдік қатынасы
ТЭЕ 1	Холин хлориді	Глицерин	1:2
ТЭЕ 2	Холин хлориді	Этиленгликоль	1:2
ТЭЕ 3	Бетаин	Глицерин	1:2
ТЭЕ 4	Бетаин	Этиленгликоль	1:3

2.2.1 Холин хлориді мен глицерин қоспасы

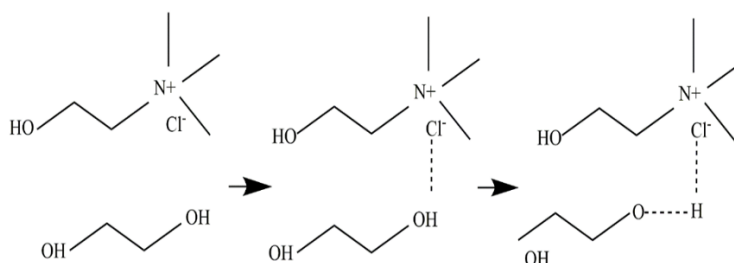
ТЭЕ 1 синтезі үшін компоненттер ретінде Холин хлориді мен Глицерин пайдаланылды. Сутектік байланыстың акцепторы болып табылатын Холин хлориді мен доноры ретіндегі Глицерин алдын ала белгіленген молярлық қатынаста (1:2, моль:моль) мұқият араластырылды. Қоспа 80 °С (353,15 К) температурада қыздырылып, шамамен 12 сағат бойы 300 айн/мин жылдамдықпен үздіксіз араластырылды. Процесс нәтижесінде мөлдір және біртекті ерітінді — Холин хлориді мен Глицерин негізіндегі ТЭЕ (ХХл:Гли) алынды (2.1 суретке сәйкес). Ерітіндінің толық қалыптасуы үшін араластыру жалпы алғанда 24 сағатқа дейін жалғастырылды.



Сурет 2.1 – Холин хлориді мен глицерин қоспасы

2.2.2 Холин хлориді мен этиленгликоль қоспасы

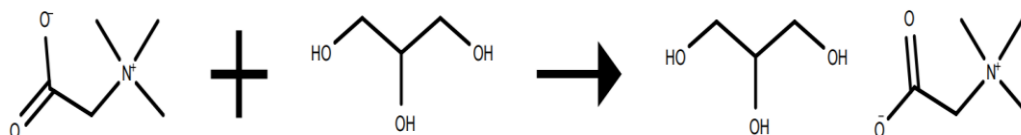
ТЭЕ 2 сутектік байланыстың акцепторы болып табылатын Холин хлориді мен доноры ретіндегі Этиленгликоль алдын ала белгіленген молярлық қатынаста (1:2, моль:моль) мұқият араластырылды. Қоспа 80 °С (353,15 К) температурада қыздырылып, шамамен 12 сағат бойы 300 айн/мин жылдамдықпен үздіксіз араластырылды. Процесс нәтижесінде мөлдір және біртекті ерітінді — Холин хлориді мен Этиленгликоль негізіндегі ТЭЕ (ХХл:ЭГ) алынды (2.2 суретке сәйкес). Ерітіндінің толық қалыптасуы үшін араластыру жалпы алғанда 24 сағатқа дейін жалғастырылды.



Сурет 2.2 – Холин хлориді мен этиленгликоль қоспасы

2.2.3 Бетаин мен глицерин қоспасы

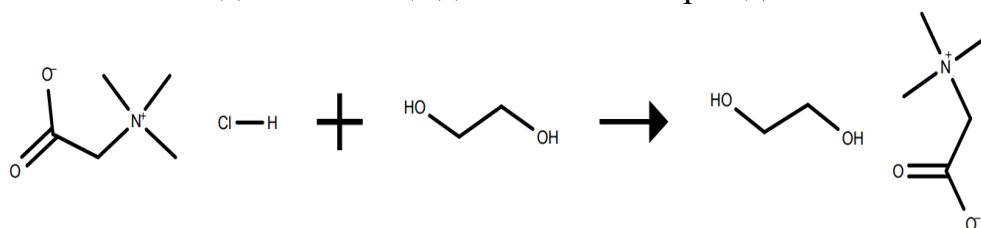
ТЭЕ 3 қоспасын дайындау үшін СБА ретінде Бетаин және СБД ретінде глицерин (1:2, моль:моль) молярлық қатынаста пайдаланылды. Қоспа 80 °С (353,15 К) температурада қыздырылып, шамамен 12 сағат бойы 300 айн/мин жылдамдықпен үздіксіз араластырылды. Процесс нәтижесінде мөлдір және біртекті ерітінді — Бетаин мен Глицерин негізіндегі ТЭЕ (Бет:Гл) алынды (2.3 суретке сәйкес). Ерітіндінің толық қалыптасуы үшін араластыру жалпы алғанда 24 сағатқа дейін жалғастырылды.



Сурет 2.3 – Бетаин мен глицерин қоспасы

2.2.4 Бетаин мен этиленгликоль қоспасы

ТЭЕ 4 бастапқы заттары Бетаин мен этиленгликоль алдын ала белгіленген молярлық қатынаста (1:3, моль:моль) мұқият араластырылды. Қоспа 80 °С (353,15 К) температурада қыздырылып, шамамен 12 сағат бойы 300 айн/мин жылдамдықпен үздіксіз араластырылды. Процесс нәтижесінде мөлдір және біртекті ерітінді — Бетаин мен Этиленгликоль негізіндегі ТЭЕ (Бет:ЭГ) алынды (2.4 суретке сәйкес). Ерітіндінің толық қалыптасуы үшін араластыру жалпы алғанда 24 сағатқа дейін жалғастырылды.



Сурет 2.4 – Бетаин мен этиленгликоль қоспасы

Барлық алынған ТЭЕ еріткіштері айқын гидрофобты қасиетке ие болды, бұл әдеби деректерге сәйкес келеді [171]. Гидрофобты заттар асфальтенмен оңай әрекеттесіп, майлы ортада (бұл зерттеуде толуол + н-гептан) жақсы еритіндігімен ерекшеленеді [85, 172]. Еріткіштерді дайындау барысында су мүлдем қолданылмаған. ТЭЕ құрамындағы ылғал мөлшері Карл Фишер титрлеу әдісімен (Radiometer TIM550 TitraLab Volumetric Karl Fischer Titrator құралында) анықталып, нәтижесінде судың массалық үлесі 0,15% болғаны белгілі болды. 2.2-кестеде осы зерттеуде қолданылған ТЭЕ үлгілерінің сипаттамалары келтірілген.

Кесте 2.2 – Синтезделген ТЭЕ сипаттамалары

Атауы	Сутектік байланыс акцепторы	Сутектік байланыс доноры	Қатынас (мольдік)	Судың мөлшері (wt %)
ТЭЕ 1	Холин хлориді	Глицерин	1:2	0,15
ТЭЕ 2	Холин хлориді	Этиленгликоль	1:2	0,15
ТЭЕ 3	Бетаин	Глицерин	1:2	0,15
ТЭЕ 4	Бетаин	Этиленгликоль	1:3	0,15

2.3 Қаражанбас ауыр мұнайынан асфальтенді экстракциялау

Асфальтендер Қаражанбас кен орнының (Батыс Қазақстан) мұнайының үлгісінен МемСТ 11858-66 стандартына сәйкес экстракцияланды.

Шикі мұнайдан асфальтенді экстракциялап алу үшін алдымен мұнайдың белгілеп алынған мөлшеріне (5 мл) н-гептан араластырып 1 тәулікке күн көзінен оқшау жерге қойып қоямыз. 24 сағат мұнай мен н-гептан араласып, ерітіндінің түбінде асфальтенді тұнба пайда болады. Бетіндегі мұнайды араластырып алмай сүзіп аламыз (2.5 суретке сәйкес). Ол үшін фильтр қағазына сүзгі дайындаймыз. Фильтр қағазын колбаға ыңғайлы етіп орналастырып алған соң, фильтр қағазына ерітіндіні құямыз. Мұнайдың асфальтены аз сұйық бөлігі фильтр қағазынан өтіп, колбаның түбіне жиналады. Бұл процесс ұзақ уақыт алады. Себебі, фильтр қағазының кеуекті қабатының бетіне майлы шайырлы асфальтен тұнып, сұйық мұнайдың өту жиілігін төмендетеді.



Сурет 2.5- Қаражанбас мұнайындағы тұнған асфальтендерді сүзу процессі

Асфальтендерді қосымша заттар, яғни шайырлар мен майлардан тиімді әрі толық бөліп алу үшін Сокслет аппараты қолданылады (2.6 суретке сәйкес). Бұл құрылғы үздіксіз экстракция жасауға мүмкіндік береді, яғни еріткіш үлгіден ерімелі заттарды бірнеше рет айналып өте отырып толықтай шығарып

алады. Қолданылатын еріткіш - толуол қайнап, буланып, қайтадан конденсацияланып, үлгіге тамшылап түсіп, экстракция процесін тұрақты температурада жүргізуге жағдай жасайды.



Сурет 2.6 - Сокслет аппаратын қолдана отырып, асфальтендерді экстракциялау

Толуолдың қайнау температурасы 116°C болғандықтан, май ваннасын 120°C -қа дейін қыздырдық. 3-5 минут аралығында толуол толық қайнап шығады. Фильтр қағазынан асфальтенді толық тазалап алу үшін осы процесті 4-5 рет жүргізу керек. Нәтижесінде колбаның түбінде асфальтен қалады.

Тазартылған асфальтеннен ылғалды кетіру үшін пешке орналастырылды. Пеш температурасы 100°C -қа орнатылды және кептіру уақыты 24 сағат болды. Кептіруден кейін асфальтендер ылғалды ауамен байланысын болдырмау үшін эксикаторда бөлме температурасына дейін салқындатылды (2.7 суретке сәйкес).



Сурет 2.7 – Экстракцияланған және ылғалсыздандырылған асфальтен

Экстракцияланған асфальтен үлгілерінің құрылымдық ерекшеліктері мен термиялық тұрақтылығын зерттеу мақсатында бірнеше аналитикалық әдістер қолданылды.

Асфальтен құрамындағы функционалдық топтары ИҚ-Фурье спектроскопиясы (Thermo Scientific Nicolet iS10, АҚШ), термиялық тұрақтылығы термогравиметриялық талдау (ТГА, Mettler Toledo TGA/DSC 1 STAR System, Швейцария) және элементтік құрамды анықтау мақсатында элементтік анализатор (Elementar Vario EL III, Германия) пайдаланылды.

2.4 Модельдік майды дайындау

Зерттеу барысында модельдік май жүйесі асфальтендердің ерігіштік қасиеттерін, тұнба түзілуге бейімділігін және қолданылатын ингибиторлардың тиімділігін бағалау мақсатында қолданылды. Бұл жүйе нақты мұнайдың күрделі құрамын қарапайымдандыру арқылы зертханалық жағдайларды бақылауға және аналитикалық әдістердің дәлдігін арттыруға мүмкіндік береді. Модельдік майды дайындау үшін алдын ала экстракцияланған асфальтендер $\geq 99,8\%$ тазалықтағы толуолға 0,5 салмақтық пайыз концентрациясында ерітілді.



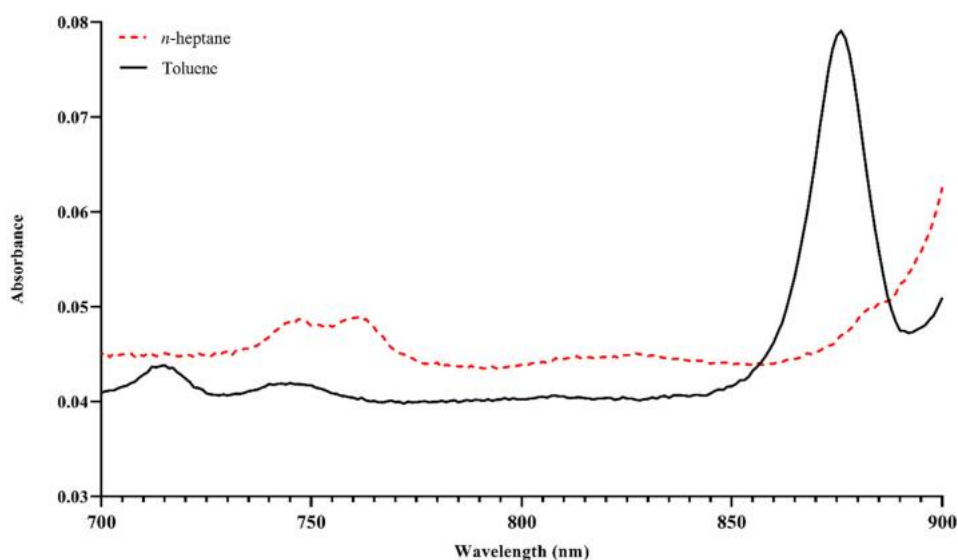
Сурет 2.8 – Экстракцияланған асфальтеннен дайындалған модельдік май

Қоспа екі сағат бойы үздіксіз араластырылып, толық ерігеннен кейін 24 сағатқа тыныш күйде қалдырылды (2.8 суретке сәйкес). Кейбір тәжірибелерде асфальтендер толуолға 0,1% (м/көлем) мөлшерінде қосылып, үлгілер платформа шайқағышта 200 айн/мин жылдамдықпен 1 сағат бойы араластырылып, кейін 24 сағат бойы бөлме температурасында тұрақтандырылды [98]. Осылайша алынған модельдік жүйе асфальтендердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу үшін қолайлы орта болып табылады. Бірқатар зерттеулерге сәйкес, дәл осы концентрация УК - спектроскопиясы арқылы өлшеулер мен бақылаулар жүргізуге қолайлы болып табылады [173,174].

2.5 Терең эвтектикалық еріткіштердің асфальтенді тұндыру ингибиторы ретіндегі тәжірибелер

2.5.1 Асфальтендердің тұнбалуының басталуын анықтау тәжірибесі

Асфальтендердің н-гептан тұндырушы агентпен тұнбалу тәртібін зерттеу үшін УК - спектрофотометрі (Lambda 25, Perkin Elmer, АҚШ) пайдаланылды. Бұл сынақ тұндырушы агент ретінде қолданылатын н - гептанның нақты көлемін анықтауға бағытталған, яғни асфальтендердің тұнбалу процесі дәл қай концентрацияда басталатынын табуға мүмкіндік береді. Бұл мақсатта 800 нм толқын ұзындығы сипаттамалық ретінде таңдалды. Алдымен, таза толуол мен н-гептанның жұтылу спектрлері 700–900 нм аралығындағы алдын ала белгіленген толқын ұзындығында өлшенді (2.9 суретке сәйкес). Барлық басқа өлшеулер үшін бос орта ретінде ауа қолданылып, есептеулердің дәлдігі арттырылды. Толуолдың жұтылу спектрінде шамамен 880 нм толқын ұзындығында сипаттамалық максимум байқалды.



Сурет 2.9 – Таза толуол мен н-гептанның абсорбция спектрлері

Терең эвтектикалық еріткіштер мен дәстүрлі ингибитор ДБСҚ тиімділіктерін салыстыру үшін зерттеулер ингибитор қосылмаған және ингибитор қосылған модельдік майлардың әртүрлі мөлшерінде н-гептанмен титрленген (0-ден 70 масс.% дейін) үлгілерінде жүргізілді. Талдау үшін 10 мм оптикалық жолы бар кварцты кюветалар пайдаланылды, өйткені бұл оптикалық жол үлгілердің жұтылу қабілетін жоғары дәлдікпен тіркеуге мүмкіндік береді. Бұрын айтылғандай, 800 нм толқын ұзындығы эталон ретінде таңдалды. Тұнба түзілуінің басталу нүктесі жұтылу қисығындағы горизонталь бағыттан ауытқу нүктесіне сәйкес келетін ретінде анықталды. Бұл

әдіс ингибиторлардың тиімділігін бағалауға және олардың тұнбалануға кедергі болу қабілетін салыстыруға мүмкіндік береді.

2.5.2. Асфальтендердің тұнбалану кинетикасы

Асфальтендердің тұнбалану кинетикасын зерттеу үшін УК-спектрофотометрия әдісі қолданылды. Бұл мақсатта 70 % салмақтық н-гептанмен сұйылтылған ингибиторсыз және ингибитор қосылған модельдік мұнай үлгілері пайдаланылды. Зерттеу 60 минутқа созылып, осы уақыт аралығында асфальтендердің тұнбалану үрдісі абсорбция мәндерінің өзгерісі арқылы бақыланды.

Абсорбция өзгерісі асфальтендердің коллоидтық тұрақтылығы мен бөлшектердің агрегация дәрежесін көрсетеді. Уақытқа байланысты абсорбция мәндерінің төмендеуі асфальтендердің тұнбаға түсуін білдіреді. Осылайша, әртүрлі ингибиторлардың асфальтендердің агрегациясына және тұнбалану жылдамдығына әсері салыстырмалы түрде бағаланды.

2.5.3 Асфальтен бөлшектерінің микроқұрылымын зерттеу

Модельдік майдағы асфальтен бөлшектерінің тұнбалануын микроскопиялық визуалды бақылау сынағы үшін (Leica DVM6M digital, Германия) үлкейтуі 60× болатын цифрлық оптикалық микроскоп қолданылды. Бұл микроскоп УК спектрометриясы негізінде жүргізілген тұнбалану басталуын анықтау сынағында алынған үлгілердің тұнбаға түсу үрдісін бақылауға мүмкіндік берді. Сынақтар үшін 20×20 мм² өлшеміндегі шыны жабын әйнектері (Chance Propper, АҚШ) және 76×26 мм² микроскопиялық әйнек пластиналары (Marienfeld Superior, Германия) пайдаланылды.

2.6 Зерттеудегі аспаптық әдістер және олардың қолданылуы

2.6.1 ТЭЕ тығыздығын өлшеу. Тығыздықты өлшеу тәжірибесі 25 °С температурада арнайы дірілдейтін түтікпен жабдықталған жоғары дәлдіктегі тығыздық өлшегіштің (Excellence D6, Mettler Toledo) көмегімен жүргізілді. Өлшеу барысында аспап алдын ала калибрленіп, нәтижелердің нақтылығы қамтамасыз етілді. Әрбір сынама үш рет қайталанып өлшеніп, алынған мәндердің орташа көрсеткіші есепке алынды. Бір сынаманың өлшену уақыты шамамен 3–5 минутты құрады, бұл зерттеу барысында жоғары дәлдік пен қайталанымдылықты қамтамасыз етуге мүмкіндік берді.

2.6.2 ТЭЕ тұтқырлығын өлшеу. Тұтқырлықты анықтау үшін Оствальд вискозиметрі (Қытай) қолданылды. Өлшеу жұмыстары тұрақты температурада жүргізіліп, алынған нәтижелердің нақтылығы үшін әр сынама үш рет қайталанып өлшенді. Вискозиметр арқылы сұйықтықтың белгіленген көлемінің капиллярдан ағу уақыты тіркеліп, оның негізінде тұтқырлық коэффициенті есептелді.

2.6.3 ТЭЕ рН анықтау. рН мәні НМ Digital НМ-200 (АҚШ) маркалы рН-метрдің көмегімен анықталды. Өлшеу алдында құрал буферлік ерітінділермен (рН = 4.00, 7.00 және 10.00) калибрленіп, нәтижелердің нақтылығы қамтамасыз етілді. Әр сынама үш рет өлшеніп, алынған көрсеткіштердің

орташа мәні есепке алынды. Бір өлшеудің ұзақтығы шамамен 2–3 минутты құрады. Барлық тәжірибелер стандартты жағдайда, яғни 25 °C температура мен атмосфералық қысымда жүргізілді.

2.6.4 ТЭЕ балқу температурасын анықтау. Ол дифференциалды сканирлеу калориметриясы (ДСК) әдісі арқылы Dsc 1 Star System (Mettler Toledo, Швейцария) аспабымен зерттелді. Бұл әдістің жұмыс істеу принципі зерттелетін үлгінің жылу ағынын эталонды үлгімен салыстыруға негізделген. Жылу беру немесе сіңіру процестері (балқу, кристалдану, шынылану және т.б.) кезінде үлгі мен эталон арасындағы жылу ағынының айырмашылығы тіркеледі. Осылайша, балқу температурасы фазалық ауысымға сәйкес келетін эндотермиялық пик арқылы нақтыланды. Өлшеулер бірнеше рет қайталанып, алынған нәтижелердің орташа мәні есепке алынды.

2.6.5 ТЭЕ және асфальтеннің құрылымын анықтау. Осы мақсатта инфрақызыл Фурье спектроскопиясы (ИК-Фурье) қолданылды. Зерттеу Thermo Scientific Nicolet iS10 (АҚШ) спектрометрдің көмегімен жүргізілді. Бұл әдістің жұмыс істеу принципі молекулалардың инфрақызыл сәулені белгілі бір толқын ұзындықтарында жұтуына негізделген, нәтижесінде әрбір затқа тән спектрлік «саусақ ізі» алынады. Үлгілердің спектрлері $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ толқын сандары диапазонында тіркелді. Алынған деректер негізінде функционалдық топтар анықталып, ТЭЕ мен асфальтеннің құрылымдық ерекшеліктері нақтыланды.

2.6.6 ТЭЕ сутектік байланыстарды және құрылымдық ерекшеліктерді анықтау. Осы мақсатта ядролық магниттік резонанс (ЯМР) спектроскопиясы қолданылды. ^1H және ^{13}C ЯМР спектрлері дутерохлороформда (CDCl_3), яғни дейтериймен (^2H) байытылған хлороформ ерітіндісінде түсірілді. Зерттеу JNM-ECA JEOL 400 (Жапония) спектрометрінде жүргізілді, мұнда ^1H үшін 399.78 МГц және ^{13}C үшін 100.53 МГц жиіліктер қолданылды. Бұл әдістің жұмыс принципі ядроның магнит өрісінде резонанстық жиіліктерді жұтуына негізделген, нәтижесінде сутек және көміртек атомдарының химиялық ортаға тәуелді сигналдары тіркелді. Алынған спектрлер бойынша ТЭЕ құрамындағы сутектік байланыстар мен құрылымдық фрагменттер нақтыланды.

3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 ТЭЕ үлгілерінің зерттеу нәтижелері

3.1.1 ТЭЕ физика-химиялық қасиеттері

Бұл зерттеуде сутегі байланысының акцепторы (СБА) холин хлорид пен бетаин және сутегі байланысының донорлары (СБД) глицерин және этиленгликоль болды. ТЭЕ физикалық – химиялық қасиеттері олардың қолдану аясын, тұрақтылығын және тиімділігін анықтайтын маңызды параметрлердің бірі болып табылады. Бұрын айтылғандай, синтезделген ТЭЕ үлгілерінің рН, тығыздығы, тұтқырлығы және балқу температуралары зерттелді (Кесте 3.1).

Технологиялық процесстер кезінде рН мәні маңызды фактор болып табылады, өйткені ол химиялық реакцияларға әсер етеді. Осыған байланысты, алынған еріткіштердің рН-ы 6,85-7,1 диапазонында бейтарап дерлік ортаны анықтағандықтан, реагенттердің қышқылдығына әсер етпейтін орта ретінде алынған ТЭЕ-терді ұсынуға болады.

Кесте 3.1 – Синтезделген ТЭЕ физика-химиялық қасиеттері

ТЭЕ атауы	рН	Тығыздығы, г/см ³	Тұтқырлық, сР
ТЭЕ 1 Холин хлориді:Глицерин	7,1	1,2	140,3
ТЭЕ 2 Холин хлориді:Этиленгликоль	6,90	1,12	139,5
ТЭЕ 3 Бетаин:Глицерин	6,85	1,15	135,1
ТЭЕ 4 Бетаин:Этиленгликоль	7,0	1,03	133,5

Молекулааралық өзара әрекеттесудің маңызды физикалық көрсеткіші әрі түрлі технологиялық процестердің дамуы мен орындалуына әсер ететін негізгі факторлардың бірі – тығыздық болып табылады. Бұл көрсеткіш зерттеліп отырған терең эвтектикалық еріткіштердің құрылымдық ерекшеліктері мен құрамдас компоненттер арасындағы өзара әрекеттесу сипаты туралы маңызды ақпарат береді. Зерттеу нәтижелері бойынша, 25 °С температурада алынған тығыздық мәндері сәйкесінше 1,2 г/см³, 1,12 г/см³, 1,15 г/см³ және 1,03 г/см³ құрады. Бұл мәндер ТЭЕ компоненттерінің табиғатына және олардың мольдік қатынастарына тәуелді екенін көрсетеді. Жарияланған деректерге сәйкес, ТЭЕ көпшілігінің тығыздығы 25 °С температурада 1,0 және 1,35 г/см³ аралығында болады.

Жабдықты құрастыру және сұйықтық ағынын есептеу кезінде ТЭЕ тұтқырлығын ескеру аса маңызды. Бұл еріткіштердегі әрбір компонентті байланыстырып тұратын сутектік байланыстардың кең әрі берік желісі

олардың тұтқырлығын едәуір арттырады, нәтижесінде ТЭЕ-тердің тұтқырлығы әдетте жоғары мәндермен (>100 сР) сипатталады. Мұндай құрылым молекулалар арасындағы өзара тартылысты күшейтіп, ішкі молекулалық қозғалғыштықты төмендетеді. Осы зерттеу аясында алынған ТЭЕ үлгілерінің тұтқырлық мәндері тиісінше 140,3 сР, 139,5 сР, 135,1 сР және 133,5 сР-ты құрады. Бұл көрсеткіштер ТЭЕ құрылымының тығыздығы мен сутектік байланыстардың айқындығын дәлелдей отырып, олардың қолданылу аясында гидродинамикалық сипаттамаларды дұрыс есептеудің маңыздылығын айқындайды. Жоғары тұтқырлық сонымен қатар үлкен ион өлшемдерінен, Ван-дер-Валс күштерінен немесе толтырылмаған көлемдердің шектеулі болуынан туындауы мүмкін.

ТЭЕ термиялық қасиеттерін, соның ішінде балқу температурасын анықтау — олардың физика-химиялық тұрақтылығы мен қолдану аясын бағалауда маңызды фактор болып табылады. Зерттеу барысында холин хлориді мен бетаин негізінде дайындалған төрт түрлі ТЭЕ жүйесінің балқу температурасы дифференциалды сканирлеу калориметриясы әдісі арқылы бірнеше қайталама тәжірибе нәтижесінде нақтыланды (Кесте 3.2).

Кесте 3.2 - ТЭЕ және олардың жеке компоненттерінің балқу температуралары

Атауы	Компонент 1, балқу темп. (°C)	Компонент 2, балқу темп. (°C)	Мольдік қатынас	ТЭЕ, балқу темп. (°C)
ТЭЕ 1 Холин хлориді:Глицерин	302–305	-17,8	[1:2]	-40,0
ТЭЕ 2 Холин хлориді:Этиленгликоль	302–305	-12,9	[1:2]	-66,0
ТЭЕ 3 Бетаин:Глицерин	293–298	-17,8	[1:2]	-39,4
ТЭЕ 4 Бетаин:Этиленгликоль	293–298	-12,9	[1:3]	-34,7

Компоненттердің әрқайсысының (мысалы, холин хлориді, бетаин, глицерин, этиленгликоль) балқу температуралары ғылыми әдебиеттермен және анықтамалық деректермен салыстырылып көрсетілді. ТЭЕ жағдайында, екі немесе одан да көп компонент өзара сутектік байланыс арқылы әрекеттесіп, нәтижесінде эвтектикалық қоспа түзіледі. Мұндай қоспаның балқу температурасы, компоненттердің әрқайсысының балқу температурасынан едәуір төмен болады. Бұл — эвтектикалық эффект деп аталатын құбылыс. Мысалы, ТЭЕ 2 (Холин хлориді:Этиленгликоль [1:2]) -66°C температурада балқиды, бұл көрсеткіш әдебиеттегі эвтектикалық жүйелерге толық сәйкес келеді.

Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, барлық ТЭЕ жүйелерінің балқу температуралары олардың жеке компоненттерінен едәуір төмен. Мысалы, холин хлоридінің балқу температурасы шамамен $302\text{--}305^{\circ}\text{C}$ аралығында

болса, глицерин 17,8 °C-та балқиды. Алайда бұл екі заттың 1:2 мольдік қатынастағы эвтектикалық қоспасы –40 °C температурада балқып, жүйенің термодинамикалық тұрғыдан тұрақты әрі төмен температурада сұйық күйде бола алатынын көрсетті.

Сол сияқты, холин хлориді мен этиленгликоль жүйесі –66 °C температурада балқиды, бұл жүйенің ерекше терең эвтектикалық қасиетке ие екенін дәлелдейді. Этиленгликольдің балқу температурасы –12,9 °C болғанына қарамастан, оның холин хлоридімен сутектік байланыс түзуі жүйені өте төмен температурада сұйық күйде ұстап тұрады.

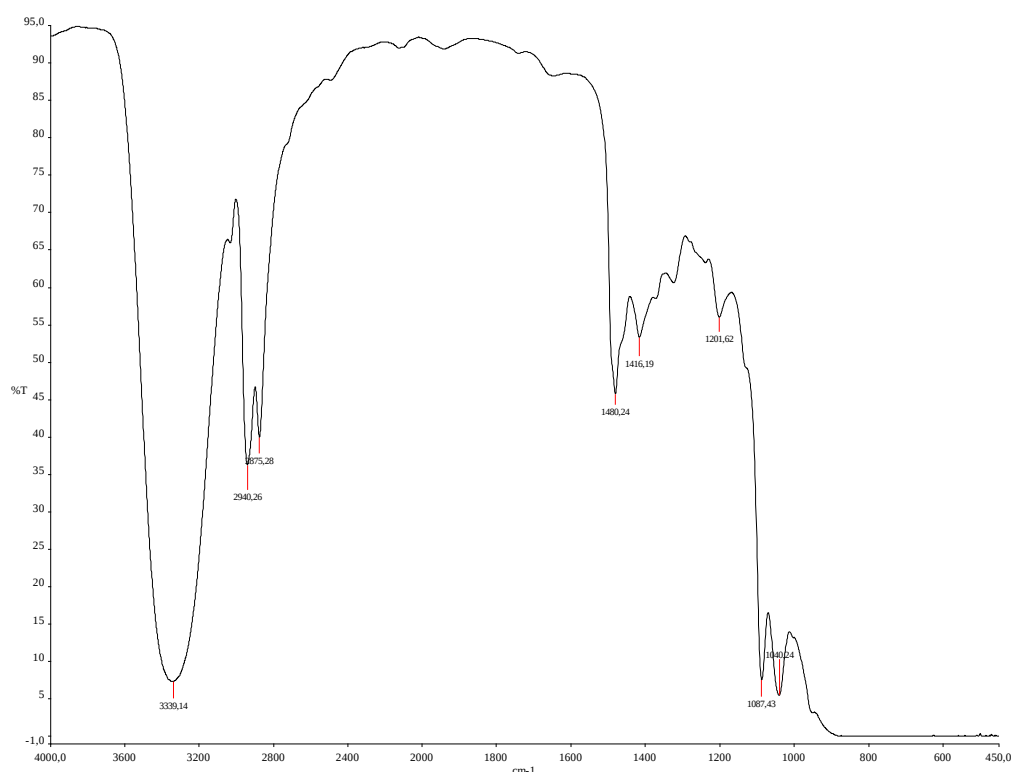
Бетаин негізіндегі ТЭЕ-де ұқсас үрдіс байқалды. Бетаиннің өзі жоғары температурада балқыса да (293–298 °C), оның глицеринмен немесе этиленгликольмен 1:2 мольдік қатынастағы қоспаларының балқу температуралары тиісінше –39,4 °C және –34,7 °C-ты құрады. Бұл молекулалар арасында сутектік байланыстардың, донор-акцепторлы әрекеттесулердің және тығыз иондық құрылымның қалыптасуы нәтижесінде жүйенің балқу нүктесі төмендейтінін білдіреді.

Бұл құбылыс жалпы терең эвтектикалық еріткіштердің табиғатына тән. Мұндай жүйелерде компоненттер өзара әсерлесіп, жаңа, аморфты фазалық құрылым түзеді, бұл жүйелердің балқу температурасының едәуір төмендеуіне алып келеді. Мұндай қасиет ТЭЕ-лерді биомолекулаларды экстракциялау, жасушаларды криосақтау, фармацевтикалық еріткіштер мен электрохимиялық құрылғыларда қолдану үшін тартымды етеді.

3.1.2 ТЭЕ ИҚ-Фурье спектрлерінің талдау тәтижелері

Холин хлориді мен глицерин қоспасының инфрақызыл ИҚ – Фурье спектроскопиялық талдауы олардың арасында сутектік байланыстардың түзілуін және ТЭЕ жүйесінің қалыптасуын растайды. Бұл жүйенің ИҚ-спектрінде 3390 см⁻¹ толқын санына сәйкес келетін кең әрі айқын сіңіру жолағы байқалады, бұл глицерин молекуласындағы –ОН гидроксил топтарының созылмалы (валенттік) тербелістеріне тән (3.1 суретке сәйкес). Бұл жолақ еріткіш жүйесінде сутектік байланыстардың белсенді түрде қалыптасқанын, яғни холин хлориді мен глицерин арасындағы молекулааралық өзара әрекеттесудің жоғары екенін көрсетеді. 2940 см⁻¹ және 2875 см⁻¹ толқын сандары метил (–CH₃) және метилен (–CH₂–) топтарының C–H валенттік тербелістеріне сәйкес келеді. Бұл сигналдар ТЭЕ құрамындағы органикалық топтардың болуын және олардың еріткіш қасиеттеріне әсер ететінін растайды. 1490 см⁻¹ және 1416 см⁻¹ аймағындағы жолақтар метилен және метил топтарының C–H деформациялық (иілу) тербелістерімен байланысты. Бұл топтардың ИҚ спектрінде көрінуі ТЭЕ-нің органикалық құрылымдарының тұрақтылығын көрсетеді. 1201 см⁻¹, 1087 см⁻¹ және 1040 см⁻¹ аралығындағы жолақтар, негізінен, C–N және C–O байланыстарының тербелісіне тән. Бұл диапазондағы сіңіру жолақтары холин хлориді молекуласындағы аммоний тобымен (–N⁺(CH₃)₃) және глицериннің гидроксил

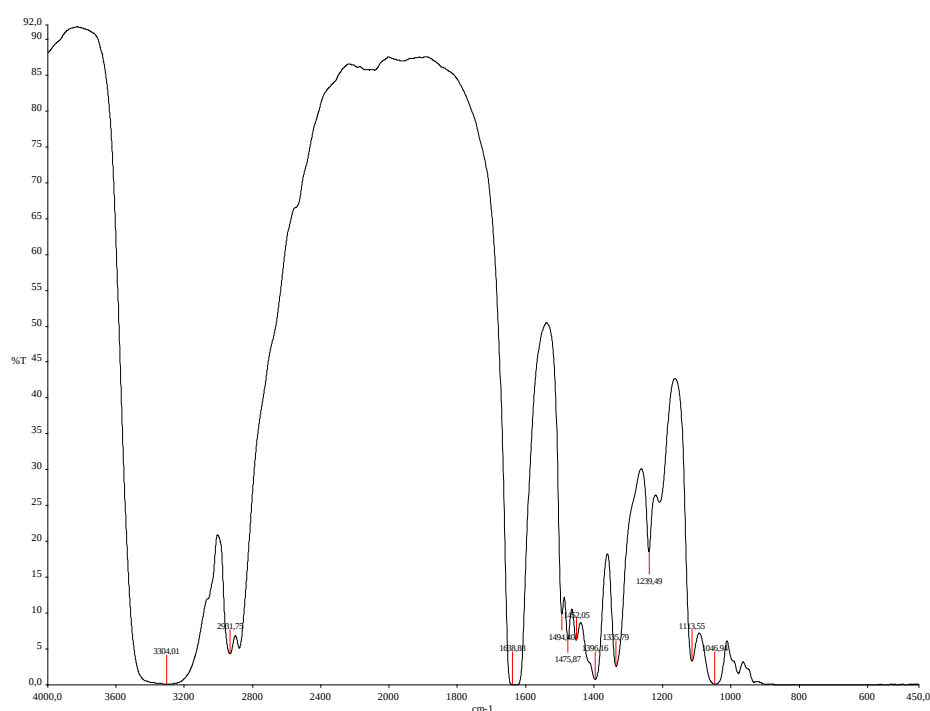
топтарымен түзілген сутектік байланыстардың болуын растайды. Аталған тербелістер ТЭЕ жүйесінің ішкі құрылымында күрделі молекулааралық өзара әрекеттесу жүріп жатқанын көрсетеді, бұл оның физика-химиялық қасиеттеріне, соның ішінде тұтқырлық, иондық өткізгіштік және еріту қабілетіне әсер етеді. Осы спектрлік деректер холин хлориді мен глицерин арасында жаңа физика-химиялық жүйенің – ТЭЕ түзілгенін дәлелдейді. ИҚ - спектрдегі негізгі жолақтардың ығысуы, қарқындылығының өзгеруі және кейбір жаңа сигналдардың пайда болуы олардың арасындағы сутектік байланыстардың бар екендігін нақты көрсетеді. Бұл өзара әрекеттесулер ТЭЕ-нің тұрақтылығын қамтамасыз етеді және оны асфальтендерге қарсы тиімді ингибитор ретінде қолдануға мүмкіндік береді.



Сурет 3.1 – Холин хлориді мен глицеринге негізделген ТЭЕ-тің ИҚ спектрі

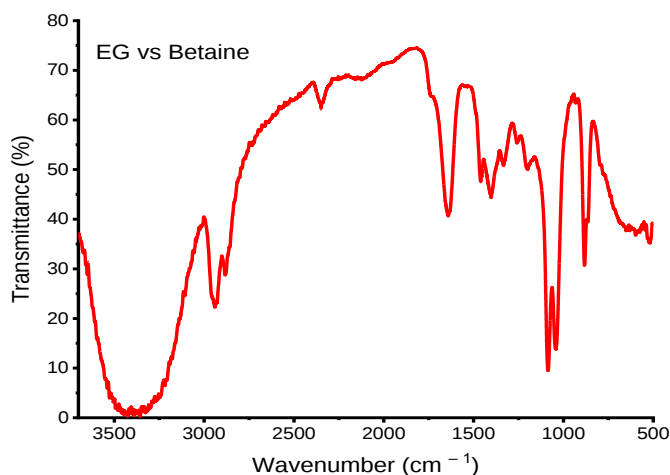
Холин хлориді мен этиленгликоль қоспасының ИҚ - спектрлік талдауы нәтижесінде жүйенің молекулалық құрылымына тән бірқатар сипаттамалық сіңіру жолақтары анықталды. Бұл жолақтар холин хлориді мен этиленгликоль арасындағы сутектік байланыстар мен функционалдық топтардың тербеліс қозғалыстарын сипаттайды. 3304 см^{-1} толқын санына сәйкес келетін кең сіңіру жолағы –ОН топтарының валенттік (созылмалы) тербелістеріне тән (3.2 суретке сәйкес). Бұл спектрлік белгі этиленгликоль молекуласындағы гидроксил топтарының молекулааралық сутектік байланыстар түзуі нәтижесінде пайда болады. Мұндай байланыстар терең эвтектикалық еріткіштің термодинамикалық тұрақтылығына және еріткіштік қасиеттеріне

елеулі әсер етеді. 2981 см^{-1} жолақ метил және метилен топтарының C–H валенттік тербелістеріне сәйкес келеді. Бұл сигнал ТЭЕ құрамында органикалық топтардың бар екенін, яғни еріткіштің полярлы және бейполярлы компоненттермен әрекеттесу қабілетін көрсетеді. 1638 см^{-1} аймағындағы сіңіру жолағы этиленгликоль молекулаларындағы –ОН топтарының сутектік байланыс түзуінен туындайтын ішкі молекулалық тербелістерге сәйкес келеді және кейде молекулааралық өзара әрекеттесу нәтижесінде ығысқан C–O тербелісін де білдіруі мүмкін. 1475 және 1404 см^{-1} жолақтар C–H топтарының деформациялық (иілу) тербелістерімен байланысты, бұл спектрдің органикалық сипаттамаларын толықтырады. 1220 және 1230 см^{-1} диапазонында байқалатын белсенділік C–N және C–O байланыстарының тербелістеріне тән, әсіресе холин хлоридіндегі аммоний тобы мен этиленгликольдің оттекті функционалдық топтары арасындағы сутектік байланыстардың барын көрсетеді. Сонымен қатар, 1113 және 1046 см^{-1} толқын сандары аймағындағы жолақтар C–O–C немесе C–O–N топтарының тербеліс қозғалыстарын сипаттайды, бұл этиленгликоль молекулаларында кездесетін көпфункционалды оттекті топтардың белсенділігін дәлелдейді. Осы спектрлік мәліметтер холин хлориді мен этиленгликоль арасындағы сутектік байланыс арқылы тұрақты терең эвтектикалық еріткіш жүйесінің түзілетінін және оның құрылымында полярлы функционалдық топтардың кеңінен таралғанын айғақтайды. Бұл өз кезегінде ТЭЕ жүйесінің физика-химиялық қасиеттеріне, мысалы, тұтқырлық, еру қабілеті және термиялық тұрақтылығына оң әсер етеді.



Сурет 3.2 – Холин хлориді мен этиленгликольге негізделген ТЭЕ-тің ИҚ спектрі

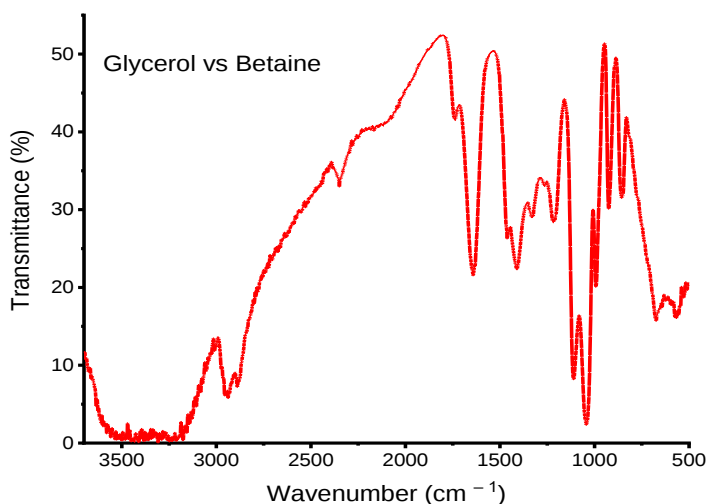
Бетаин мен этиленгликоль негізінде дайындалған ТЭЕ ИҚ - спектрлері құрамындағы заттарға тән тербеліс жиіліктерін бейнелейтін ерекше сипаттамаларға ие. Бұл екі компонент арасындағы өзара әрекеттесулер мен сутектік байланыстар қоспада жаңа спектрлік белгілердің пайда болуына себеп болады.



Сурет 3.3 - Бетаин және Этиленгликольге негізделген ТЭЕ-тің ИҚ спектрі

3.3 - суретте берілген спектрге сәйкес, этиленгликоль мен бетаин қосындысынан түзілген ТЭЕ құрамында келесі функционалдық топтардың тербелістері анықталған: Гидроксил (—OH) топтарына тән кең жолақтар $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ аралығында байқалады, бұл этиленгликольдегі сутектік байланыстармен байланысты. Карбоксилат (—COO^-) топтарының симметриялы және асимметриялы созылу тербелістері $1600\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ диапазонында көрінеді және бетаиннің құрылымымен байланысты. Сол аймақта аммоний иондарына (NH_4^+) тән иілу тербелісі де тіркеледі. $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ аралығында екі компоненттегі C—H байланыстарының созылу дірілдері байқалады. Этиленгликольдегі спирттік топтардың C—O тербелісі $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ арасында тіркелген. Сонымен қатар, O—H иілу тербелісі $1400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ аралығында анықталды. Бұл шыңдардың нақты орналасуы мен қарқындылығы компоненттердің молярлық қатынасына және тәжірибе жүргізілген шарттарға тәуелді өзгеріп отыруы мүмкін. Осы мәліметтер терең эвтектикалық еріткіштің құрылымдық ерекшеліктерін сипаттай отырып, оның құрамындағы молекулалар арасында қалыптасатын байланысты көрсетеді.

Бетаин мен глицеринге негізделген ТЭЕ ИҚ-Фурье спектрі осы екі компонентке тән функционалдық топтардың тербеліс белгілерін көрсететін сипаттамалық сигналдармен ерекшеленеді. Бұл қосылыстардың араласуы нәтижесінде өзара байланысқан жаңа құрылымдар мен сутектік әрекеттесулер пайда болады.



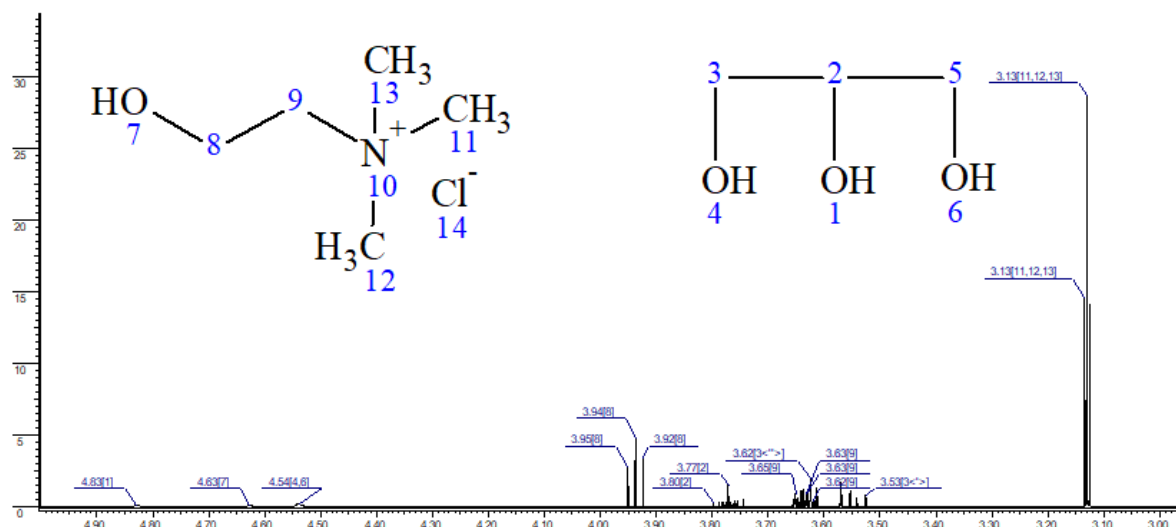
Сурет 3.4 – Бетаин және Глицеринге негізделген ТЭЕ-тің ИҚ спектрі

3.4-суреттегі спектр деректеріне сәйкес, бұл ТЭЕ үлгісінде келесі топтардың тербелістері тіркелген: Гидроксил топтарының (—OH) созылу тербелісі $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ аралығында байқалып, глицерин құрамындағы —OH топтарымен түсіндіріледі. Карбоксилат топтарының (—COO^-) созылу қозғалыстары $1600\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ диапазонында байқалып, бетаин құрылымынан пайда болуы ықтимал. Сол аралықта аммоний иондарының (NH_4^+) иілу тербелістері де көрінуі мүмкін. Сонымен қатар, $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ аймағында глицерин мен бетаин молекулаларындағы C—H байланыстарының созылу дірілдері тіркеледі. $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ шамасында глицериннің спирттік топтарындағы C—O байланысының тербелістері анықталады. $1400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ диапазонында гидроксил топтарының иілу тербелістері көрініс табады. Ал $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$ аралығындағы шыңдар C—O—H топтарының иілу қозғалыстарымен байланысты. Бұл спектрлік белгілердің нақты орналасуы мен қарқындылығы еріткіш құрамындағы бетаин мен глицериннің мөлшерлік арақатынасына және зерттеу жүргізілген шарттарға қарай өзгеріп отырады. Осындай тербеліс сипаттамалары ТЭЕ ішіндегі молекулалар арасындағы өзара әрекеттесуді толық сипаттауға мүмкіндік береді.

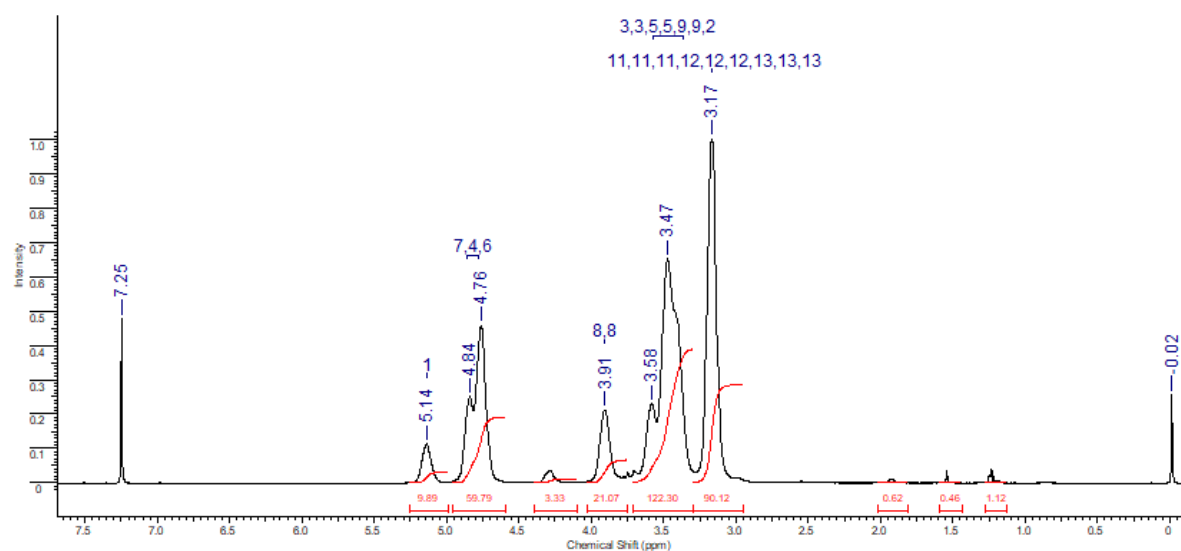
3.1.3 Холин хлориді және Глицеринге негізделген ТЭЕ ЯМР спектрлерінің талдау нәтижелері

^1H және ^{13}C ЯМР спектрлері дутерохлороформ (CDCl_3), яғни дейтериймен (^2H) байытылған хлороформ еріткішін пайдаланып ЯМР (JNM-ECA JEOL 400, Жапония) спектрометрінде (сәйкесінше 399.78 және 100.53 МГц жиілігі) түсірілді. Химиялық ығысулар қалдық протондардың немесе дейтерленген еріткіштің көміртегі атомдарының сигналдарына қатысты өлшенеді. ^1H және ^{13}C ЯМР чпектроскопия ТЭЕ түзілгендігін және СБА мен СБД арасында сутектік байланыстың пайда болғандығын дәлелдеу үшін қажет.

Төменде Холин хлориді және Глицериннің ЯМР ^1H спектрлері 3.5 және 3.6 суретте берілген.



Сурет 3.5 – Холин хлориді және Глицериннің (ТЭЕ 1) ^1H ЯМР спектрлері

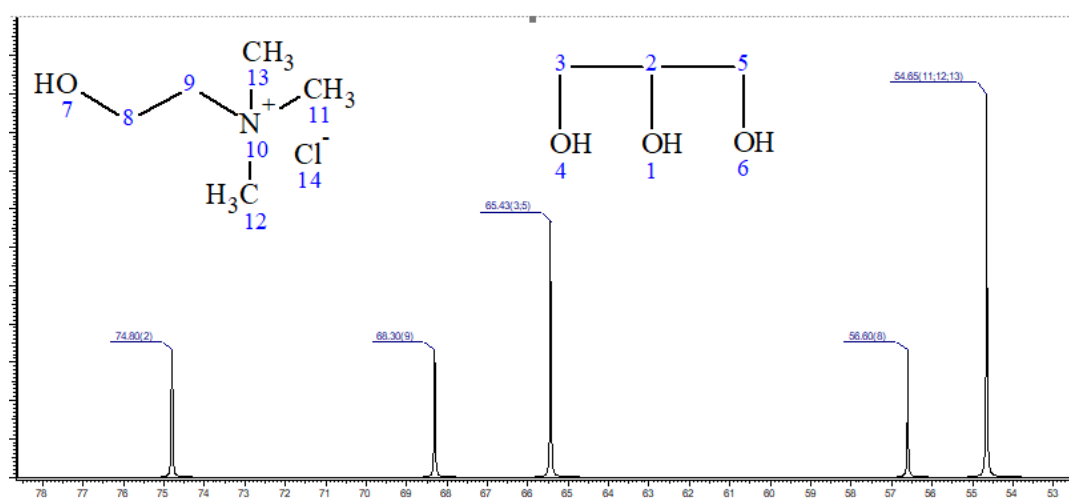


Сурет 3.6 – Холин хлориді және Глицериннің (ТЭЕ 1) CDCl_3 ерітіндісіндегі ^1H ЯМР спектрлері

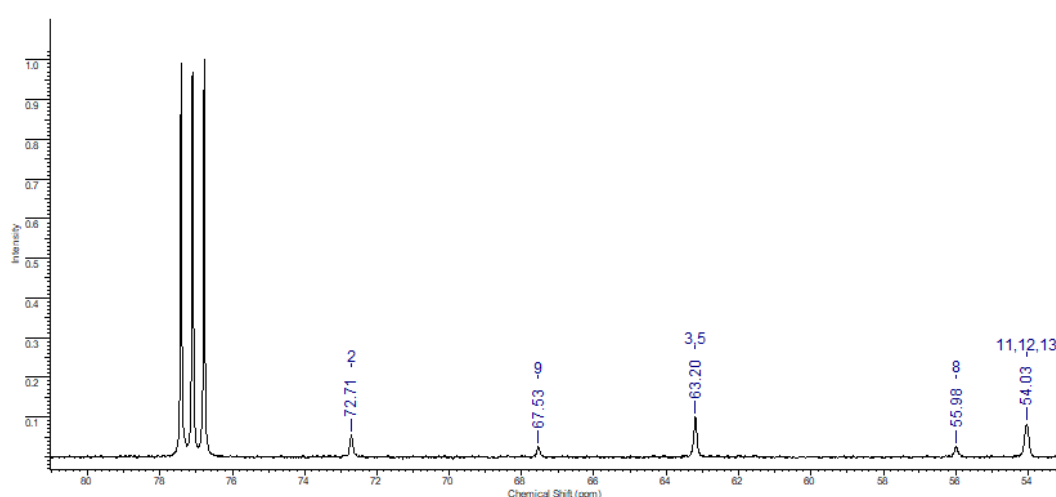
^1H ЯМР спектрі бойынша алынған мәліметтерге сәйкес, холин хлоридінің метилді протондары (Н-11,11,11,12,12,12,13,13,13) үшін 3.17 м.д. аймағында интегралдық мәні 85.99Н болатын қарқынды синглетті сигнал тіркелді. Холин хлоридінің метилденді протондары (Н-9,9) глицериннің Н-3,3, Н-5,5 және Н-2 протондарымен бірге 3.47–3.58 м.д. диапазонында

интегралдық мәні 118.20Н болатын мультиплетті сигнал түрінде байқалды. Сонымен қатар, холин хлоридінің Н-8,8 метилен протондары 3.91 м.д. аймағында интегралдық мәні 19.80Н болатын синглет ретінде көрінді. Холин хлоридіндегі гидроксил протоны (Н-7) глицериннің Н-4 және Н-6 гидроксил протондарымен бірге 4.76–4.84 м.д. аймағында интегралдық мәні 57.25Н болатын мультиплет ретінде тіркелді. Ал глицериндегі Н-1 гидроксил протоны 5.14 м.д. аймағында интегралдық мәні 9.53Н болатын синглет ретінде резонанс берді.

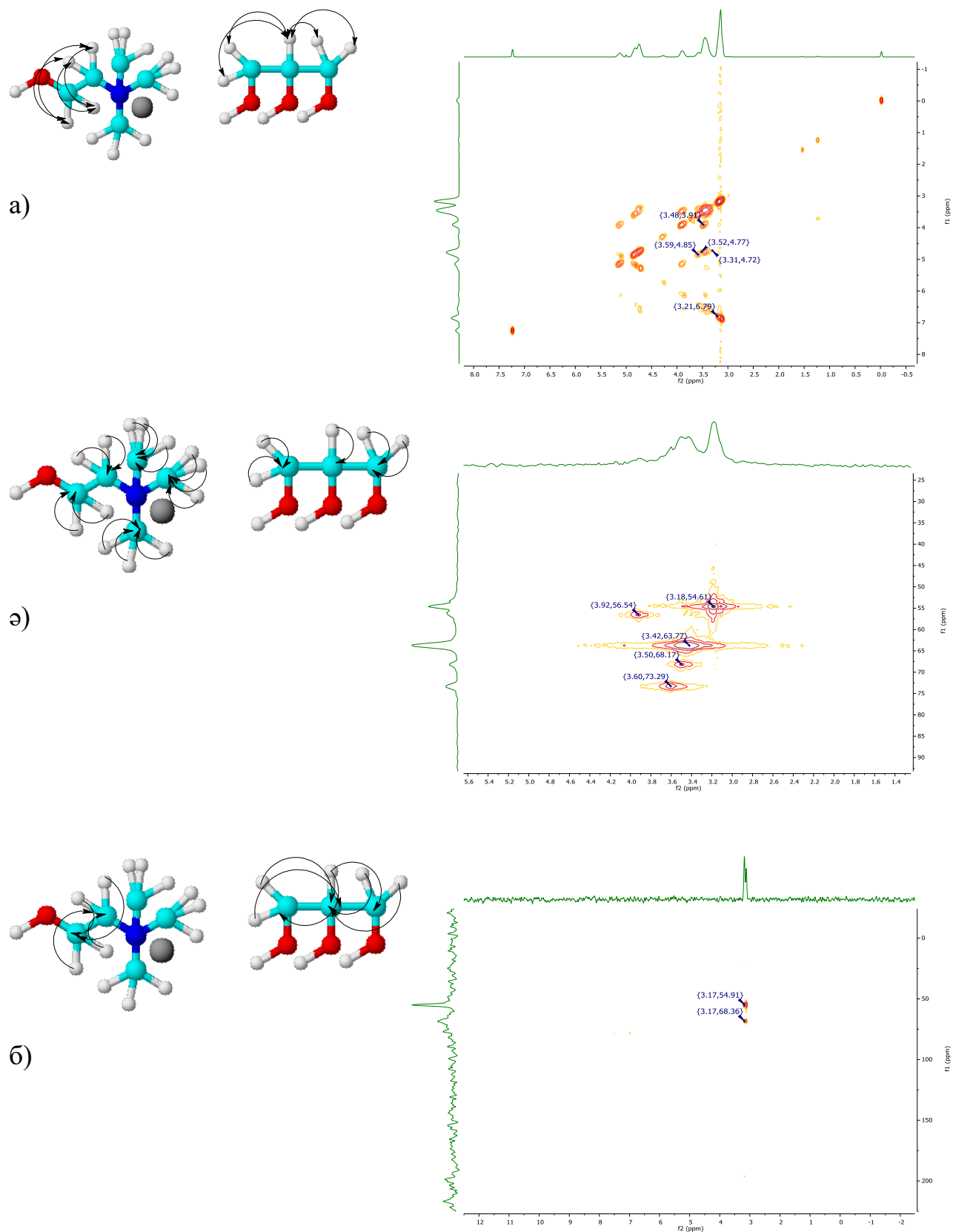
Зерттелген үлгінің ^{13}C ЯМР спектрінде (3.7-3.8 суреттерге сәйкес) глицериннің көміртегі атомдары 63.20 м.д. (С-3,5) және 72.71 м.д. (С-2) аймақтарында резонанс берді. Ал холин хлоридінің көміртегі атомдары сәйкесінше 54.03 м.д. (С-11,12,13), 55.98 м.д. (С-8) және 67.54 м.д. (С-9) химиялық ығысу мәндерінде байқалды.



Сурет 3.7 – Холин хлориді және Глицериннің (ТЭЕ 1) ^{13}C ЯМР моделі



Сурет 3.8 – Холин хлориді және Глицериннің (ТЭЕ 1) ^{13}C ЯМР спектрлері CDCl_3 ерітіндісінде

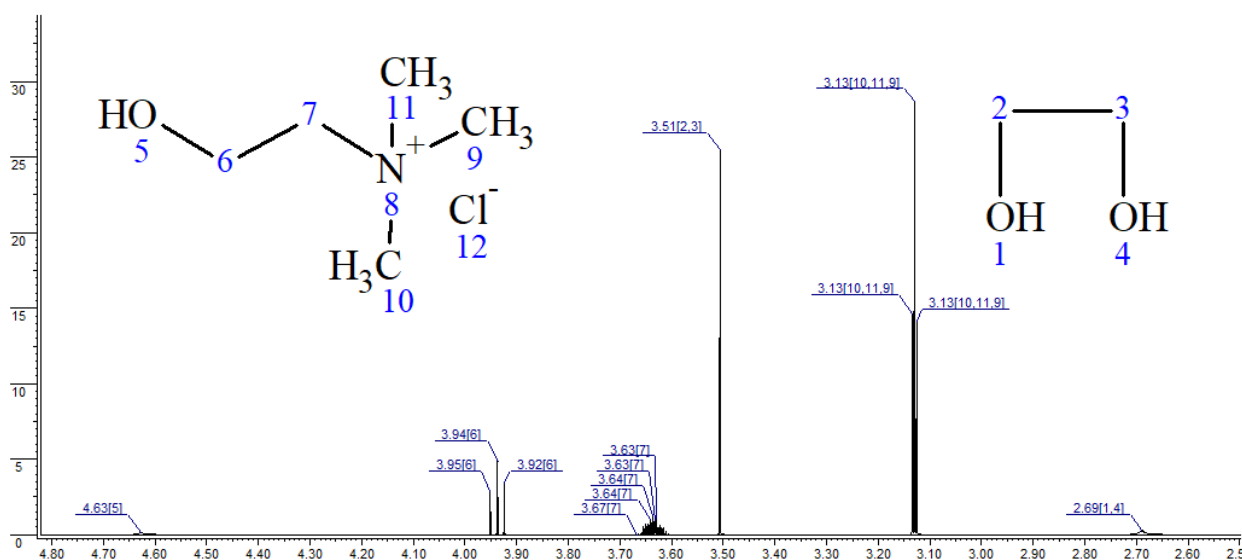


Сурет 3.9 - Холин хлориді және Глицериннің (ТӘЕ 1) COSY (а) HMQC (ә) және HMBC б) ЯМР корреляциясы CDCl_3 ерітіндісінде

Қосылыс құрылымы сондай-ақ екі өлшемді ЯМР спектроскопия әдістері – COSY (^1H – ^1H), HMQC (^1H – ^{13}C) және HMBC (^1H – ^{13}C) арқылы да расталды (3.9 суретке сәйкес). Бұл әдістер гомоядерлік және гетероядерлік табиғаттағы спин-спиндік өзара әрекеттесулерді анықтауға мүмкіндік береді. Молекуладағы кейбір анықталған корреляциялар сызбаларда көрсетілген. Молекуладағы байқалған COSY (^1H – ^1H) және HMQC (^1H – ^{13}C) және HMBC (^1H – ^{13}C) ЯМР корреляциялары 3.9 суретте көрсетілген.

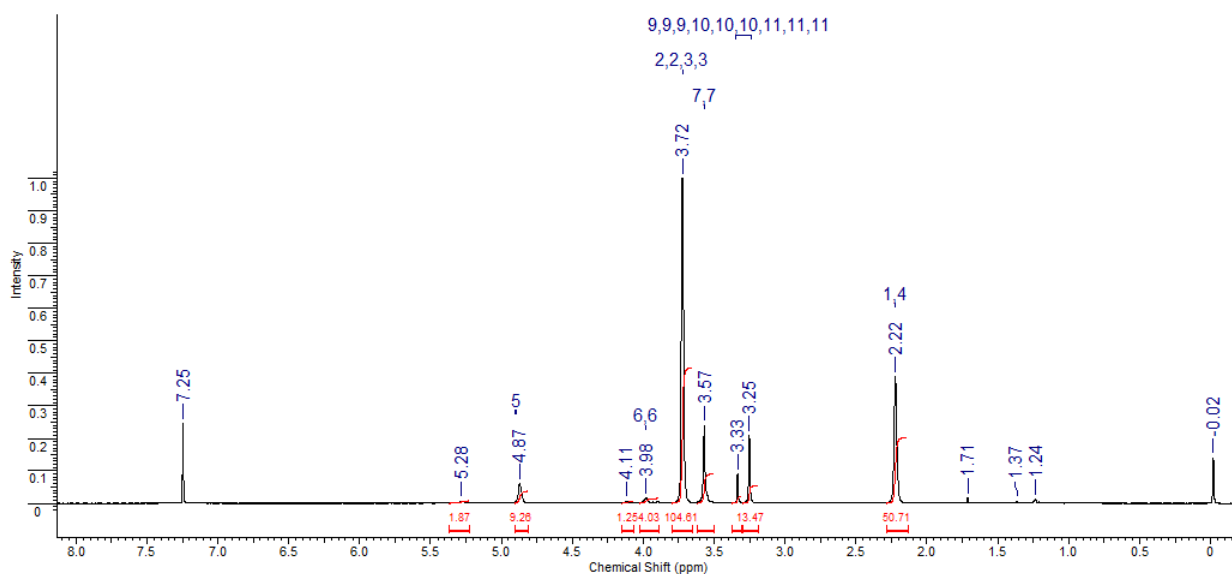
^1H – ^1H COSY спектроскопиясы нәтижесінде қосылыстағы көршілес метилен топтарының протондары арасында үш байланыс арқылы жүзеге асатын спин-спиндік өзара әрекеттесулер анықталды. Атап айтқанда, Н9 және Н8 протондары арасында 3.47 және 3.89 м.д. аймағында өзара корреляциялар байқалды. Сонымен қатар, ^1H – ^{13}C HMQC спектроскопиясы арқылы протон мен көміртек атомдары арасындағы бір байланыс арқылы болатын гетероядерлік өзара әрекеттесулер тіркелді. Бұл спектрде келесі жұптар анықталды: Н11,12,13–С11,12,13 (3.17, 54.12 м.д.), Н3,5–С3,5 (3.42, 63.23 м.д.), Н9–С9 (3.48, 67.64 м.д.), Н2–С2 (3.59, 72.86 м.д.) және Н8–С8 (3.91, 55.96 м.д.). Бұдан бөлек, ^1H – ^{13}C HMBC спектроскопиясы нәтижесінде екі немесе одан да көп байланыс арқылы пайда болған гетероядерлік өзара әрекеттесулер де анықталды. Атап айтқанда, Н11,12,13 протондары мен С9 көміртек атомы арасында (3.11, 67.56 м.д.) аймағында корреляция байқалды. Бұл нәтижелер қосылыстың құрылымын нақтылауға мүмкіндік береді.

3.1.4 Холин хлориді және Этиленгликольге негізделген ТЭЕ ЯМР спектрлерінің талдау нәтижелері



Сурет 3.10 – Холин хлориді және Этиленгликольдің (ТЭЕ 2) ^1H ЯМР спектрлері

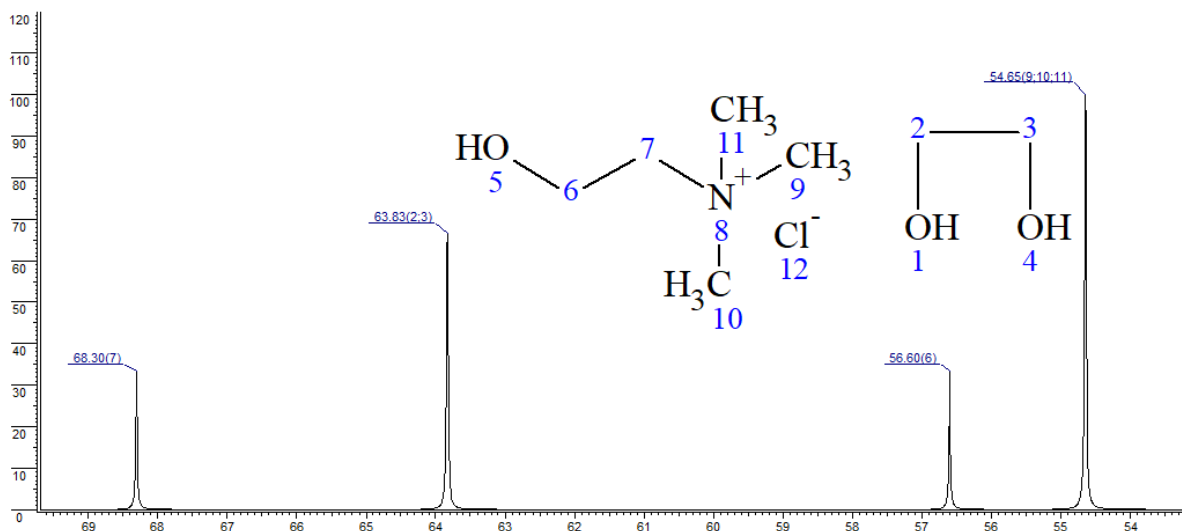
^1H және ^{13}C ЯМР спектрлері JNM-ECA Jeol 400 спектрометрінде (тиісінше 399.78 және 100.53 МГц жиілікте) CDCl_3 еріткішін пайдаланып алынды. Химиялық ығысулары дейтерленген еріткіштің қалдық протондары мен көміртек атомдарының сигналдарына қатысты өлшенді. Төменде Холин хлориді және Этиленгликольдің ЯМР ^1H спектрлері 3.10 және 3.11 суретте берілген.



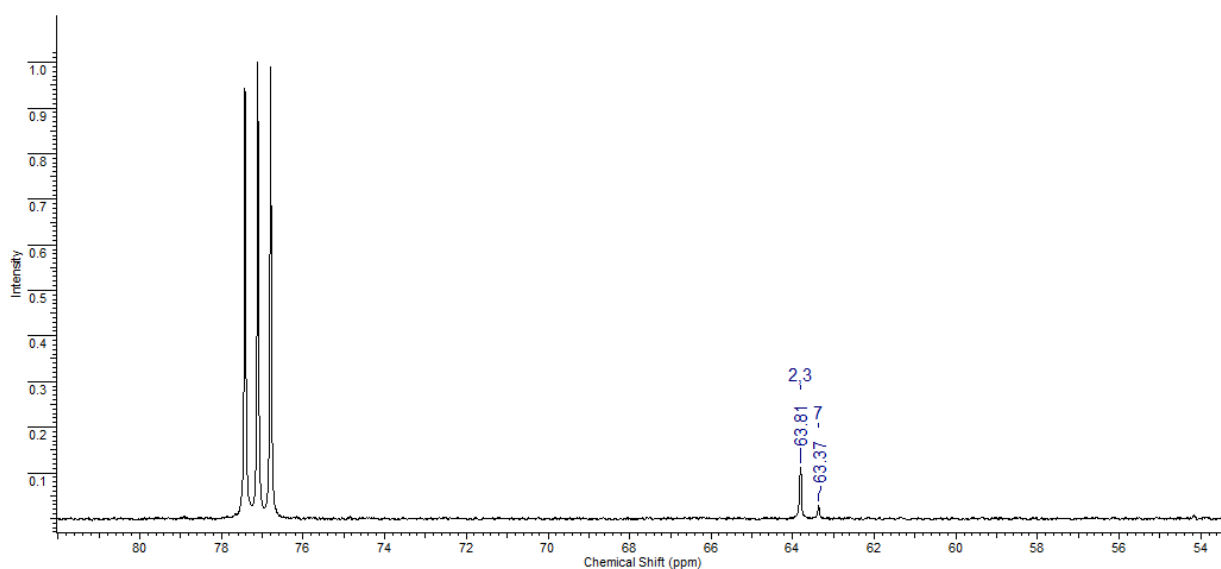
Сурет 3.11 – Холин хлориді және Этиленгликольдің (ТЭЕ 2) CDCl_3 ерітіндісіндегі ^1H ЯМР спектрлері

^1H ЯМР спектрінде этиленгликоль молекуласындағы Н-1 және Н-4 гидроксилді протондарына сәйкес келетін 2.21 м.д. аймағында 49.99Н интегралдық мәні бар айқын синглеттік сигнал байқалды. Қалған метиленді протондары – Н-2,2 және Н-3,3 – 3.72 м.д. химиялық ығысуында тіркеліп, 102.89Н интегралдық мәні бар күшті синглеттік сигнал берді. Холин хлоридіндегі Н-9,9,9,10,10,10,11,11,11 метиленді протондары 3.25 және 3.33 м.д. аймақтарында сәйкесінше 13.03Н және 3.97Н интегралдық мәндермен екі синглет ретінде көрінді. Сондай-ақ, холин хлоридіндегі Н-7,7 және Н-6,6 метиленді протондары 3.57 м.д. (22.00Н) және 3.98 м.д. (0.90Н) аймақтарында синглет ретінде байқалды. Ал Н-5 гидроксилді протондары 4.87 м.д. аймағында 8.65Н интегралдық мәнімен тіркелді.

^{13}C ЯМР спектрінде (3.12, 3.13 суреттерге сәйкес) этиленгликоль молекуласындағы көміртек атомдары 63.81 м.д. (С-2,3) аймағында тіркелді. Ал холин хлоридіне тиесілі көміртек атомдары 54.16 м.д. (С-9,10,11), 56.10 м.д. (С-6) және 63.37 м.д. (С-11) химиялық ығысу аймақтарында резонанс берді.

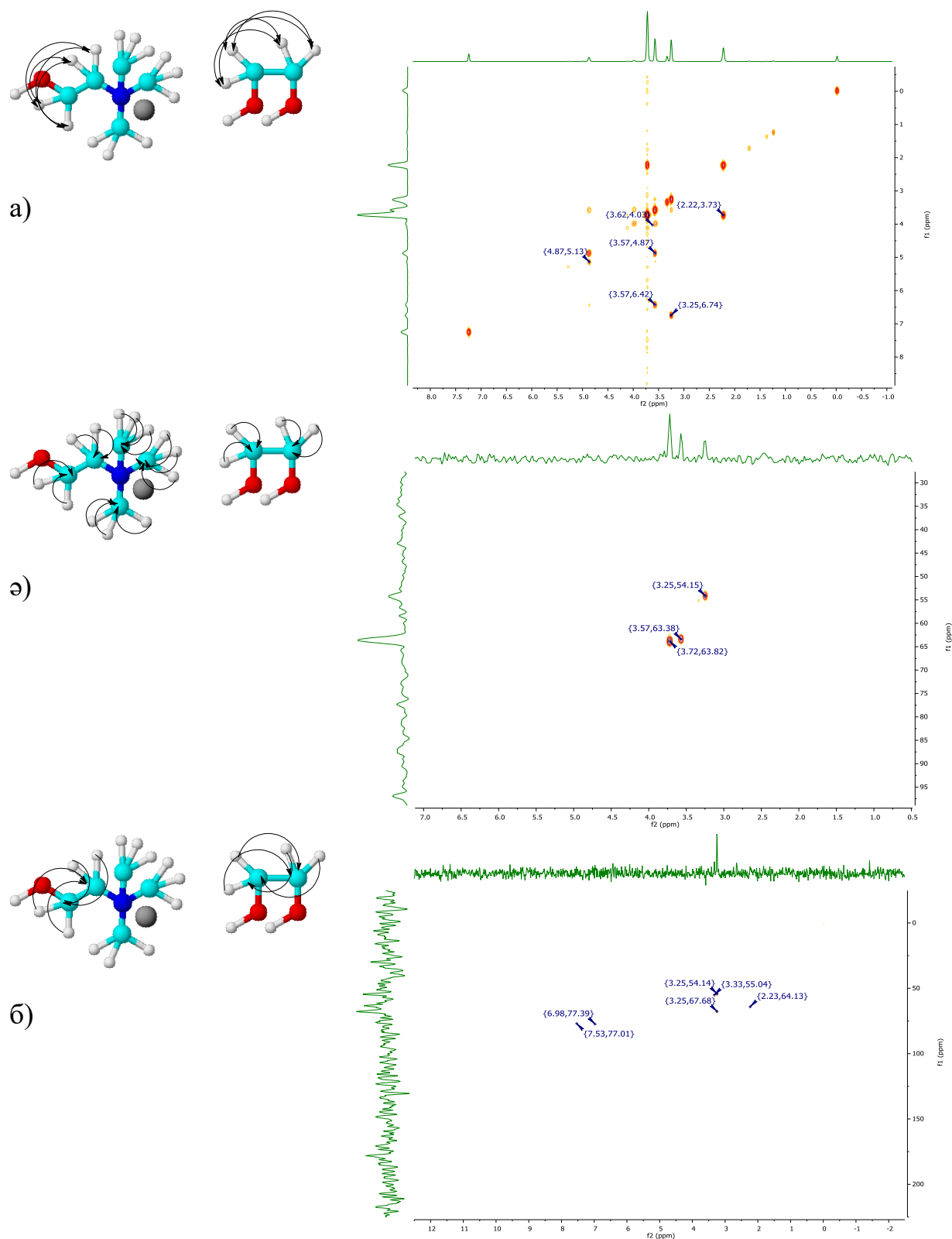


Сурет 3.12 – Холин хлориді және Этиленгликольдің (ТЭЕ 2) ^{13}C ЯМР моделі



Сурет 3.13 – Холин хлориді және Этиленгликольдің (ТЭЕ 2) ^{13}C ЯМР спектрлері CDCl_3 ерітіндісінде

Қосылыстың құрылысы сондай-ақ екі өлшемді ЯМР спектроскопиясының әдістерімен – COSY (^1H - ^1H), HMQC (^1H - ^{13}C) және HMBC (^1H - ^{13}C) – дәлелденді (3.14 суретке сәйкес). Бұл әдістер молекулада гомо- және гетероядрелік табиғаттағы спин-спиндік әрекеттесулерді анықтауға мүмкіндік берді. Молекуладағы кейбір байқалған корреляциялар арнайы сұлбаларда көрсетілген.



Сурет 3.14 - Холин хлориді және Этиленгликольдің (ТЭЕ 2) COSY (а) HMQC (ә) және HMBC б) ЯМР корреляциясы CDCl_3 ерітіндісінде

^1H - ^1H COSY спектрінде қосылыстағы көрші метил-метилен және метилен-метилен топтарының протондары арасында үш байланыс арқылы

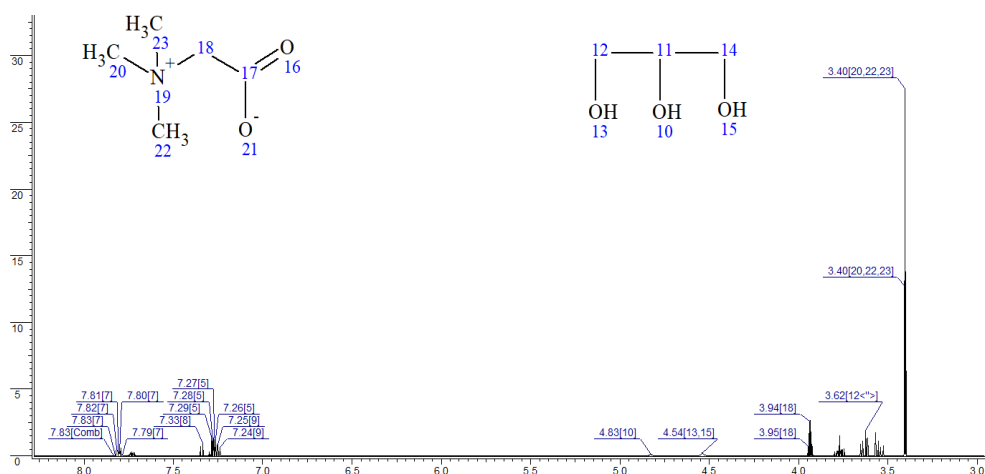
жүзеге асатын спин-спин корреляциялар байқалды. Атап айтқанда, Н9,10,11–Н7 (3.24 және 3.56 м.д.), Н1,4–Н2,3 (2.21 және 3.75 м.д.), Н7–Н6 (3.55 және 3.97 м.д.), сондай-ақ Н7–Н5 (3.55 және 4.85 м.д.) жұптары арасында өзара әсерлер анықталды.

^1H - ^{13}C НМҚС спектроскопиясы көмегімен протондар мен көміртек атомдары арасындағы бір байланыс арқылы жүзеге асатын гетероядролық өзара әрекеттесулер келесі жұптар үшін белгіленді: Н9,10,11–С9,10,11 (3.24, 54.14 м.д.), Н7–С7 (3.57, 63.44 м.д.), Н2,3–С2,3 (3.71, 63.81 м.д.).

^1H - ^{13}C НМВС спектроскопиясы екі және одан да көп байланыс арқылы орын алатын гетероядролық өзара әрекеттесулерді анықтауға мүмкіндік берді. Бұл әдіс арқылы Н9,10,11–С7 (3.24, 67.71 м.д.) жұбы арасындағы алыс корреляция белгіленді.

3.1.5 Бетаин және Глицериннің ТЭЕ үлгісінің ЯМР спектрлерін талдау нәтижелері

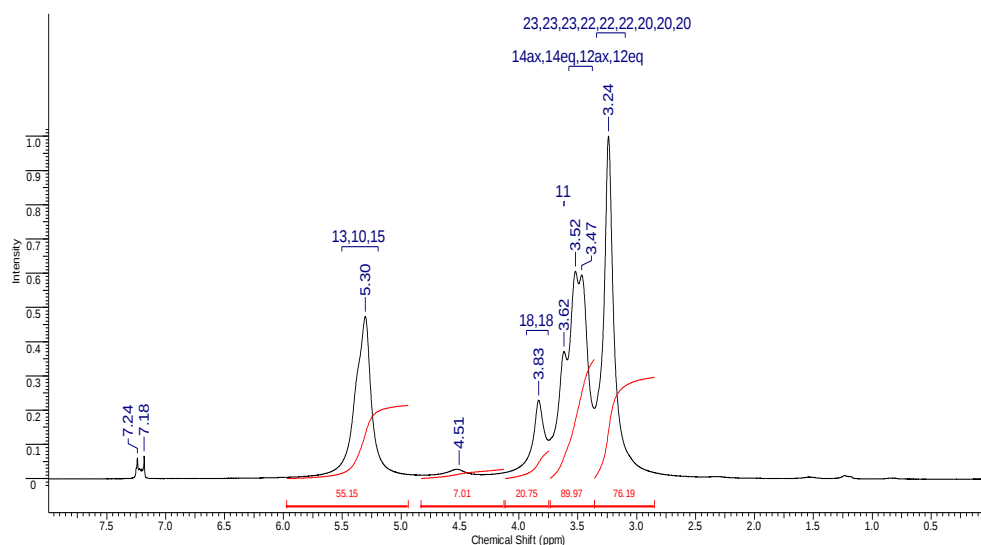
^1H және ^{13}C ЯМР спектрлері CDCl_3 еріткішін пайдаланып JNM-ECA JEOL 400 спектрометрінде (сәйкесінше 399.78 және 100.53 МГц жиілігі) түсірілді. Химиялық ығысулар қалдық протондардың немесе дейтерленген еріткіштің көміртегі атомдарының сигналдарына қатысты өлшенеді. Төменде бетаин және Глицериннің ЯМР ^1H спектрлері 3.15 және 3.16 суретте берілген.



Сурет 3.15 – Бетаин және Глицериннің (ТЭЕ 3) ^1H ЯМР спектрлері

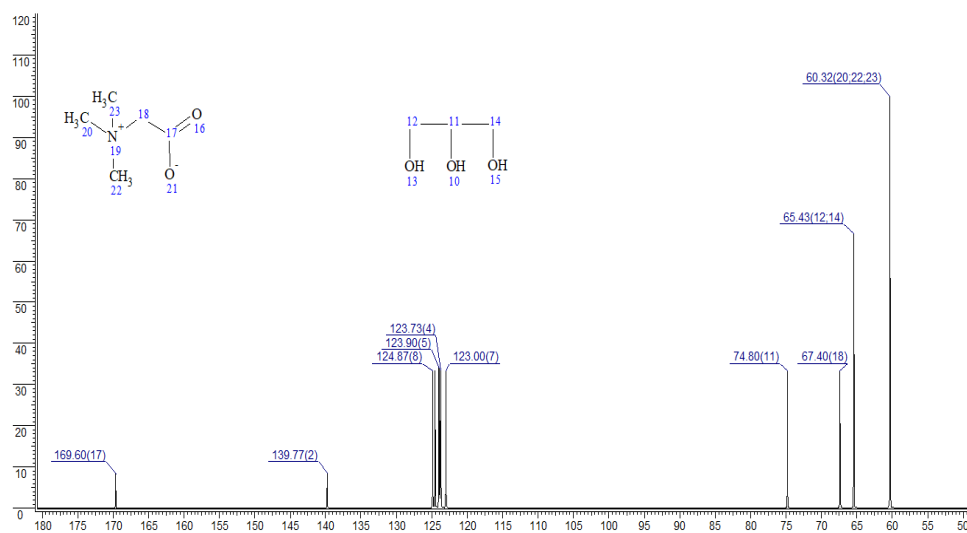
Бетаин молекуласының қалған метилен протондары (Н-18,18) 3.83 м.д. аймағында тіркелген, интегралдық мәні 20.08 Н болатын синглет сигналымен сипатталды. Глицериннің метилен протондары (Н-12ах, 14ах және Н-12еқ, 14еқ) 3.47–3.52 м.д. диапазонында мультиплет түрінде байқалып, олардың интегралдық қарқындылығы 86.66 Н болды. Сонымен қатар, глицерин құрылымындағы метиндік протоны 3.62 м.д. шамасында синглет түрінде байқалды. Глицериндегі гидроксил топтарының протондары (Н-13,10,15) 5.31

м.д. мәнінде 53.13 Н интегралдық қарқындылығы бар айқын синглетпен тіркелді.

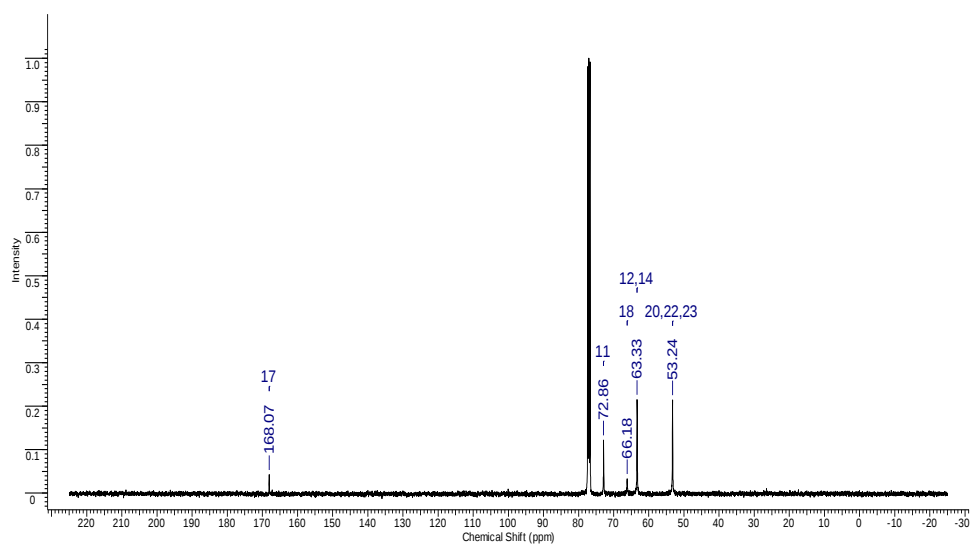


Сурет 3.16 – Бетаин және Глицериннің (ТЭЕ 3) CDCl_3 ерітіндісіндегі ^1H ЯМР спектрлері

^{13}C ЯМР спектрінде бетаиннің көміртегі атомдары 53.24 м.д. (C-20,22,23), 66.18 м.д. (C-18) және 168.07 м.д. (C-17) мәндерінде резонанс берді. Ал глицериннің көміртегі атомдары 63.33 м.д. (C-12,14) және 72.87 м.д. (C-11) диапазонында резонанс сигналдарын көрсетті (3.17, 3.18 суреттерге сәйкес).



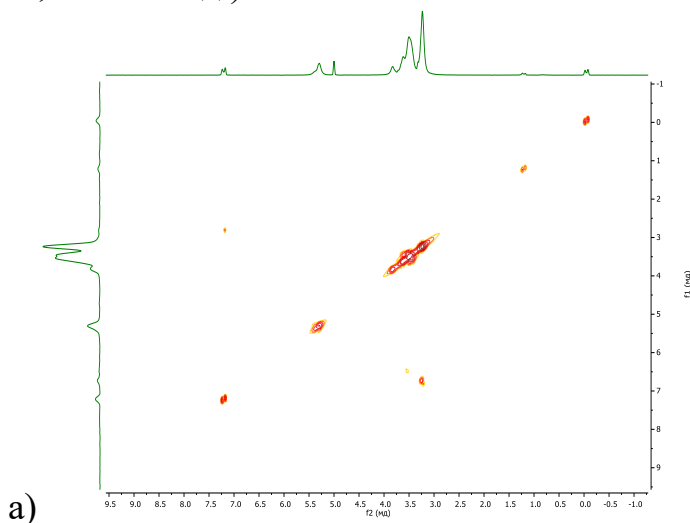
Сурет 3.17 – Бетаин және Глицериннің (ТЭЕ 3) ^{13}C ЯМР моделі

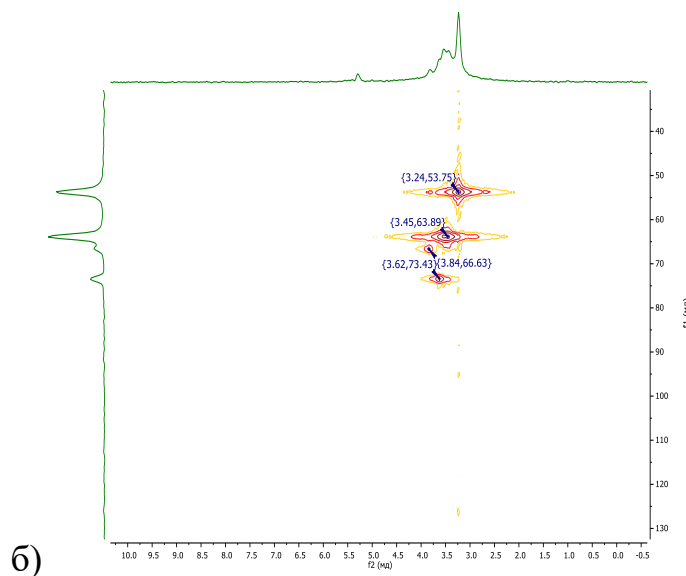


Сурет 3.18 – Бетаин және Глицериннің (ТЭЕ 3) ^{13}C ЯМР спектрлері CDCl_3 ерітіндісінде

Қосылыстың құрылымы COSY (^1H – ^1H), HMQC (^1H – ^{13}C) және HMBC (^1H – ^{13}C) сияқты екі өлшемді ЯМР спектроскопия әдістері арқылы да дәлелденді. Бұл әдістер гомоядролы және гетероядролы спиндік өзара әрекеттесулерді анықтауға мүмкіндік береді. Молекула ішіндегі кейбір байқалған корреляциялар, атап айтқанда COSY (^1H – ^1H) және HMQC (^1H – ^{13}C) спектрлерінде тіркелген байланыстар 3.19-суретте бейнеленген.

Протондар мен көміртек атомдары арасындағы бір байланыс арқылы жүретін гетероядролы өзара әрекеттесулер ^1H – ^{13}C HMQC спектроскопиясы арқылы келесі жұптар үшін анықталды: H20,22,23 — C20,22,23 (3.22, 53.23 м.д.), H12ax,14ax — C12,14 (3.43, 63.35 м.д.), H12eq,14eq — C12,14 (3.52, 63.28 м.д.), H18 — C18 (3.82, 66.13 м.д.), және H11 — C11 (3.61, 73.04 м.д.). Ал екі немесе одан да көп байланыстар арқылы жүретін гетероядролы өзара әрекеттесулер ^1H – ^{13}C HMBC спектроскопиясы арқылы мынадай жұптар үшін тіркелді: H20,18,21 — C16 (3.27, 66.79 м.д.); H16 — C20,18,21 (3.86, 54.20 м.д.) және H16 — C15 (3.86, 166.23 м.д.).

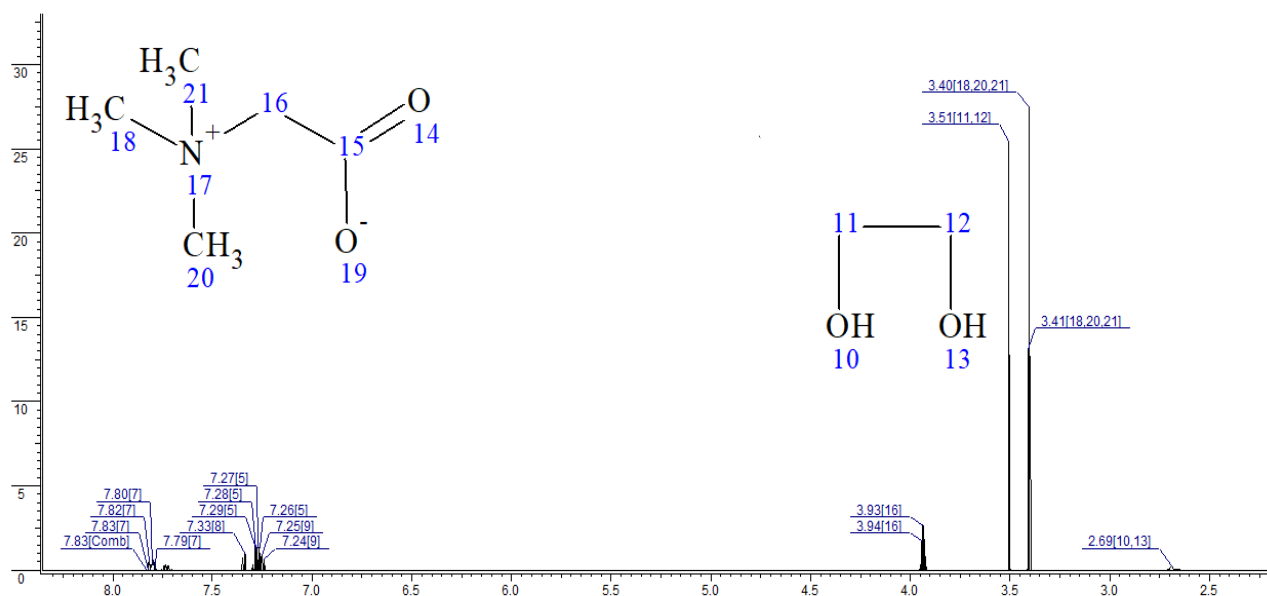




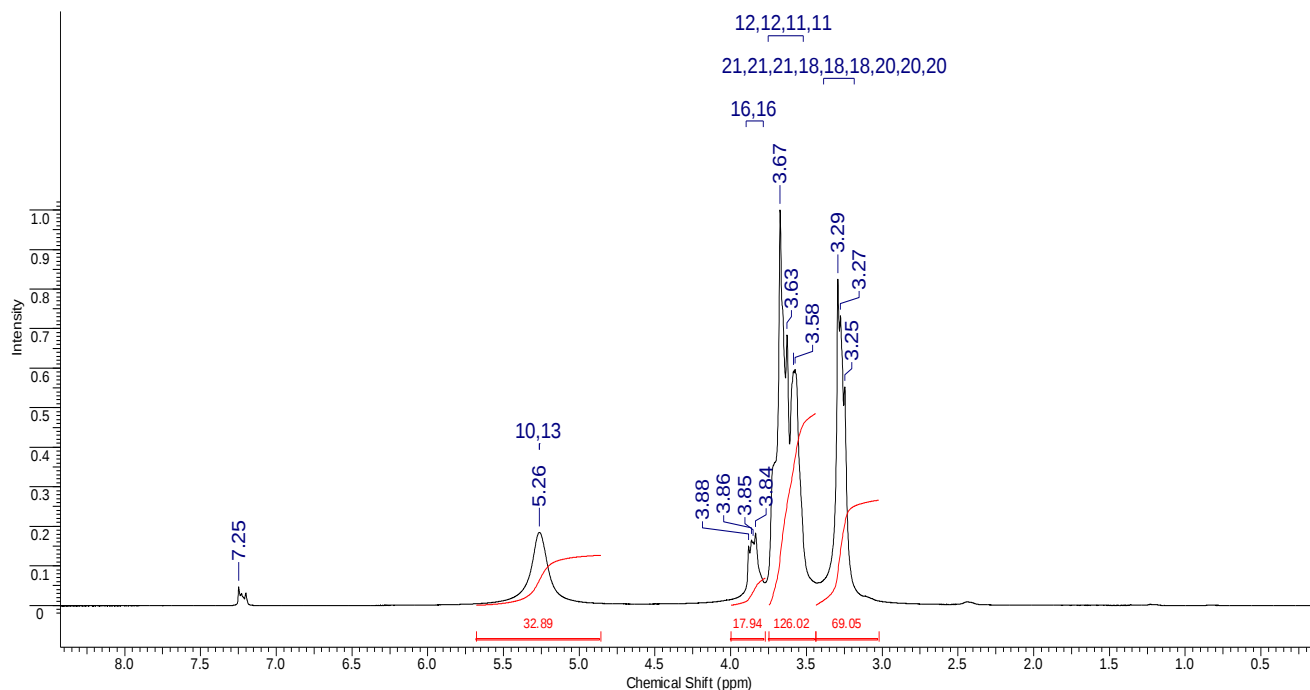
Сурет 3.19 - Бетаин және Глицериннің (ТЭЕ 3) COSY (а) HMQC (б) ЯМР корреляциясы CDCl_3 ерітіндісінде

3.1.6 Бетаин және Этиленгликоль ТЭЕ-нің үлгісінің ЯМР спектрлерін талдау нәтижелері

Бетаин мен этиленгликоль негізіндегі терең эвтектикалық еріткіштің (ТЭЕ) үлгісіне арналған ^1H және ^{13}C ЯМР спектрлері CDCl_3 еріткішін қолданып, JNM-ECA JEOL 400 спектрометрінде сәйкесінше 399.78 және 100.53 МГц жиіліктерінде алынды. Бетаин мен этиленгликольдің ^1H ЯМР спектрлері сәйкесінше 3.20 және 3.21-суреттерде көрсетілген.



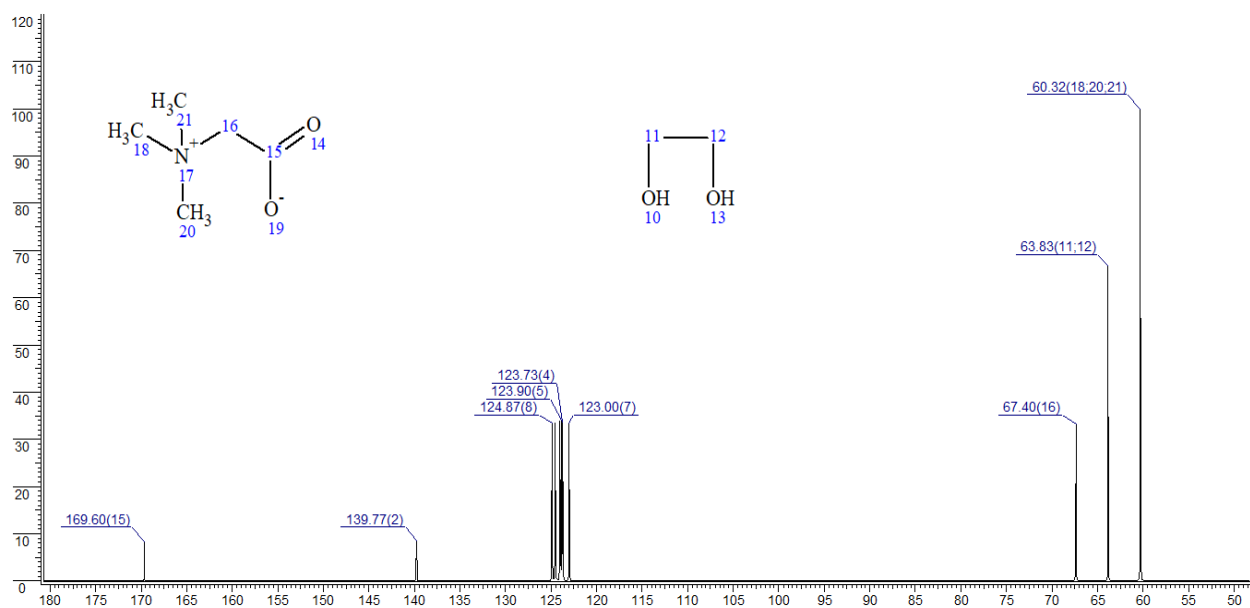
Сурет 3.20 – Бетаин және Этиленгликоль (ТЭЕ 4) ^1H -ЯМР моделі



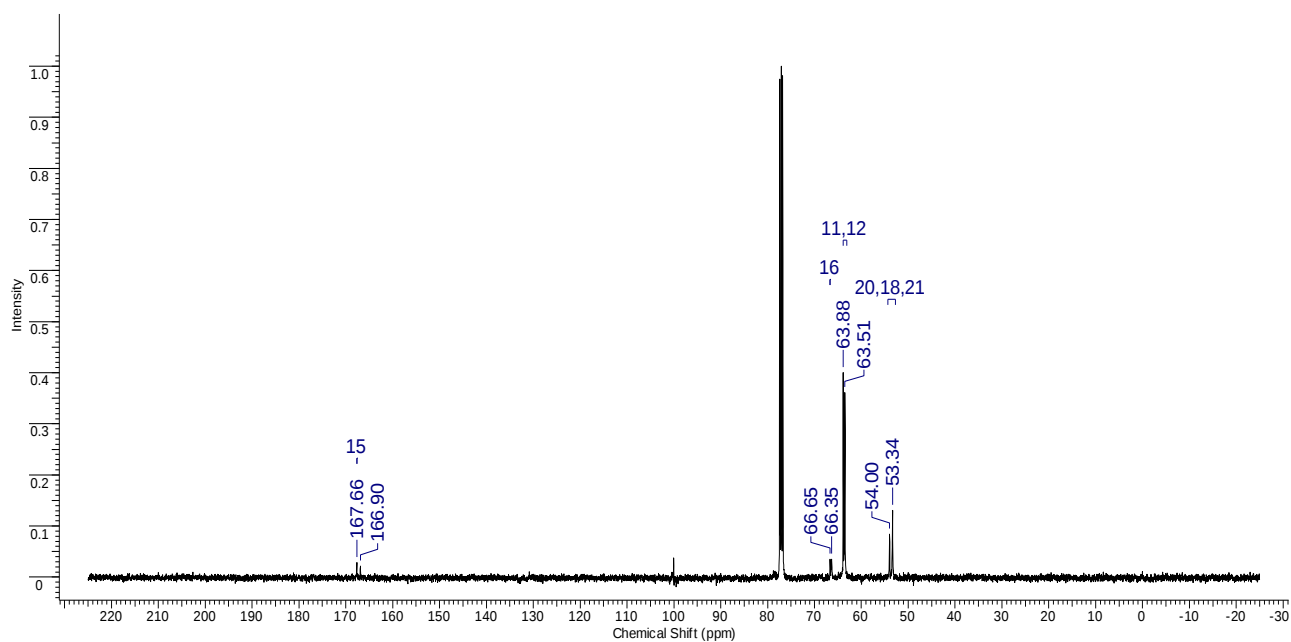
Сурет 3.21 – Бетаин және Этиленгликоль (ТЭЕ 4) CDCl_3 ерітіндісіндегі ^1H -ЯМР моделі

Бетаин және Этиленгликоль (ТЭЕ 4) CDCl_3 ерітіндісіндегі ^1H -ЯМР моделіне сәйкес үлгінің ^1H ЯМР спектрі бетаин молекуласындағы Н-20,20,20,18,18,18,21,21,21 протондарына сәйкес келетін, интегралдық қарқындылығы 80.06 Н құрайтын, 3.25–3.28 м.д. аралығында орналасқан айқын мультиплетті сигналдың болуымен сипатталады. Ал қалған метилендік бетаин протондары (Н-16,16) 3.84–3.88 м.д. диапазонында мультиплет түрінде байқалып, интегралдық қарқындылығы 22.52 Н болды. Этиленгликоль молекуласындағы метилен протондары (Н-11,11 және Н-12,12) 3.58–3.67 м.д. аралығында мультиплеттік сигнал беріп, олардың жалпы интегралдық қарқындылығы 55.38 Н-ге тең болды. Гидроксилдік протондар (Н-10 және Н-13) 5.26 м.д. маңайында орналасқан қарқынды синглет сигналмен тіркеліп, интегралдық қарқындылығы 36.67 Н-ді құрады.

^{13}C ЯМР спектрінде бетаиннің көміртегі атомдары 53.34 және 53.97 м.д. (С-20,18,21), 66.35 және 66.69 м.д. (С-16), сондай-ақ 167.66 м.д. (С-15) шамасында резонанс берді. Этиленгликоль молекуласына тиесілі көміртек атомдары 63.51 және 63.88 м.д. (С-11,12) аймағында байқалды. Бетаин мен этиленгликольдің ^{13}C ЯМР спектрлік модельдері 3.22 және 3.23-суреттерде ұсынылған.

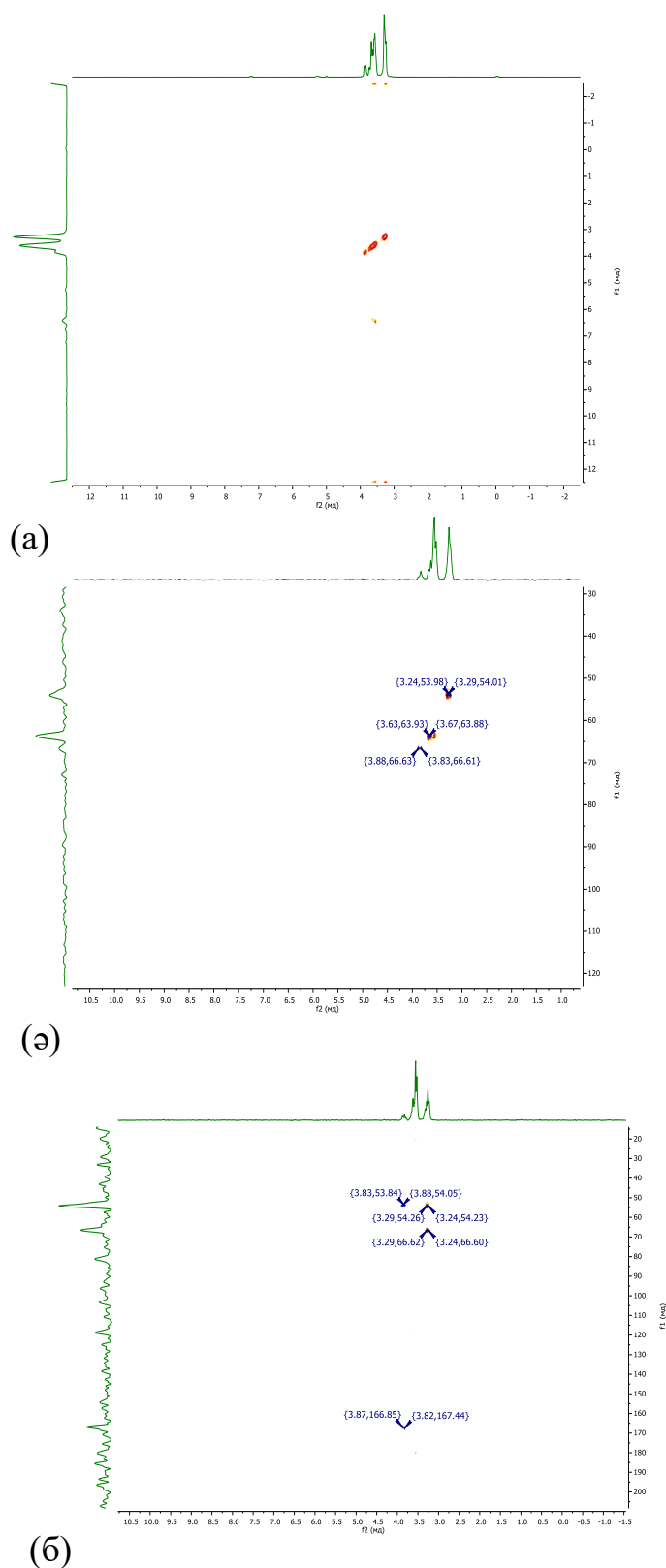


Сурет 3.22 – Бетаин және Этиленгликоль (ТЭЕ 4) ^{13}C -ЯМР моделі



Сурет 3.23 – Бетаин және Этиленгликоль (ТЭЕ 4) ^{13}C -ЯМР моделі CDCl_3 ерітіндісінде

Заттың құрылымы COSY (^1H - ^1H), HMQC (^1H - ^{13}C) және HMBC (^1H - ^{13}C) екі өлшемді ЯМР спектроскопия әдістері арқылы қосымша дәлелденді. Бұл әдістер молекула ішіндегі гомоядролы және гетероядролы спиндер арасындағы өзара әсерлесулерді анықтауға мүмкіндік береді. Молекуладағы байқалған COSY (^1H - ^1H) және HMQC (^1H - ^{13}C) корреляциялары 3.24-суретте бейнеленген.



Сурет 3.24 – Бетаин және Этиленгликоль (ТЭЕ 4) COSY (а) HMQC (б) HMBC (в) ЯМР корреляциясы CDCl_3 ерітіндісінді

Протондардың көміртегі атомдарымен бір байланыс арқылы болатын гетеронуклеарлы өзара әсерлесуі қосылыстағы келесі протон-көміртегі жұптары үшін ^1H - ^{13}C HMQC спектроскопиясы арқылы анықталды: H20,18,21

— C20,18,21 (3.27, 53.53 м.д.), H11,12 — C11,12 (3.60, 63.67 м.д.) және H16 — C16 (3.84, 66.46 м.д.). Ал протондардың көміртегі атомдарымен екі немесе одан да көп байланыс арқылы гетеронуклеарлы өзара әрекеттесуі ^1H - ^{13}C НМВС спектроскопиясының көмегімен белгіленді.

3.2 Экстракцияланған асфальтеннің зерттеу нәтижелері

Қаражанбас мұнайының топтық құрамы SARA (Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes) әдісі бойынша зерттеліп, әсіресе ауыр компоненттер – шайырлар мен асфальтендердің массалық үлесі анықталды. Бұл мақсатта мұнайдан алдымен асфальтендер бөлініп алынды, ол үшін стандартты әдіс бойынша шикі мұнай н-гептанмен өңделіп, алынған тұнба вакуумда кептірілді. Қалған еритін бөліктер – қаныққан, ароматты және шайырлы қосылыстар – силикагельмен толтырылған колонкалық хроматография (RediSep Gold Silica, 40 g, 40–63 μm , 60 Å, АҚШ) әдісімен бөлініп алынып, әрбір фракцияның мөлшері гравиметриялық әдіс арқылы аналитикалық таразыда (Mettler Toledo, АҚШ) өлшенді. Асфальтендердің массалық үлесінің 12,2 % болуы, сондай-ақ шайырлы және ауыр ароматты компоненттердің жоғары мөлшері Қаражанбас мұнайы құрамында жоғары молекулалық қосылыстардың басым екенін дәлелдейді. Зерттеу нәтижелері 3.3-кестеде келтірілген.

Кесте 3.3 – Қаражанбас мұнайының топтық құрамы

Жеке көмірсутектер топтарының мөлшері	Салмақтық үлесі, %
Парафин-нафтенді көмірсутектер	17,2
Жеңіл ароматты қосылыстар	10,2
Орташа молекулалық ароматты көмірсутектер	8,1
Ауыр ароматты және шайырлы компоненттер	28,2
Шайырлар	24,1
Асфальтендер	12,2

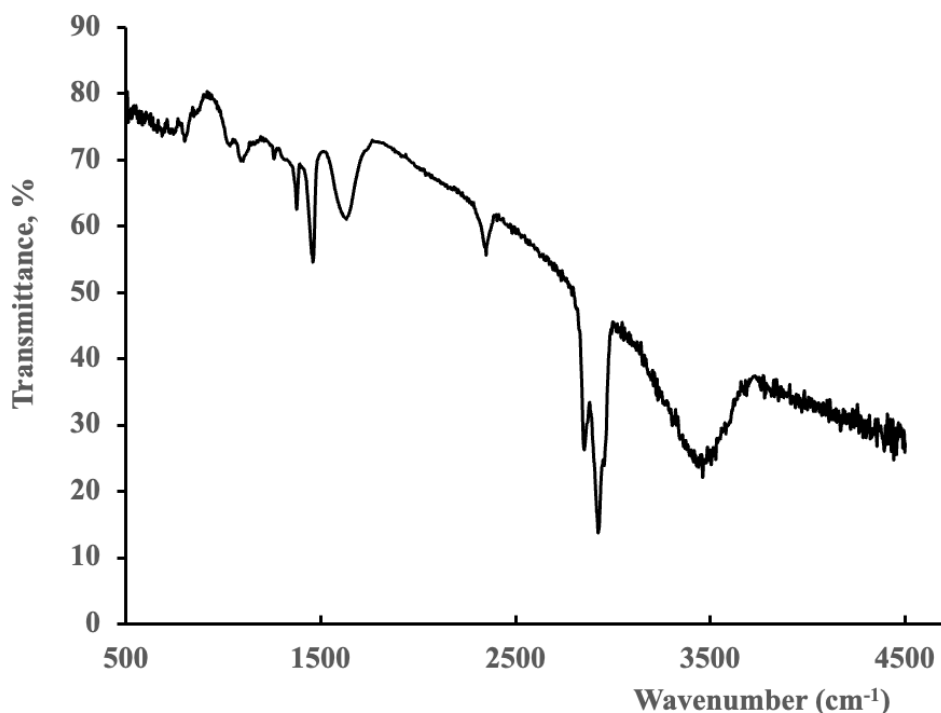
Қаражанбас шикі мұнайынан (Батыс Қазақстан) алынған асфальтендердің функционалдық топтары ИҚ-Фурье спектроскопиясы (Thermo Scientific Nicolet iS10, АҚШ) арқылы анықталды (3.25 суретке сәйкес). Бұл спектрлерді мұқият талдау нәтижесінде асфальтендердің негізгі құрылымдық элементтері ретінде метилен (CH_2) және метил (CH_3) топтарының басым екені анықталды. ИҚ спектрлерінде әртүрлі функционалдық топтарға сәйкес келетін сипаттамалық сіңіру жолағы байқалады. Мысалы, 1380-1370 cm^{-1} аралығындағы белсенділік жолағы метил топтарының (CH_3) C-H байланысына сәйкес келеді. Сонымен қатар, 1470-1460 cm^{-1} аралығындағы сіңіру жолағы метилен топтарының (CH_2) C-H байланысының тән белгілері болып табылады. 1605-1640 cm^{-1} аралығындағы

белсенділік жолағы ароматты көмірсутектердің С-Н байланысына тән, яғни осы диапазонда ароматты құрылымдардың болуы байқалады.

Сонымен қатар, спектрде $870\text{--}750\text{ см}^{-1}$ аралығындағы бірнеше сіңіру жолақтары анықталды, олар моно- және полицикликалық ароматты көмірсутектердің, сондай-ақ олардың әртүрлі алмастырғыштарымен түзілген құрылымдардың С-Н байланыстарының тербелістеріне сәйкес келеді. Бұл белгілер асфальтендердің молекулалық құрамында ароматты топтардың бар екенін растайды.

ИҚ спектріндегі ең айқын және қарқынды сіңіру жолақтары 2849 және 2918 см^{-1} аралығында орналасқан, олар метил және метилен топтарының С-Н байланыстарының созылмалы (валенттік) тербелісіне сәйкес келеді. Сонымен қатар, 3480 см^{-1} аралығындағы сіңіру жолағы фенол топтарының -ОН байланысының валенттік тербелісіне сәйкес болып, бұл функционалдық топтардың да асфальтендердің құрамында маңызды рөл атқаратынын көрсетеді.

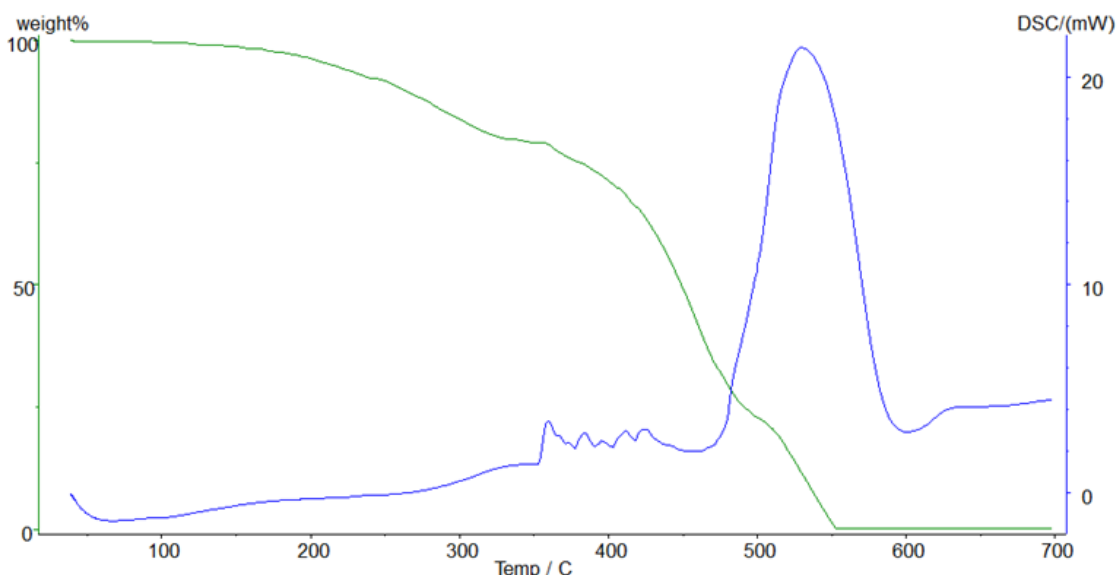
Осылайша, алынған ИҚ спектрлері асфальтендердің молекулалық құрылымында метилен және метил топтарының кеңінен таралғанын, сонымен қатар ароматты көмірсутектер мен фенол топтарының да бар екенін дәлелдейді. Бұл деректер асфальтендердің химиялық қасиеттерін, олардың түзілу және агрегатталу механизмдерін жақсырақ түсінуге мүмкіндік береді.



Сурет 3.25 – Асфальтеннің ИҚ спектрі

Асфальтеннің термиялық тұрақтылығы термогравиметриялық талдау ТГА (Mettler Toledo TGA/DSC 1 STAR System, Швейцария) арқылы анықталды (3.26 суретке сәйкес). ТГА азот ортасында $35\text{--}700\text{ °C}$ температура аралығында,

10 °C/мин қарқындылықпен жүргізілді. ТГА қисығы бойынша 30–450 °C аралығында массаның шамалы төмендеуі байқалады, бұл асфальтен құрамындағы ылғал мен ұшпа компоненттердің булануын көрсетеді. Негізгі термиялық ыдырау 450–550 °C температура аралығында орын алады, бұл кезеңде масса күрт азаяды, ал 600 °C-тан кейін масса өзгермей, тұрақтылыққа жетеді. Бұл асфальтеннің органикалық табиғатын және оның жоғары термиялық тұрақтылығын айғақтайды. Жалпы масса жоғалту шамамен 100 %-ға жуық, яғни бейорганикалық қалдықтар немесе күл мөлшері өте аз. ДСК қисығында шамамен 480–530 °C аралығында айқын эндотермиялық шың байқалады, бұл негізгі термиялық ыдырау процесінің энергия жұтумен жүретінін көрсетеді. Сонымен қатар, 570–600 °C аймағында әлсіз термиялық сигналдар байқалады, бұл қалдық құрылымдардың қайта ұйымдасуымен немесе қалдық реакциялармен байланысты болуы мүмкін. Осы нәтижелерге сүйене отырып, асфальтеннің жоғары термиялық тұрақтылыққа ие екені және оның құрылымында ароматты, полиароматты жүйелердің басым екені анықталды.



Сурет 3.26 – Асфальтеннің ТГА нәтижесі

Асфальтендердің элементтік құрамын анықтау мақсатында элементтік анализатор (Elementar Vario EL III, Германия) пайдаланылды. Элементтік құрам арқылы асфальтендердің ароматтылығы мен полярлығы бағаланып, олардың құрылымдық ерекшеліктері туралы маңызды мәліметтер алынды. Бұл өз кезегінде ТЭЕ-нің асфальтендермен әрекеттесу қабілетін түсінуге және олардың ингибиторлық әсерін ғылыми тұрғыдан негіздеуге мүмкіндік берді. Зерттеу нәтижесінде алынған Н/С және О/С қатынастары асфальтендердің полярлы ТЭЕ-мен әрекеттесу тиімділігін болжауға ықпал етті.

3.4-кестеде келтірілген мәліметтерге сәйкес, асфальтендердің сутегі мен көміртегі атомдарының молярлық қатынасы (Н/С) шамамен 1-ге жуық мәнге

ие екені анықталды. Бұл көрсеткіш асфальтендердің құрамында жоғары дәрежеде ароматты құрылымдардың болуын дәлелдейді. Ароматты көмірсутектердің көп болуы асфальтендердің химиялық тұрақтылығы мен физика-химиялық қасиеттеріне тікелей ықпал етеді, соның ішінде олардың полимерлену және агрегатталу қабілеті артады. Бұл қасиеттер, өз кезегінде, асфальтендердің тұндыру, бөліну және мұнай өңдеу процестеріндегі мінез-құлқына әсер етеді.

Кесте 3.4 – Экстракцияланған асфальтеннің элементтік химиялық құрамы

Элементтердің мөлшері	Салмақтық үлесі, %
Көміртек	82
Сутек	8
Күкірт	7,2
Азот	1,5
Оттек	1,2

Сонымен қатар, элементтік талдау нәтижелері асфальтендердің құрамында күкірттің (S) басқа мұнай фракцияларымен салыстырғанда айтарлықтай жоғары мөлшерде болатынын көрсетті. Күкірттің бұл мөлшері оның органикалық қосылыстардағы түзілу ерекшеліктерін, сондай-ақ оның мұнай өнімдерін өңдеу кезіндегі экологиялық және техникалық аспектілерін түсінуге мүмкіндік береді. Күкірт қосылыстарының жоғары концентрациясы мұнайды тазарту және шикізатты қосымша өңдеу кезінде арнайы технологиялардың қолданылуын талап етеді, себебі олар коррозияны күшейтіп, қоршаған ортаға зиян келтіруі мүмкін.

3.3 ТЭЕ мен асфальтендердің әрекеттесу механизмі

Асфальтендердің холин хлориді негізіндегі терең эвтектикалық еріткіштермен ХХл:Гл [1:2], ХХл:ЭГ [1:2] сутектік байланыс арқылы әрекеттесу механизмінің молекулалық негіздемесі

Асфальтендер – құрамында жоғары конденсацияланған ароматикалық ядролар және әртүрлі полярлы функционалдық топтар (мысалы, гидроксил, карбоксил, кетон, сульфоксид) бар, гетероатомды жоғары молекулалық қосылыстар. Асфальтендердің ерімейтіндігі мен коллоидтық тұрақсыздығы оларды тиімді бөлу мен өңдеу үшін жаңа әдістер іздеуге себеп болуда. Осы тұрғыдан ТЭЕ, атап айтқанда холин хлориді: глицерин [1:2] (ХХл:Гл) және холин хлориді:этиленгликоль [1:2] (ХХл:ЭГ) жүйелері перспективалы шешім ретінде қарастырылады.

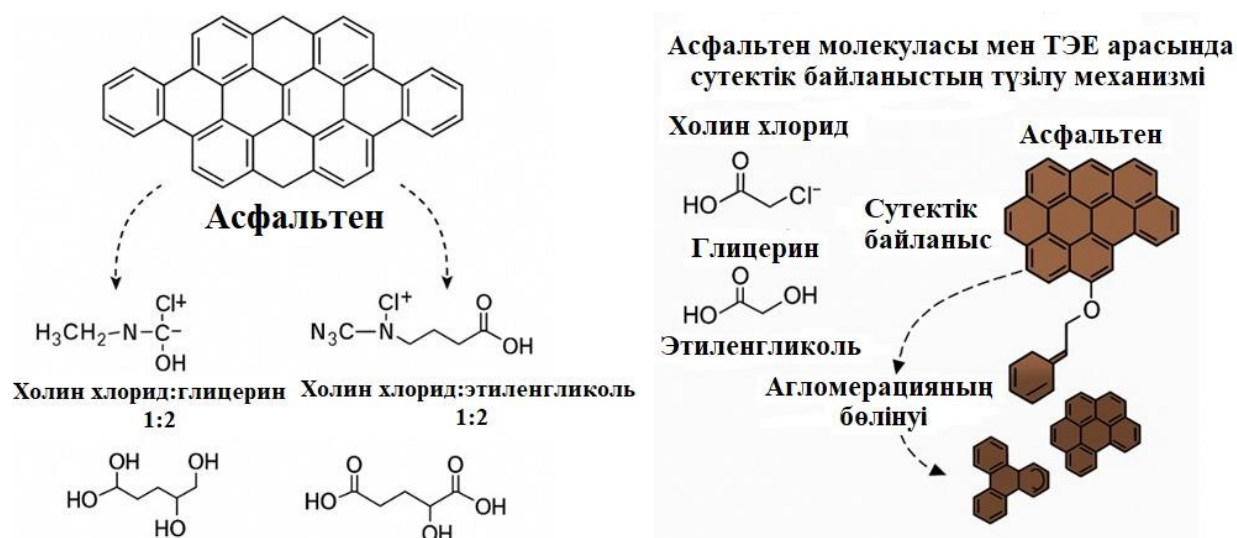
Бұл ТЭЕ жүйелерінің асфальтен молекулаларымен әрекеттесуінің негізгі механизмі сутектік байланыстар түзілуі арқылы жүреді. ТЭЕ құрамындағы холин хлориді – катионды компонент болып табылып, оның $[N(CH_3)_3CH_2CH_2OH]^+$ фрагменті сутек акцепторы қызметін атқара алады. Ал

глицерин мен этиленгликоль молекулалары – бірнеше гидроксил топтарына ие болғандықтан, сутек доноры рөлін атқарады.

Асфальтен молекулаларында орналасқан карбонил (C=O), гидроксил (–OH) және басқа да электронды тығыз топтар ТЭЕ-дегі –ОН топтарымен дәл бағытталған сутек байланыстарын түзе алады. Бұл өзара әрекеттесу полярлы ортаны тұрақтандырып, асфальтен молекулаларының агрегациясын тежейді және оларды ТЭЕ ішінде диспергирленген күйде ұстап тұрады (3.27 суретке сәйкес).

Механизмнің негізгі кезеңдері:

- 1.Эвтектикалық қоспа түзілуі: Холин хлориді және Глицерин мен Этиленгликоль арасында сутек байланысы түзіледі, нәтижесінде төмен балқу температуралы тұрақты ТЭЕ жүйесі қалыптасады.
- 2.Асфальтенмен әрекеттесу: ТЭЕ құрамындағы гидроксил топтары асфальтендердің полярлы функционалды топтарымен сутек байланыстарын түзеді.
- 3.Агрегаттардың дисперсиясы: Сутек байланыстары асфальтен молекулалары арасындағы π – π стекинг пен Ван-Дер-Ваальс тартылысты әлсіретеді, нәтижесінде агрегаттар ыдырап, молекулалар жеке түрде ТЭЕ ортасына енеді.
- 4.Тұрақтану: Иондық ортада асфальтен молекулалары термодинамикалық тұрғыда тұрақты күйге көшіп, ерітілген күйде сақталады.

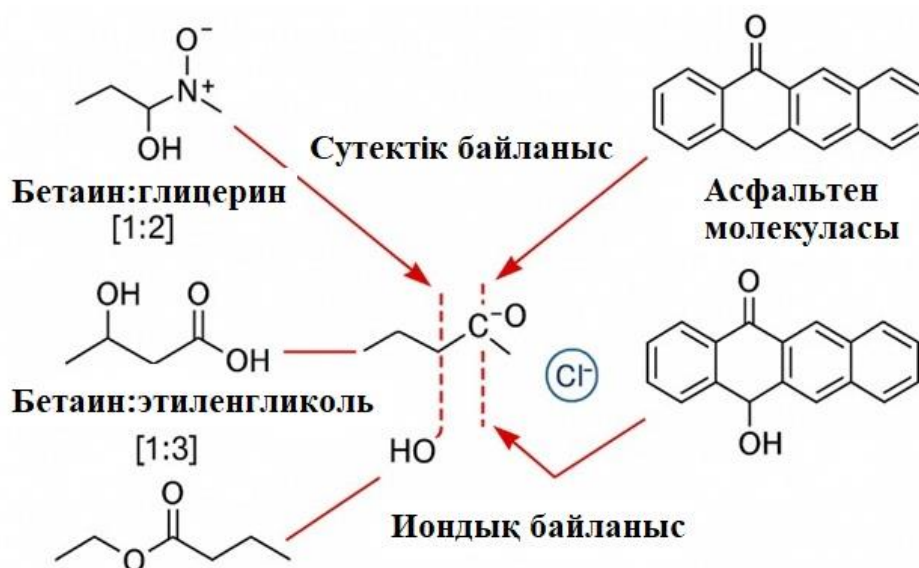


Сурет 3.27 – Холин хлорид:Глицерин, Холин хлорид:Этиленгликоль ТЭЕ-нің асфальтен молекулаларымен әрекеттесу механизмі

Осы зерттеу шеңберінде Бетаин:Глицерин [1:2] (Бет:Гл) және Бетаин:Этиленгликоль [1:3] (Бет:ЭГ) қоспалары негізінде дайындалған ТЭЕ-лердің асфальтен молекулаларымен әрекеттесу механизмі қарастырылды. Бұл ТЭЕ құрамдары сутек доноры (глицерин және этиленгликоль) және сутек акцепторы (бетаин) молекулаларынан тұрады, және олар молекулааралық сутек байланыстарын түзуге қабілетті.

Механизмнің негізгі кезеңдері:

- 1.Эвтектикалық кешен түзілуі: Бетаин және Глицерин мен Этиленгликоль арасында бірнеше сутек байланыстары түзіледі, нәтижесінде термодинамикалық тұрақты сұйықтық қалыптасады.
- 2.Асфальтенмен әрекеттесу: ТЭЕ құрамындағы –ОН және =О топтары асфальтендердің полярлы учаскелерімен бағытталған сутек байланыстарын түзеді.
- 3.Агрегаттардың дезагрегациясы: Бұл байланыстар асфальтендердің өзара тартылысын әлсіретіп, олардың коллоидтық тұрақтылығын арттырады.
- 4.Тұрақты дисперсия түзілуі: Сутек байланыстары арқылы асфальтен молекулалары ТЭЕ фазасына еніп, тұрақты түрде еріген күйде қалады.



Сурет 3.28 – Бетаин:Глицерин[1:2], Бетаин:Этиленгликоль [1:3] ТЭЕ-нің асфальтен молекулаларымен әрекеттесу механизмі

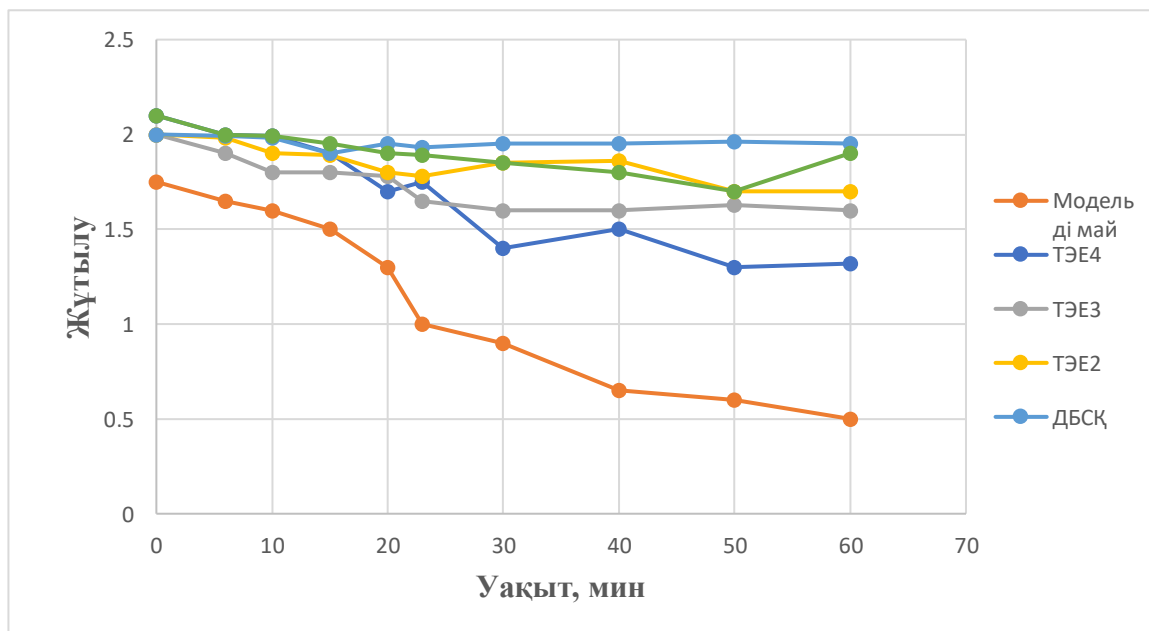
Асфальтен молекулаларында орналасқан полярлы топтар (мысалы, –ОН, =О) бетаин мен диолдардың гидроксил топтарымен нақты бағытталған сутек байланыстарын түзе алады. Бұл сутек байланыстары молекулалық деңгейде асфальтендердің π – π стек тәрізді өзара тартылысын әлсіретіп, агрегатталған құрылымдарды ыдыратады және оларды ТЭЕ ортасында диспергирлеуге жағдай жасайды (3.28 суретке сәйкес).

3.4 Асфальтендердің тұнбалу кинетикасы

Асфальтеннің тұнбалу кинетикасын зерттеу үшін үлгілерге 70 % массалық н-гептан қосу арқылы дайындалды. Бұл үлгілерде 1 % массалық ДБСҚ және ТЭЕ1-4 қосылып, ингибитор мен асфальтен 2:1 қатынасы жағдайында 5 үлгі дайындалды. 70 массалық % н-гептан — модельді маймен 2.33 қатынасқа тең және бұл тұнба түзілуінің міндетті түрде орын алуын қамтамасыз ету үшін таңдалды.

Барлық өлшеулер 60 минут ішінде жүргізілді және нәтиженің қайталанғыштығын тексеру үшін екі рет қайталанды. Орташа ауытқу 1%-дан аспады. 3.27-суретте ингибиторлар қатысындағы модельдік майдағы асфальтендердің тұнбаға түсу кинетикасы көрсетілген.

Холин хлориді негізіндегі ТЭЕ1,2 және бетаин негізіндегі ТЭЕ3,4 ерітінділері үшін алынған тұнба түсу кинетикасы нәтижелері ДБСҚ ерітіндісімен салыстырылды, бұл қосылыстардың ішінде ТЭЕ1,2 тиімді екенін көрсетілді. 60 минуттық тәжірибе нәтижесінде алынған оптикалық тығыздық мәндері негізінде ТЭЕ1, ТЭЕ2 және ДБСҚ қосылған үлгілерде асфальтен бөлшектерінің ерітіндіде ұзақ тұрақты сақталатыны анықталды. Атап айтқанда, 60 минут соңында ТЭЕ1 және ДБСҚ қосылған үлгілердің оптикалық тығыздығы сәйкесінше 1,9 және 1,95 бірлікке тең болды, бұл ингибиторсыз модельді май үлгісіндегі мәннен (0,5) едәуір жоғары. Мұндай нәтижелер ТЭЕ1 және ТЭЕ2 құрамындағы полярлы функционалдық топтардың асфальтен молекулаларымен сутектік байланыс түзу қабілетіне ие екенін [45] және олардың агрегацияға қарсы тұрақтылығын арттыратынын көрсетеді. ДБСҚ-ның жоғары тиімділігі оның құрылымындағы ұзын алкил тізбегі мен сульфон тобының әсерінен асфальтен бөлшектерінің бетінде тұрақты қорғаныс қабығы түзуіне байланысты [46]. Ал, ТЭЕ3 және ТЭЕ4 қосылған үлгілерде оптикалық тығыздықтың едәуір төмендеуі (тиісінше 1,6 және 1,32) бұл ТЭЕ нұсқаларының салыстырмалы түрде орташа ингибиторлық қасиеттерге ие екенін байқатты.



Сурет 3.29 – Модельдік майдағы асфальтендердің тұнуының кинетикасы

ТЭЕ1-4 -терді ДБСҚ-мен салыстырғанда, дәстүрлі ингибитор асфальтеннің тұндыруын бастауын сәл тежеуде тиімдірек екені анықталды. Дегенмен, кинетикалық тұрғыдан алғанда ТЭЕ1 және ТЭЕ2 жоғары нәтижелер көрсетті. ДБСҚ соңғы уақытта көптеген зерттеулерде қолданылып, күшті асфальтен

тұндыру ингибиторы ретінде танылған [47–48]. ДБСҚ ингибициясының механизмі асфальтен бөлшектерінің айналасында қорғаныш қабатын құру болып табылады, бұл қабат бар агрегаттарды бұзып, асфальтендердің әрі қарай бірігуін болдырмайды [49]. Жүргізілген зерттеу нәтижелері ТЭЕ1, ТЭЕ2 және дәстүрлі ингибитор ДБСҚ-ның асфальтен тұнбалануын тежеу тұрғысынан жоғары тиімділігін көрсетті.

3.5 Асфальтендердің тұнбалануының басталуын анықтау

Асфальтеннің агломерациялануы мен тұнбаға түсуінің басталу нүктесі ультракүлгін – УК - көрінетін спектрофотометрия көмегімен бағаланды. Бұл құрал модельді майға н-гептанның әртүрлі мөлшерін қосқаннан кейін пайда болған тұнбаның оптикалық тығыздығын өлшеуге мүмкіндік берді. Талдау ТЭЕ ингибиторлары қолданылған және қолданылмаған үлгілерде жүргізілді.

Үлгілерге н-гептанмен титрлеу жүргізілген сайын, жүйе сұйылатыны себепті жұтылу интенсивтілігі (абсорбция) төмендейді, ал тұнба түсу басталған кезде бұл өзгеріс айқын көрінеді.

Техникалық тұрғыдан алғанда, тұнба түсу сұйылту әсеріне қарағанда бөлшектердің агрегациясы басым болған кезде басталады. 3.30-суретте н-гептанмен титрленген үлгілердің жұтылу интенсивтілігінің өзгеріс тенденциясы көрсетілген. Графикте тік осьте — жұтылу мәні, ал көлденең осьте — н-гептан/толуол қатынасы ингибиторлардың төрт үлгісі: ТЭЕ 1 (ХХл:Гл), ТЭЕ 2 (ХХл:ЭГ), ТЭЕ 3 (Бет:Гл), ТЭЕ 4 (Бет:ЭГ), және өндірістік ингибитор ДБСҚ қосылған және қосылмаған кезде бейнеленген жағдайларымен салыстырылды. Екі топта да ұқсас тренд байқалады: н-гептан қосылған сайын жұтылу төмендейді.

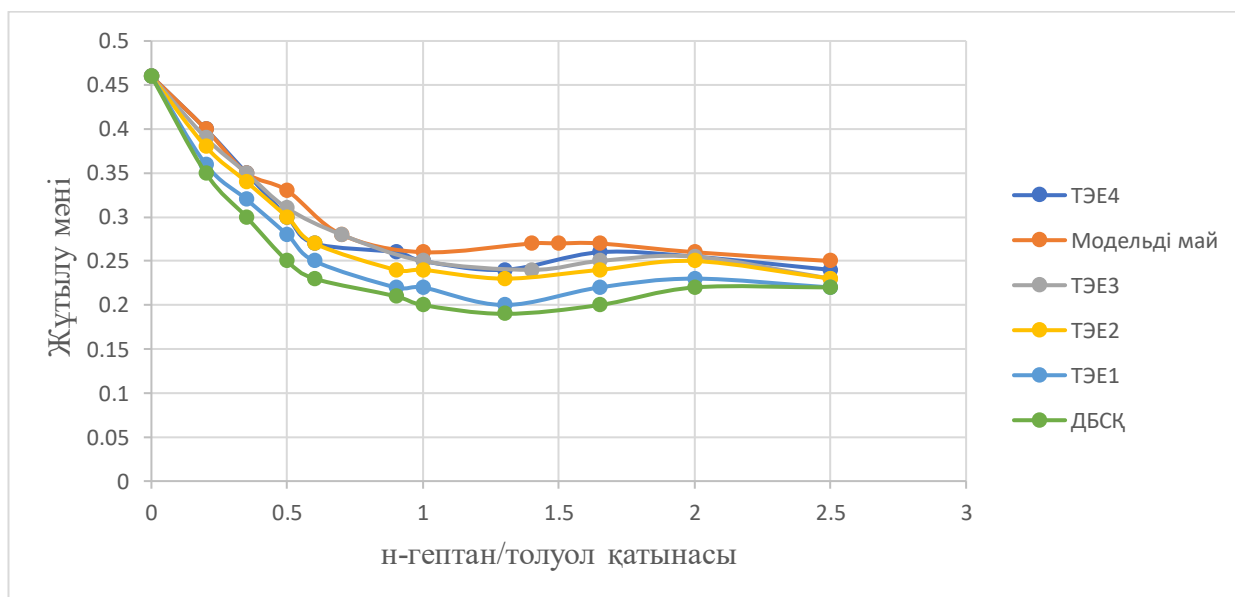
Негізінен, тиімді ингибитор асфальтендердің функционалдық топтарымен байланысу немесе оларды еріту/ыдырату арқылы әрекет етеді. Бұл механизмдердің кез келгені іске асуы үшін модельдік мұнай құрамында ингибитор мөлшері жеткілікті болуы қажет. Осыған байланысты ТЭЕ 1-4 және ДБСҚ үлгілерінің ингибирлеу тиімділігі 0.25, 0.5, 1 және 2 салмақтық % концентрацияларында асфальтендердің тұнбалану басталу нүктесі мен кинетикасына қатысты зерттелді.

Бастапқыда (н-гептан қосылмай тұрып) барлық топтың жұтылу мәні 0.45-тен сәл жоғары болды. Сұйылту әсерінің нәтижесінде н-гептан қосылған кезде жұтылу едәуір төмендеді. ДБСҚ қосылған қоспада – 0,19 ТЭЕ қосылған үлгілерде жұтылу мәні 1.2 қатынасында ТЭЕ1 үшін 0,2-ге, ТЭЕ2 үшін 0,23, ТЭЕ3 үшін 0,24, ал ТЭЕ4 үшін 0,25 шамасына дейін төмендеді, ал ингибиторсыз топта бұл көрсеткіш 1.0 қатынасында шамамен 0.26 болды.

Н-гептанды ары қарай қоса бергенде, тұнба түсу басталып, өскен асфальтен бөлшектері сұйылту әсерін басып озды. Жұтылу мәні сәл көтеріліп, ДБСҚ – 0,2, ТЭЕ1 бар топта 0,22, ТЭЕ2 – 0,24, ТЭЕ3 – 0,25, ТЭЕ4 — 0,26 ға 1.6 қатынаста жетсе, ал ингибиторсыз топта 1,4 қатынаста 0.28 максимумға жетті.

Тұнба түсу басталу нүктесі — бұл жұтылудың төмендеу трендінен ауытқып, қайта жоғарылай бастаған нүкте болып саналады, яғни бөлшектердің агрегациясы сұйылту әсерінен басым түскен сәт. Бұдан кейін н-гептан мөлшері артқан сайын жүйе одан әрі сұйылтылып, жұтылу мәні қайтадан күрт төмендей бастады.

Ингибиторсыз үлгілер үшін тұнба түсу 1.0 қатынасында, ал ТЭЕ бар үлгілерде — 1.2 қатынасында байқалды. Бұл — ингибиторлық әсерді бейтараптандыру үшін көбірек тұнба түсіргіш қажет екенін, яғни ТЭЕ-нің агрегацияны тежейтін оң әсерін дәлелдейді.



Сурет 3.30 – Асфальтеннің тұнба түзілуінің бастапқы кезеңіндегі УК - спектрометрия нәтижесіне негізделген интенсивтілік қисығы (модельдік май мен н-гептан қоспасының ингибиторсыз және ингибиторлы қатынасы).

УК спектроскопия нәтижелері асфальтендердің концентрациясын және олардың еріткіш құрамындағы күйін сапалық және сандық тұрғыдан бағалауға мүмкіндік береді. Зерттеу барысында алынған УК спектрлеріндегі абсорбция деңгейінің төмендеуі асфальтен молекулаларының еріткіште ерітілуінің артуын, яғни тұнба түзілу үрдісінің тежеуін көрсетеді. ДБСК, ТЭЕ-1 және ТЭЕ-2 еріткіштерінде абсорбцияның айтарлықтай төмендеуі байқалды, бұл ингибиторлардың асфальтен бөлшектерінің молекулярлық агрегаттарын тиімді ыдырататынын және олардың ерігіштігін арттыратынын дәлелдейді.

Молекулалық деңгейде ТЭЕ-1 мен ТЭЕ-2 құрамындағы холин хлоридтің катионды және гидроксил топтары асфальтендердің ароматты және полярлы учаскелерімен сутекті және электростатикалық байланыстар арқылы өзара әрекеттеседі. Глицерин мен этиленгликоль еріткіштері молекулалардың беткі энергиясын төмендетіп, асфальтен бөлшектерінің арасындағы гидрофобты байланыстарды әлсіретеді. Бұл асфальтендердің коллоидтық тұрақтылығын арттыра отырып, олардың тұнбаға айналуын тежейді.

Ал ТЭЕ-3 (Бет:Гл) және ТЭЕ-4 (Бет:ЭГ) еріткіштерінің экстракция тиімділігі орташа деңгейде болды, бұл олардың молекулалық құрылымындағы бетаиннің төменгі электростатикалық белсенділігі мен гидрофильділік қасиеттерінің әсерінен асфальтен молекулаларымен әлсізірек байланыс жасауымен түсіндіріледі.

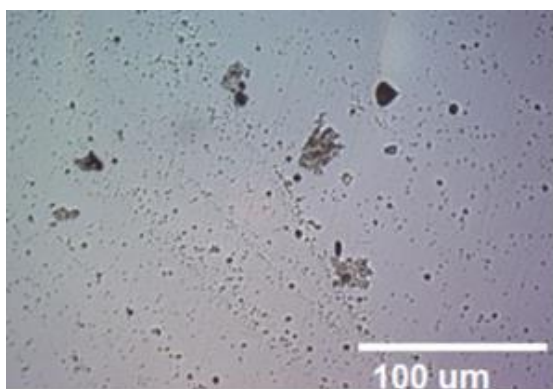
ТЭЕ1 және ТЭЕ2 ингибиторы тұндыру басталуын шамамен 60% салмақтық н-гептан қосылу арқылы, химиялық қосылмаған үлгі мен басқа ТЭЕ үлгілерімен салыстырғанда, сәтті кешіктірді. Әрбір өлшеу үш рет қайталанып, орташа ауытқу 1%-дан төмен болды.

3.6 Асфальтен тұнбасының микроқұрылымын зерттеу

Микроскопиялық әдіс бізге асфальтендердің тұнбалану үрдісін визуалды түрде бақылауға және фотосуреттер арқылы құжаттауға мүмкіндік береді. Бұл зерттеуде оптикалық микроскоп қолданылып, модельдік май жүйесіндегі асфальтен бөлшектерінің морфологиясын, мөлшерін және таралу сипатын зерттеуге мүмкіндік берді. Зерттеу барысында ингибитор қосылмаған, дәстүрлі ингибитор – ДБСК қосылған және 4 түрлі ТЭЕ қосылған үлгілер салыстырмалы түрде қарастырылды.

Микроскопиялық әдіс зерттеліп отырған жүйенің морфологиялық ерекшеліктерін нақты бейнелеуге және асфальтен бөлшектерінің агрегация процесін визуалды түрде бақылауға мүмкіндік береді (3.31 суретке сәйкес). Барлық 6 үлгіге бірдей мөлшерде 0,5-2,5 қатынастарында н-гептан тұндырушы агент ретінде қосылды. 0 және 0.5 қатынастарында ешқандай тұнба байқалмады. Н-гептан мөлшері артқан сайын, жүйенің жалпы полярлығы төмендеп, асфальтен бөлшектері агломерацияға ұшырай бастайды, яғни бір-біріне тартылып, тұнба түзуге бейім болады. Н-гептанның мөлшері 1 қатынасқа жеткенде Ингибиторсыз модельдік майда (сурет 3.31 а сәйкес) асфальтеннің тұнбалана бастау нүктесі анық көріне бастады. ТЭЕ3 пен ТЭЕ4 – терде (сурет 3.31 г, д сәйкес) сәйкесінше 1,0 және 1,5 қатынастарында, тұнба бөлшектерінің өсуі жалғасты. Ал додецилбензосульфид қышқылы және ТЭЕ 1,2 қосылған үлгілерде н-гептанның 2,5 қатынасында ғана асфальтеннің бөлшектері көзге көріне бастады. Ал ингибиторсыз модельдік майда н-гептанның 2,5 қатынасында асфальтен тұнбасы көзге көрінетін ең ірі мөлшеріне жетті.

Алынған микроскопиялық бейнелерге сүйене отырып, ТЭЕ асфальтен бөлшектерінің өлшеміне және таралуына айтарлықтай әсер ететіні анықталды. Атап айтқанда, ТЭЕ қосылған жүйелерде асфальтен бөлшектерінің дисперсиясы жоғарылап, олардың агломерациясы едәуір төмендеген. Бұл құбылыс ТЭЕ құрамындағы компоненттердің сутектік байланыстар түзу арқылы асфальтен молекулаларымен өзара әрекеттесетінін, нәтижесінде бөлшектер арасындағы тартылыс күштері әлсіреп, тұрақты дисперстік жүйе түзілетінін көрсетеді.



А) Модельдік май (ингибиторсыз)



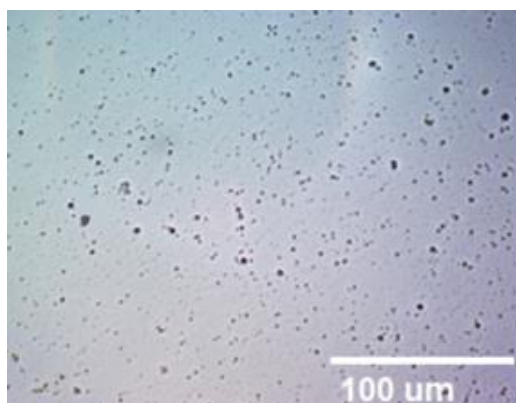
Ә) Модельдік май+ДБСҚ



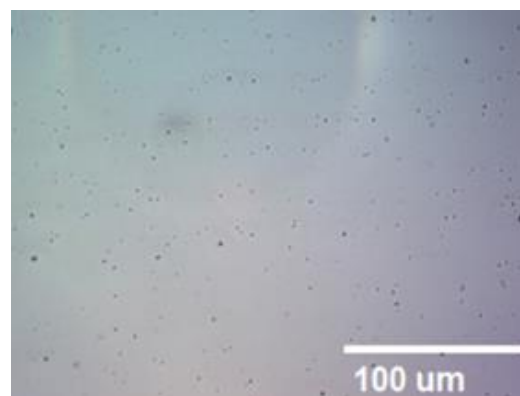
Б) Модельдік май+ТЭЕ1



В) Модельдік май+ТЭЕ2



Г) Модельдік май+ТЭЕ3



Д) Модельдік май+ТЭЕ4

Сурет 3.31 – Модельді майдағы асфальтеннің тұнуының ингибиторсыз және ингибитормен микроскопиялық бейнелері

Жүйелерді салыстырмалы түрде талдай отырып, бетаин негізіндегі ТЭЕ3,4 асфальтендердің тұнбалануын белгілі бір дәрежеде тежегенімен, ең тиімді нәтиже дәстүрлі ингибитор ДБСҚ және ТЭЕ1,2 қосылған үлгілерден байқауға болады. Бұл еріткіштер асфальтен бөлшектерін тиімді түрде диспергирлеп, олардың агрегациясын едәуір тежеген. Демек, холин хлориді негізіндегі терең

эвтектикалық еріткіштердің модельді май жүйесінде асфальтендердің тұнбалануын ингибирлеуде ең жоғары тиімділік көрсеткені анық.

3.7 Асфальтендердің тұнуын ингибирлеу бойынша ТЭЕ қолдану арқылы жүргізілген тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақ

Ауыр мұнайда асфальтендердің тұнуын ингибирлеу мақсатында ТЭЕ қолдану арқылы жүргізілген тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақтар «KPI Inc.» ЖШС-нің «Орталық зауыттық зертхана» сынақ орталығы базасында жүзеге асырылды. Сынақтар өндірістік жағдайларға барынша жақын ортада өткізілді. Нәтижелер бойынша ТЭЕ қосылған үлгілерде асфальтендердің концентрациясы мен тұнба түзілуі айтарлықтай төмендегені анықталды. Атап айтқанда, ТЭЕ-1 және ТЭЕ-2 үлгілері (холин хлориді негізіндегі) ең жоғары ингибиторлық тиімділікті көрсетіп, мұнайдағы тұнба мөлшерін азайтып қана қоймай, тұтқырлықтың да төмендеуіне ықпал етті (Кесте 3.5).

Кесте 3.5 – Ауыр мұнайдың құрамындағы асфальтен бөлшектерінің тұнбаға түсу көрсеткіші

Үлгі	Уақыт (сағ.)	Асфальтендер (г/л)	Тұтқырлық (мПа*с)	Тұнбалар
Ингибиторсыз	168	1.20	68	Айқын тұнбалар
Додецилбензосульфон қышқылы	168	0.21	51	Анықталмады
ТЭЕ 1	168	0.23	53	Анықталмады
ТЭЕ 2	168	0.25	55	Өте аз мөлшерде
ТЭЕ 3	168	0.32	57	Аз мөлшерде
ТЭЕ 4	168	0.35	59	Аз мөлшерде

Бұл жағдай дәстүрлі ингибитор – додецилбензосульфон қышқылының әсеріне сәйкес нәтижелер көрсетті. Ал ТЭЕ-3 және ТЭЕ-4 үлгілерінде ингибиторлық әсер төмендеу болғанымен, олар да асфальтендердің агрегациясын баяулататыны дәлелденді. Жүргізілген тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақтар алынған ТЭЕ-нің мұнай жүйесін тұрақтандыруда және асфальтен тұнбаларын ингибирлеуде тиімді құрал бола алатынын көрсетті, бұл олардың өндірістік қолданысқа енгізілуінің практикалық маңыздылығын айқындайды.

ҚОРЫТЫНДЫ

1 Бұл диссертациялық жұмыста төрт жаңа ТЭЕ синтезделді. Алынған ТЭЕ үлгілері біртекті, тұтқырлығы жоғары, термиялық тұрақты сұйықтықтар болып шықты. Олардың рН, тұтқырлық, тығыздық және термиялық қасиеттері анықталды. Бұл қасиеттер олардың ары қарай мұнай құрамындағы ауыр компоненттерге әсер ету әлеуетін айқындады.

2 Синтезделген ТЭЕ құрылымы мен тазалығы ^1H және ^{13}C ЯМР, ИҚ-Фурье спектроскопиясы арқылы дәлелденді және қажетті компоненттердің өзара әрекеттесіп, нақты асфальтендердің агломерациясын тежеп, байланыс түзуге қажетті сутектік байланыстардың түзілгендігі анықталды.

3 Қаражанбас кен орнының ауыр мұнайынан асфальтендер экстракцияланып, құрылымы, термиялық тұрақтылығы, элементтік құрамы зерттелді. Нәтижелерге сәйкес, асфальтендер 30–450 °C аралығында термиялық тұрақты екендігі, C / H қатынасы шамамен 1-ге жуық мәнге ие екені, ал бұл асфальтендердің құрамында жоғары дәрежеде ароматты құрылымдардың бар екендігін және ол химиялық тұрақтылығын арттыратындығы дәлелденді.

4 Бөлінген асфальтендер негізінде 0,1% масс. асфальтенді толуолға қосу арқылы модельдік мұнай жүйесі дайындалды.

5 Алғаш рет ТЭЕ Қазақстан мұнайының асфальтендерінің тұнуын тежейтін ингибитор ретінде қолданылып, әсері бағаланды. УК–көрінетін спектрометрия нәтижелері бойынша, ингибиторсыз үлгілерде ең төмен жұтылу мәні н-гептан/толуол қатынасы 1-де, ал ТЭЕ бар үлгілерде — 1.2 қатынаста тіркелді. Бұл ТЭЕ қосылған жағдайда тұнба түзілуі үшін көбірек тұнба түсіргіш қажет екенін және оның асфальтеннің тұнбалануына қарсы тұрақтылығын арттыратынын көрсетеді. Ал микроскопиялық әдіс нәтижесі бойынша ингибиторсыз модельдік майда н-гептанның 1 қатынасында тұнба бөлшектері көрініп бастаса, бетаин негізіндегі ТЭЕ3,4-терде 1,5 қатынаста бөлшектер байқалса, ТЭЕ1,2 қосылған үлгіде басқа үлгілермен салыстырғанда тұндырушы агенттің (н-гептанның) 2,5 қатынасында ғана тұнба түзіліп басталатындығы дәлелденді. Нәтижелерге сәйкес ТЭЕ 1,2 өте жақсы нәтижелер көрсететіндігі анықталды.

ҚОСЫМША А



УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер

ТОО «KPI Inc.»

Досжанов А.С.

2025 г.

АКТ

о проведении опытно-промышленных испытаний по ингибированию осаждения асфальтенов в тяжелой нефти с использованием глубоких эвтектических растворителей (ГЭР)

Мы, нижеподписавшиеся – PhD докторант кафедры «Химическая и биохимическая инженерия» Казахского национального исследовательского технического университета имени К. И. Сатпаева Рыспаева Салимат Букенкызы и представитель ТОО «KPI Inc.» главный инженер Досжанов Абзал Серикович, составили настоящий акт по результатам опытно-промышленных испытаний, проведенных в период с 07.07.2025 по 17.07.2025 года с целью ингибирования осаждения асфальтенов в тяжелой нефти с использованием ГЭР.

Испытания проводились в условиях, максимально приближенных к производственным, в лаборатории ТОО «KPI Inc.».

По результатам опытно-промышленных испытаний было установлено следующее:

Образец	Время (ч)	Асфальтены (г/л)	Вязкость (мПа·с)	Осадки
Без ингибитора	168	1.20	68	Явные осадки
Додecilбензолсульфоновая кислота	168	0.21	51	Не обнаружено
ГЭР 1	168	0.23	53	Не обнаружено
ГЭР 2	168	0.25	55	В очень малом количестве
ГЭР 3	168	0.32	57	В малом количестве
ГЭР 4	168	0.35	59	В малом количестве

Установлено, что ГЭР являются эффективными ингибиторами осаждения асфальтенов. Особенно высокая эффективность показана составами ГЭР-1 и ГЭР-2 (хлорид холина:глицерин, этиленгликоль), которые максимально снизили количество осадка и вязкость нефти.

Полученные результаты имеют практическое значение и могут быть использованы в процессах стабилизации нефти и ингибирования асфальтеновых осадков.

PhD докторант
кафедры «Химическая и биохимическая инженерия»
КазНТУ им. К.И. Сатпаева

Рыспаева С.Б.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 S. I. Andersen and J. G. Speight, Petroleum resins: Separation, character, and role in petroleum, *Petroleum Science and Technology*, 2001, 19(1–2), 1–34.
- 2 A. Demirbas, H. Alidrisi and M. A. Balubaid, *Petroleum Science and Technology*, 2015, 33, 93–101.
- 3 Л. В. Иванова, Е. А. Буров и В. Н. Кошелев, Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения, *Нефтегазовое дело*, 2011, 1, 268–284.
- 4 X. Yang and P. Kilpatrick, Asphaltene and waxes do not interact synergistically and precipitate in solid organic deposit, *Energy & Fuels*, 2005, 19(4), 1360–1375.
- 5 O. C. Mullins, N. B. Joshi, A. Jamaluddin, J. Creek and J. McFadden, *Energy & Fuels* 2001, 15, 979–986.
- 6 M. Tavakkoli et al., Indirect method: a novel technique for experimental determination of asphaltene precipitation, *Energy & Fuels*, 2015, 29(5), 2890–2900.
- 7 D. M. Jewell, E. W. Albaugh, B. E. Davis and R. G. Ruberto, Integration of chromatographic and spectroscopic techniques for the characterization of residual oils, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1974, 13(3), 278–282.
- 8 J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Coal*, Third Edition, Taylor & Francis, 2012.
- 9 M. Ismail et al., Effect of Chemical Inhibitors on Asphaltene Precipitation and Morphology Using Ultra-Small-Angle X-ray Scattering, *Energy & Fuels*, 2018, 33(5), 3681–3693.
- 10 Ю. М. Ганеева, Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем, *Успехи химии*, 2011, 80(10), 1034–1050.
- 11 J. Speight, Petroleum Asphaltenes-Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum, *Oil Gas Sci. Technol.*, 2004, 59(5), 467–477.
- 12 Y. Sun, G. Xie, L. Ying, K. Liu, K. Guo, A. Cao, D. Miao, H. Yang and F. Ruan, A facile, sustainable and effective fabrication of environmentally safe, durable multifunctional superhydrophobic fabric with self-cleaning and oil-water separation properties, *Separation and Purification Technology*, 2025, 360(3), 131068.
- 13 Ю. П. Гуров, Моделирование процессов кристаллизации и структурообразования в системах твердых углеводородов нефти в присутствии депрессорных присадок и полиолефинов: диссертация кандидата технических наук, Тюмень, 2003, 146.
- 14 A. Groysman, *Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels: Identification, Monitoring and Solutions*, Springer Netherlands, 2014.
- 15 T. A. Al-Sahhaf, M. A. Fahim and A. S. Elkilani, Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants, *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 194–197, 1045–1057.

- 12 S. I. Andersen and J. G. Speight, Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1999, 22(1–3), 53–66.
- 13 L. Goual et al., Asphaltene aggregation and impact of alkylphenols, *Langmuir*, 2014, 30(19), 5394–5403.
- 14 S. Ashoori et al., The relationship between SARA fractions and crude oil stability, *Egyptian Journal of Petroleum*, 2017, 26(1), 209–213.
- 15 C. R. E. Mansur, A. R. S. Guimarães, G. González and E. F. Lucas, Determination of the onset of asphaltene precipitation by visible ultraviolet spectrometry and spectrofluorimetry, *Analytical Letters*, 2009, 42(16), 2648–2664.
- 16 L. M. Arciniegas and T. Babadagli, Asphaltene precipitation, flocculation and deposition during solvent injection at elevated temperatures for heavy oil recovery, *Fuel*, 2014, 124, 202–211.
- 17 K. Oh, A. R. Terry and M. D. Deo, Asphaltene aggregation in organic solvents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 271, 212–219.
- 18 O. C. Mullins and E. Y. Sheu, *Structures and dynamics of asphaltenes*, Springer Science & Business Media, 2013.
- 19 J. Murgich, J. Rodrigues and Y. Aray, Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins, *Energy & Fuels*, 1996, 10(1), 68–76.
- 20 L. Carbognani and E. Rogel, Solvent swelling of petroleum asphaltenes, *Energy & Fuels*, 2002, 16(6), 1348–1358.
- 21 I. V. Prozorova, N. V. Yudina, N. A. Nebogina et al., *Neftyanoye khozyaystvo*, 2010, (6), 68–70.
- 22 S. A. Mousavi-Dehghani, M. R. Riazi, M. Vafaie-Sefti and G. A. Mansoori, An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2004, 42(2–4), 145–156.
- 23 M. Nategh et al., Impact of Asphaltene Surface Energy on Stability of Asphaltene-Toluene System: A Parametric Study, *Langmuir*, 2018, 34(46), 13845–13854.
- 24 S. G. Agaev, A. N. Grebnev, E. O. Zemlyanskiy, *Neftepromyslovoye delo*, 2008, (9), 46–52.
- 25 M. Boukherissa, F. Mutelet, A. Modarressi, A. Dicko, D. Dafri and M. Rogalski, Ionic liquids as dispersants of petroleum asphaltenes, *Energy & Fuels*, 2009, 23(5), 2557–2564.
- 26 I. V. Levitina, *Neftegazovye Tekhnologii*, 2008, (11), 2–4.
- 27 J. Cao et al., Well-designed hydrophobic deep eutectic solvents as green and efficient media for the extraction of artemisinin from *Artemisia annua* leaves, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4), 3270–3278.
- 28 P. Wattana, H. S. Fogler, A. Yen et al., Characterization of polar-based asphaltene subfraction, *Energy & Fuels*, 2005, 19, 101–110.

- 29 A. Azizkhani and A. Gandomkar, A novel method for application of nanoparticles as direct asphaltene inhibitors during miscible CO₂ injection, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 185, 106661
- 30 J. S. Buckley, Microscopic investigation of the onset of asphaltene precipitation, *Fuel Science and Technology International*, 1996, 14(1–2), 55–74.
- 31 C. Zheng et al., Dissolution and suspension of asphaltenes with ionic liquids, *Fuel*, 2019, 238, 129–138.
- 32 A. Ahmadbaygi, B. Bayati, M. Mansouri, H. Rezaei and M. Riazi, Chemical study of asphaltene inhibitors effects on asphaltene precipitation of an Iranian oil field, *Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles*, 2020, 75, 10 p.
- 33 J. L. Creek, Freedom of action in the state of asphaltenes: Escape from conventional wisdom, *Energy & Fuels*, 2005, 19(4), 1212–1224.
- 34 Л. В. Иванова, В. Н. Кошелев, О. А. Стоколос, Исследование состава асфальтосмолопарафиновых отложений различной природы и пути их использования, *Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело"*, 2011, 2, 250–256.
- 35 M. Tavakkoli et al., Indirect method: a novel technique for experimental determination of asphaltene precipitation, *Energy & Fuels*, 2015, 29(5), 2890–2900.
- 36 H. Alrashidi, S. Afra, H. A. Nasr-El-Din, Application of natural fatty acids as asphaltenes solvents with inhibition and dispersion effects: a mechanistic study, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 172, 724–730.
- 37 C. N. Satterfield, M. Modell and J. A. Wilkens, *Industrial Engineering Process Research Development* 1980, 19, 154–160.
- 38 G. A. Mansoori, Remediation of asphaltene and other heavy organic deposits in oil wells and pipelines, *Reservoir and Petroleum Engineering*, 2010, № 4, 12–23.
- 39 H. Doryani, M. Malayeri, M. Riazi, Precipitation and deposition of asphaltene in porous media: Impact of various connate water types, *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 258, 124–132.
- 40 Z. Huang, Y. Lu, R. Hoffmann, L. Amundsen, H. S. Fogler, The effect of operating temperatures on wax deposition, *Energy & Fuels*, 2011, 25, 5180–5188.
- 41 M. Ghadimi et al., Modeling of formation damage due to asphaltene deposition in near wellbore region using a cylindrical compositional simulator, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 173, 630–639.
- 42 U.S. Geological Survey, *Mineral commodity summaries, USA*, 2015, pp. 1–196.
- 43 S. S. Sawhney, M. M. S. Jassai, Studies on the influence of ester-type chemical additives on wax deposition, *Fuel*, 1991, № 12, 1488–1490.
- 44 M. Boukherissa et al., Ionic liquids as dispersants of petroleum asphaltenes, *Energy & Fuels*, 2009, 23(5), 2557–2564.
- 45 P. Nancarrow, N. Mustafa, A. Shahid, V. Varughese, U. Zaffar, R. Ahmed, N. Akther, H. Ahmed, I. AlZubaidy, S. Hasan, Y. Elsayed and Z. Sara, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54, 10843–10853.

- 46 Y. V. Loskutova, Influence of magnetic field on rheological properties of oils, PhD thesis (Candidate of Chemical Sciences), 02.00.13, Tomsk, 2003, 139.
- 47 J. H. P. Sanchez, J. A. Masoori, Prediction of phase behavior of asphaltene/micelle/aromatic hydrocarbon system, *Journal of Petroleum Science and Technology*, 1998, 16, 377–394.
- 48 R. G. Martins, L. S. Martins, R. G. Santos, Effects of short-chain n-alcohols on the properties of asphaltenes at toluene/air and toluene/water interfaces, *Colloids and Interfaces*, 2018, 2(2), 13.
- 49 Ahmed and S. H. Jhung, *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301, 259–276.
- 50 N. A. Petrov, V. M. Yuryev, A. I. Khisaeva, Synthesis of anionic and cationic surfactants for application in the oil industry, Textbook, Ufa, Ufa State Petroleum Technological University Publishing, 2008, 54.
- 51 J. I. S. Aguiar, C. R. E. Mansur, Study of the interaction between asphaltenes and resins by microcalorimetry and ultraviolet–visible spectroscopy, *Fuel*, 2015, 140, 462–469.
- 52 E. E. Sirokina, N. V. Yudina et al., Composition for prevention of asphalt-resin-paraffin deposits, Russian Patent No. 2215822, filed 09.01.2001, published 20.12.2002, Bulletin No. 13, 7.
- 53 E. Mardani, B. Mokhtari, B. S. Soulgani, Comparison of the inhibitory capacity of vegetable oils, and their nonionic surfactants on Iran crude oil asphaltene precipitation using Quartz crystal microbalance, *Petroleum Science and Technology*, 2018, 36(11), 744–749.
- 54 M. M. El-Nadya, A. Y. El-Naggarb, S. A. Faramawya and A. A. Salema, *Energy Sources*, 2012, 34, 2243–2252
- 55 W. Chen, Z. Zhao, C. Yin, The interaction of waxes with pour point depressants, *Fuel*, 2010, 89, 1127–1132.
- 56 M. Sato, S. Tanaka and K. Kaeriyama, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1986, 11, 873–874.
- 57 E. Rogel et al., Comparing asphaltenes: Deposit versus crude oil, *Fuel*, 2015, 147, 155–160.
- 58 K. K. Sarda, A. Bhandari, K. K. Pant and S. Jain, *Fuel*, 2012, 93, 86–91.
- 59 V. P. Tronov, A. I. Guskov, G. M. Melnikov, Conditions of asphalt-resin-paraffin deposit formation at late development stages, *Problems of the Russian Oil and Gas Complex. Mining: Proceedings of the International Scientific and Technical Conference*, Ufa: UGNTU Publishing, 1998, 106–108.
- 60 L. C. R. Junior, M. S. Ferreira, A. C. da Silva Ramos, Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2006, 51(1–2), 26–36.
- 61 X. Ma, K. Sakanishi and I. Mochida, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1994, 33, 218–222.
- 62 A. Rafael Soldi, O. R. Angelo et al., Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil, *European Polymer Journal*, 2007, 43, 3671–3678.

- 63 H. Alrashidi, S. Afra and H. A. Nasr-El-Din, Application of natural fatty acids as asphaltenes solvents with inhibition and dispersion effects: a mechanistic study, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 172, 724–730.
- 64 A. A. Novikov, N. V. Chukhareva, *Physicochemical Foundations of Oil and Gas Transportation and Storage Processes*, Tomsk: TPU Publishing, 2005, 111.
- 65 H. Gao, Y. Li, Y. Wu, M. Luo, Q. Li, J. Xing and H. Liu, *Energy & Fuels*, 2009, 23, 2691.
- 66 M. Curren et al., Effects of CEOR chemicals on asphaltene precipitation, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, 2018.
- 67 Y. Zhang, J. Gong, Y. Ren, P. Wang, Effect of emulsion characteristics on wax deposition from water-in-waxy crude oil emulsions under static cooling conditions, *Energy & Fuels*, 2010, 24, 1146–1155.
- 68 A. Sh. Khaladov, Enhancement of Efficiency in Removing Asphaltene and Paraffin Deposits During Production with Large Temperature Gradients in Sucker Rod Pumping: Candidate of Technical Sciences Dissertation Abstract, Ufa State Petroleum Technological University, 2002, 25.
- 69 H. Li, X. Jiang, W. Zhu, J. Lu, H. Shu and Y. Yan, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48, 9034–9039.
- 70 S. Enayat et al., On the development of experimental methods to determine the rates of asphaltene precipitation, aggregation, and deposition, *Fuel*, 2020, 260, 116250.
- 71 C. A. Hugheya, R. P. Rodgersa, A. G. Marshalla, K. Qianc and W. K. Robbinsc, *Organic Geochemistry* 2002, 33, 743–759.
- 72 A. Ararimeh, D. P. Chakrabarti et al., Wax formation in oil pipelines, *International Journal of Multiphase Flow*, 2011, 671–694.
- 73 W. H. Brown, *Introduction to Organic Chemistry*, Saunders College Publication, 2000.
- 74 E. F. Ghouloum et al., Mitigation of asphaltenes precipitation phenomenon via chemical inhibitors, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 175, 495–507.
- 75 I. V. Babich and J. A. Moulijn, *Fuel*, 2003, 82 607–631.
- 76 Y.-S. Liu et al., Ionic liquids: novel solvents for petroleum asphaltenes, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2005, 13(4), 564–567.
- 77 Q. Zhang, K. O. Vigier, S. Royer and F. Jérôme, *Chemical Society Reviews*, 2012, 41, 7108–7146.
- 78 A. K. Mehrotra, N. V. Bhat, Deposition from “Waxy” mixtures under turbulent flow in pipelines: Inclusion of a viscoplastic deformation model for deposit aging, *Energy & Fuels*, 2010, 24, 2240–2248.
- 79 J. Cao et al., Well-designed hydrophobic deep eutectic solvents as green and efficient media for the extraction of artemisinin from *Artemisia annua* leaves, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4), 3270–3278.
- 80 J. Zhang, W. Zhu, H. Li, W. Jiang, Y. Jiang, W. Huang and Y. Yan, *Green Chemistry*, 2009, 11, 1801–1807.

- 81 J. I. Aguiar, J. Rogers, A. Mahmoudkhani, The assessment of microbial surfactants as asphaltenes dispersants: Sophorolipids vs dodecylbenzenesulfonic acid, in Offshore Technology Conference, 2020.
- 82 M. Campos-Martin, M. C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas and J. L. Fierro, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, 85, 879-890.
- 83 J. Klein, *Biodegradation*, 1998, 9, 293–300.
- 84 M. Barcenas et al., Study of medium effect on asphaltene agglomeration inhibitor efficiency, *Energy & Fuels*, 2008, 22(3), 1917–1922.
- 85 G. K. Abotsi and A. W. Scaroni, *Fuel Processing Technology*, 1989, 22, 107- 133.
- 86 C. Zheng et al., Dissolution and suspension of asphaltenes with ionic liquids, *Fuel*, 2019, 238, 129–138.
- 87 J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers, *Green Chemistry*, 2001, 3, 156-164.
- 88 O. Leon, E. Rogel, J. Espidel et al., Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior, *Energy & Fuels*, 2000, 14(1), 6–10.
- 89 E. L. Smith, A. P. Abbott and K. S. Ryder, *Chemical Reviews*, 2014, 114, 11060-11082.
- 90 F. Mutelet et al., Solubility parameters of crude oils and asphaltenes, *Energy & Fuels*, 2004, 18(3), 667–673.
- 91 E. Buenrostro-Gonzalez et al., Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments, *AIChE Journal*, 2004, 50(10), 2552–2570.
- 92 J. S. Buckley, Asphaltene deposition, *Energy & Fuels*, 2012, 26(7), 4086–4090.
- 93 P. Kriz, S. I. Andersen, Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization, *Energy & Fuels*, 2005, 19(3), 948–953.
- 94 B. Keshavarz, A. H. Saeedi Dehaghani, S. A. Mousavi Dehghani, Investigation the impact of additives on the displacement of the onset point of asphaltene precipitation using interfacial tension measurement, *Energy Sources Part A*, 2019, 41(11), 1360–1371.
- 95 F. Mutelet, G. Ekulu, M. Rogalski, Characterization of crude oils by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 2002, 969(1–2), 207–213.
- 96 S. Acevedo, A. Castro, J. G. Negrin, A. Fernandez, G. Escobar, V. Piscitelli, Relations between asphaltene structure and their physical and chemical properties: the rosary-type structure, *Energy & Fuels*, 2007, 21, 2165–2175.
- 97 P. Fotland, H. Anfindsen, F. H. Fadnes, Detection of asphaltene precipitation and amounts precipitated by measurement of electrical conductivity, *Fluid Phase Equilibria*, 1993, 82, 157–164.
- 98 A. V. Sharifullin, L. R. Baibecova, R. F. Khamidullin, Composition and structure of asphalt-resin-paraffin deposit of Tatarstan, *Tekhnologii nefi i gaza*, 2006, № 4, 34–41.

- 99 Y.-F. Hu, T.-M. Guo, Effect of the structures of ionic liquids and alkylbenzene-derived amphiphiles on the inhibition of asphaltene precipitation from CO₂-injected reservoir oils, *Langmuir*, 2005, 21(18), 8168–8174.
- 100 A. Kokorin, *Ionic liquids: applications and perspectives*, BoD–Books on Demand, 2011.
- 101 S. Jahangiri et al., Choline chloride/monoethylene glycol deep eutectic solvent as a new asphaltene precipitation inhibitor, *Petroleum Science and Technology*, 2017, 35(19), 1896–1902.
- 102 S. Kashefi et al., Investigation of the performance of several chemical additives on inhibition of asphaltene precipitation, *Energy Sources Part A*, 2016, 38(24), 3647–3652.
- 103 S. Ryspaeva, A.Zh. Kerimkulova, Kh.S. Rafikova, S. Nauryzova, Sh. Islam, M. Aydemir, M. Kozhaisakova, Deep eutectic solvents for sustainable management of asphaltene deposition in oil production, *Engineered Science*, 2024, 29(1102)
- 104 A. Bera, H. Belhaj, Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery—a state-of-the-art review, *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 224, 177–188.
- 105 С.Б. Рыспаева, А.Ж. Керимкулова, Ш.С. Ислам, С.З. Наурызова, М.А. Кожайсакова, Глубокие эвтектические растворители в качестве новых ингибиторов осаждения асфальтенов, *Известия НАН РК, Серия химии и технологии*, 2022, 3, 156–166.
- 106 R. Barbour, J. Petersen, Molecular interactions of asphalt. Infrared study of the hydrogen-bonding basicity of asphalt, *Analytical Chemistry*, 1974, 46(2), 273–277.
- 107 P Nockemann, B Thijs, K Lunstroot, T N Parac-Vogt, C Goërlle-Walrand, K Binnemans, K Van Hecke, L Van Meervelt, S Nikitenko, J Daniels, C Henning, R Van Deun *Chem. Eur. J.* 15 1449 (2009).
- 108 Y. Marcus, Zakharchenko, *Deep Eutectic Solvents*, Springer, 2019.
- 109 S. A. Dharaskar, K. L. Wasewar, M. N. Varma and D. Z. Shende, *Environmental Science and Pollution Research* 2015, 1-11.
- 110 A. K. Dwamena, Recent advances in hydrophobic deep eutectic solvents for extraction, *Separations*, 2019, 6(1), 9.
- 111 J. M. Brennecke, Edward J, *AIChE Journal*, 2001, 47, 2384-2389.
- 112 D. J. van Osch et al., Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants, *Green Chemistry*, 2015, 17(9), 4518–4521.
- 113 J. Cao et al., Well-designed hydrophobic deep eutectic solvents as green and efficient media for the extraction of artemisinin from *Artemisia annua* leaves, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4), 3270–3278.
- 114 J.-J. Li et al., Green carboxylic acid-based deep eutectic solvents as solvents for extractive desulfurization, *Energy & Fuels*, 2016, 30(7), 5411–5418.
- 115 M.K. Hadj-Kali, S. Mulyono, H.F. Hizaddin, I. Wazeer, L. El-Blidi, E. Ali, Mohd.A. Hashim, I.M. AlNashef, Removal of Thiophene from Mixtures with

n-Heptane by Selective Extraction Using Deep Eutectic Solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 8415–8423.

116 A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(29), 9142–9147.

117 M. Rogošić, A. Krišto, K.Z. Kučan, Deep Eutectic Solvents Based On Betaine And Propylene Glycol As Potential Denitrification Agents: A Liquid-Liquid Equilibrium Study, *Braz. J. Chem. Eng.* 36 (2020) 1703–1716.

118 K. Anderson, H. Rodríguez, K. R. Seddon, Phase behaviour of trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride, nonane and water, *Green Chemistry*, 2009, 11(6), 780–784.

119 Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jerome, Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications, *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(21), 7108–7146.

120 S. Islam, K. Rafikova, S. Ryspaeva, A. Kerimkulova, M. Kozhaisakova, Extraction of sulfur compounds from motor fuel with deep eutectic solvents, *News of the NAS KR. Series of Chemistry and Technology*, 2022, 4, 37–45.

121 E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chem. Rev.* 2014, 114 (21), 11060–11082.

122 Babadagli, T., 2002. Dynamics of capillary imbibition when surfactant, polymer and hot water are used as aqueous phase for oil recovery. *J. Colloid Interface Sci.* 246, 203–213.

123 W. Tang, G. Li, B. Chen, T. Zhu, K. H. Row, Evaluating ternary deep eutectic solvents as novel media for extraction of flavonoids from *Ginkgo biloba*, *Separation Science and Technology*, 2017, 52, 91-99, doi: 10.1080/01496395.2016.1247864.

124 Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jerome, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 7108–7146.

125 Hou, J., Zhang, S., Dong, M., Yue, X., Yang, J., 2004. Effect of viscosity of alkaline/surfactant/polymer (ASP) solution on enhanced oil recovery in heterogeneous reservoirs. In: *Petroleum Society's Fifth Canadian International Petroleum Conference*, Calgary, AB, Canada, 8–10 June 2004.

126 C. Florindo, F. S. Oliveira, L. P. N. Rebelo, A. M. Fernandes, I. M. Marrucho, Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014, 2 (10), 2416–2425.

127 W. Rahmalia, A. Shofiyani, Y. Sutiknyawati, S. Septiani, Simple green routes for metal-bixin complexes synthesis using glycerol-based deep eutectic solvent, *Indonesian Journal of Chemistry*, 2022, 22, 1759.

128 M. Zhang, R. Tian, H. Han, K. Wu, B. Wang, Y. Liu, Y. Zhu, H. Lu, B. Liang, Preparation strategy and stability of deep eutectic solvents: a case study based on choline chloride-carboxylic acid, *J. Clean. Prod.* 2022, 345, 131028.

129 Y. Dai, J. van Spronsen, G. J. Witkamp, R. Verpoorte, Y. H. Choi, Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology, *Analytica Chimica Acta*, 2013, 766, 6168.

130 H. Qin, X. Hu, J. Wang, H. Cheng, L. Chen, Z. Qi, Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications, *Green Energy & Environment*, 2020, 5, 8-21.

131 Z. Zhang, X. Liu, D. Yao, Z. Ma, J. Zhao, W. Zhang, P. Cui, Y. Ma, Z. Zhu, Y. Wang, Molecular kinetic extraction mechanism analysis of 1-butanol from n-heptane-1-butanol by choline-based DESs as extractants, *J. Mol. Liq.* 2021, 322, 114665.

132 Bryan, J., Mai, A., Kantzas, A., 2008. Investigation into the processes responsible for heavy oil recovery by alkali-surfactant flooding. In: SPE 113993, SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, 19–23 April 2008.

133 J. Xing, Y. Qu, Z. Su, M. Zhou, C. Sun, Y. Wang, P. Cui, Phase equilibria and mechanism insights into the separation of isopropyl acetate and methanol by deep eutectic solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61 (51), 18881–18893.

134 Shahbaz, K., Mjalli, F.S., Hashim, M.A., AlNashef, I.M., 2012. Prediction of the surface tension of deep eutectic solvents. *Fluid Phase Equilib.* 319, 48–54.

135 Z. Su, Y. Zhang, D. Fan, P. Cui, Z. Zhu, Y. Wang, Liquid-liquid equilibrium experiment and mechanism analysis of menthol-based deep eutectic solvents extraction for separation of fuel additive tert-butanol, *Environ. Res.* 2023, 218, 115043,

136 Standnes, D.C., Austad, T., 2000. Wettability alteration in chalk: mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants. *J. Pet. Sci. Eng.* 28, 123–143.

137 J. Qi, Y. Qu, M. Zhou, Z. Su, X. Zhang, R. Wei, K. Xue, Z. Zhu, F. Meng, Y. Wang, Phase behavior and molecular insights on the separation of dimethyl carbonate and methanol azeotrope by extractive distillation using deep eutectic solvents, *Sep. Purif. Technol.* 2023, 305, 122489.

138 Wu, Y., Mahmoudkhani, A., Watson, Ph., Fenderson, Th., Kolla, H., Nair, M., Kemira, 2012. A non-thermal surfactant-polymer based technology for enhanced heavy oil recovery in oil sand and ultra shallow reservoirs. In: SPE 157911, SPE Heavy Oil Conference Canada, Calgary, AB, Canada, 12–14 June 2012.

139 R. Rogers, K. Seddon, *Science* 2003, 302, 792–793.

140 P. Cui, X. Liu, F. Zhao, Z. Zhu, L. Wang, Y. Wang, ..., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59 (36), 16077–16087,

141 Wang, X., Luo, P., Zhang, Y., Charkovskyy, V., Huang, S., 2012. Laboratory and simulation study of optimized water additives for improved heavy oil recovery. In: SPE 146782, SPE Heavy Oil Conference Canada, Calgary, AB,

142 N. Plechkova, K. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 123–150.

- 143 A. Mohsenzadeh, Y. Al-Wahaibi, A. Jibril, R. A. Hajri, S. Shuwa, The novel use of deep eutectic solvents for enhancing heavy oil recovery, *J. Pet. Sci. Eng.* 2015, 130, 6–15.
- 144 H. Vanda, Y. Dai, E. Wilson, R. Verpoorte, Y. Choi, *Comptes Rendus Chimie* 2018, 21, 628–638.
- 145 M. Atilhan, S. Aparicio, Molecular dynamics study on the use of deep eutectic solvents for enhanced oil recovery, *J. Pet. Sci. Eng.* 2022, 209, 109953.
- 146 M. Jablonský, A. Škulcová, J. Šima, *Molecules* 2019, 24, 3978.
- 147 A. Sanati, M. R. Malayeri, M. Nategh, O. Busse, J. J. Weigand, Study of asphaltene deposition in the presence of a hydrophobic deep eutectic solvent using xDLVO theory, *Energy Fuels* 2021, 35 (24), 19953–19962.
- 148 J. Favero, S. Belhabib, S. Guessasma, P. Decaen, A. L. Reguerre, D. Lourdin, E. Leroy, *Carbohydr. Polym.* 2017, 172, 120–129.
- 149 A. Sanati, M. R. Malayeri, Hydrophobic deep eutectic solvent and glycolipid biosurfactant as green asphaltene inhibitors: experimental and theoretical studies, *Energy Fuels* 2021, 35 (6), 4791–4802.
- 150 A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chem. Commun.* 2003, 1, 70–71.
- 151 N. Pulati, A. Lupinsky, B. Miller, P. Painter, Extraction of bitumen from oil sands using deep eutectic ionic liquid analogues, *Energy Fuels* 2015, 29 (8), 4927–4935.
- 152 E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder, *Chem. Rev.* 2014, 114, 11060–11082.
- 153 N. Pulati, T. Tighe, P. Painter, Bitumen–silica interactions in a deep eutectic ionic liquid analogue, *Energy Fuels* 2016, 30 (1), 249–255.
- 154 V. Majová, M. Jablonský, M. Lelovský, *Green Process. Synth.* 2021, 10, 666–676.
- 155 C. Hu, S. Fu, L. Zhu, W. Dang, T. Zhang, Evaluation and prediction on the effect of ionic properties of solvent extraction performance of oily sludge using machine learning, *Molecules* 2021, 26 (24), 7551.
- 156 D. J. G. P. van Osch, C. H. J. T. Dietz, S. E. E. Warrag, M. C. Kroon, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020, 8, 10591–10612.
- 157 T. F. Headen, E. S. Boek, G. Jackson, T. S. Totton, E. A. Muller, Simulation of asphaltene aggregation through molecular dynamics: insights and limitations, *Energy Fuels* 2017, 31 (2), 1108–1125.
- 158 A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, R. Rasheed, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 9142–9147.
- 159 A. Ghamartale, N. Rezaei, S. Zendehboudi, Alternation of asphaltene binding arrangement in the presence of chemical inhibitors: molecular dynamics simulation strategy, *Fuel* 2023, 336, 127001.
- 160 A. P. Abbott, G. Capper, S. Gray, *ChemPhysChem* 2006, 7, 803–806.
- 161 A. Yadav, S. Pandey, Densities and viscosities of (choline chloride urea) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range 293.15 K to 363.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 2014, 59 (7), 2221–2229.

- 162 N. Schaeffer, D. O. Abranches, L. P. Silva, M. A. R. Martins, P. J. Carvalho, O. Russina, A. Triolo, L. Paccou, Y. Guinet, A. Hedoux, J. A. P. Coutinho, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 2203–2211.
- 163 E. A. Crespo, J. M. Costa, A. M. Palma, B. Soares, M. C. Martin, J. J. Segovia, P. J. Carvalho, J. A. Coutinho, Thermodynamic characterization of deep eutectic solvents at high pressures, *Fluid Phase Equilib.* 2019, 500, 112249.
- 164 O.S. Hammond, D.T. Bowron, K.J. Edler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 9782–9785.
- 165 S. L. Perkins, P. Painter, C. M. Colina, Experimental and computational studies of choline chloride-based deep eutectic solvents, *J. Chem. Eng. Data* 2014, 59 (11), 3652–3662.
- 166 F. Hollmann, I. Arends, *Polymers* 2012, 4, 759–793.
- 167 A. T. Celebi, T. J. H. Vlugt, O. A. Moulto, Structural, thermodynamic, and transport properties of aqueous reline and ethaline solutions from molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B* 2019, 123 (51), 11014–11025.
- 168 I. Bassanini, E.E. Ferrandi, S. Riva, D. Monti, *Catalysts* 2021, 11, 26.
- 169 D. Shah, F. S. Mjalli, Effect of water on the thermo-physical properties of reline: an experimental and molecular simulation based approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 23900–23907,
- 170 M.L. Toledo, M.M. Pereira, M.G. Freire, J.P.A. Silva, J.A.P. Coutinho, A.P.M. Tavares, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 11806–11814.
- 171 B. Gurkan, H. Squire, E. Pentzer, Metal-free deep eutectic solvents: preparation, physical properties, and significance, *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, 10 (24), 7956–7964.
- 172 M. Khlupova, I. Vasil'eva, G. Shumakovich, E. Zaitseva, V. Chertkov, A. Shestakova, O. Morozova, A. Yaropolov, *Catalysts* 2021, 11, 639.
- 173 W. E. M. Schermer, P. M. J. Melein, F. G. A. van den Berg, Simple techniques for evaluation of crude oil compatibility, *Pet. Sci. Technol*
- 174 L. Huang, J.P. Bittner, P.D. de María, S. Jakobtorweihen, S. Kara, *ChemBioChem* 2019, 20, 1–8.