

SATBAYEV UNIVERSITY

Институт химических и биологических технологий

УДК 665.7.038.64

На правах рукописи

**ШАХВОРОСТОВ АЛЕКСЕЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ**

**ГИДРОФОБНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ  
ПРИСАДКИ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ ПАРАФИНООТЛОЖЕНИЯ И  
СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОТЕРИ ТЕКУЧЕСТИ НЕФТИ**

6D073900 – Нефтехимия

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:

Кудайбергенов Саркыт Елекенович,  
доктор химических наук, профессор

Nurxat Nuraje  
PhD, Assistant Professor  
Department of Chemical Engineering  
Texas Tech University

Республика Казахстан  
Алматы, 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ</b> .....	5
<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	6
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	7
<b>1. ОБЗОР И АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ И ПАТЕНТНЫХ ИСТОЧНИКОВ</b> .....	15
1.1 Причины образования нефтяных отложений .....	15
1.2 Механизм кристаллизации высокомолекулярных парафинов.....	19
1.3 Причины образования парафиноотложений и АСПО в условиях казахстанских месторождений.....	25
1.4 Ингибирование парафиноотложений и АСПО.....	27
1.4.1 Полимерные присадки .....	29
1.4.2 Механизм ингибирования парафиноотложений и АСПО полимерными присадками.....	30
1.4.3 Типы полимерных ингибиторов парафиноотложений и депрессорных присадок .....	33
1.5 Заключение.....	41
<b>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	43
2.1 Материалы.....	43
2.2 Оборудование .....	44
2.3 Методы исследования.....	45
2.3.1 Синтез алкил(амино)кродонатов на основе ацетоуксусного эфира и алкиламинов (C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> ). .....	45
2.3.2 Полимеризация аминок(алкил)кродонатов и ненасыщенных карбоновых кислот по реакции Михаэля. ....	45
2.3.3 Методы исследования алкил(амино)кродонатов и полимеров на их основе .....	46
<b>3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ</b> .....	54
3.1 Синтез алкил(амино)кродонатов на основе ацетоуксусного эфира и алкиламинов (C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> ) .....	54
3.2 Полимеризация аминок(алкил)кродонатов и ненасыщенных карбоновых кислот по реакции Михаэля .....	58
3.3 Исследование структуры, физико-химических, гидродинамических, конформационных и термических свойств гидрофобно-модифицированных полимеров .....	59
3.3.1 Идентификация структуры гидрофобно-модифицированных полимеров методом <sup>1</sup> H и <sup>13</sup> C ЯМР спектроскопии.....	59
3.3.2 Идентификация структуры гидрофобно-модифицированных полимеров методом ИК-Фурье спектроскопии .....	60
3.3.3 Термические характеристики гидрофобно-модифицированных полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии .....	61

3.3.4	Растворимость гидрофобно-модифицированных полимеров в органических растворителях .....	62
3.3.5	Исследование вязкости гидрофобно-модифицированных полимеров.....	62
3.3.6	Среднегидродинамические размеры и дзета-потенциал гидрофобно-модифицированных полимеров методом динамического лазерного светорассеяния.....	64
3.3.7	Определение изоэлектрической точки гидрофобно-модифицированных полимеров в разбавленном водном растворе.....	66
3.3.8	Определение размеров и морфологии коллоидных частиц гидрофобно-модифицированных полимеров методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).....	67
3.3.9	Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения гидрофобно-модифицированных полимеров .....	69
3.4	Изучение физико-химических и реологических свойств нефтей и нефтесмесей .....	70
3.4.1	Определение вязкости (динамическая, кинематическая) и плотности нефти .....	70
3.4.2	Исследование компонентного состава нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) .....	71
3.4.3	Определение температуры потери текучести (ТПТ) нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) .....	71
3.4.4	Хроматографический анализ нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) .....	72
3.4.5	Изучение реологических свойств нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об. %) .....	74
3.4.6	ИК-Фурье спектроскопический анализ нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) .....	76
3.4.7	Определение кислотного числа нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об. %) .....	77
3.4.8	Определение содержания серы в нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) .....	79
3.5	Исследование депрессорных свойств комбинированных полимерных присадок серии КРО.....	80
3.6	Влияние депрессорных присадок на вязкостные свойства нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67-33 об.%) .....	84
3.7	Исследование реологических свойств нефтей в присутствии полимерных присадок .....	87
3.8	Влияние депрессорных присадок на процесс выделения АСПО методом «холодного стержня» .....	88
3.9	Исследование температуры потери текучести нефтей и нефтесмесей в присутствии полимерных присадок на модельном нефтепроводе.....	90
3.10	Проведение совместно с НТЦ АО «КазТрансОйл» испытаний присадок серии КРО .....	92
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	94

<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b> .....	96
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А</b> .....	105
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б</b> .....	113
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В</b> .....	114

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты ASTM D 5134 Газожидкостная хроматография и хроматомасс спектроскопия.

ASTM D 2622-05, СТ РК 1321-2004 Определение серы в нефти и нефтепродуктах.

ASTM D664-01 Кислотное число нефти и нефтепродуктов.

ГОСТ 11851-85 Нефть. Метод определения парафина.

ГОСТ 32463-2013 Нефтепродукты. Определение температуры потери текучести методом наклона.

ASTM D7042 - 16e3 Стандартный метод испытаний на динамическую вязкость и плотность жидкостей с помощью вискозиметра Штабингера (и расчет кинематической вязкости).

ГОСТ 6.38-90 Унифицированные системы документации. Схема организационно-распорядительной документации. Требования к оформлению документов.

ГОСТ 7.1-84 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическое описание документа. Общие требования и правила оформления.

ГОСТ 7.54-88 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Представление численных данных о свойствах веществ и материалов в научно-технических документах. Общие требования

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

ГОСТ 8.417-81 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Mw, Mn, Mz, – средневесовая, среднечисловая и средняя молекулярные массы  
АИБН – азобисизобутиронитрил  
АК – акриловая кислота  
АСПО – асфальто-смоло-парафиновые отложения  
АУЭ – этиловый эфир ацетоуксусной кислоты  
ГДА – гексадециламин  
ГЖХ – газожидкостная хроматография  
ГХ-масс – газовая хроматография масс спектрометрия  
ДДА – додециламин  
ДМСО – диметилсульфоксид  
ДМФА – диметилфосфат  
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия  
ИК Фурье – инфракрасная спектроскопия  
ИЭТ – изоэлектрическая точка  
КРО-1 – полимерный депрессант  
КРО12 – додециламинокротонат  
КРО12-МАК – гидрофобно-модифицированный полимер на основе КРО12  
КРО13 – тридециламинокротонат  
КРО14 – тетрадециламинокротонат  
КРО14-МАК – гидрофобно-модифицированный полимер на основе КРО14  
КРО16 – гексадециламинокротонат  
КРО16-АК – гидрофобно-модифицированный полимер на основе КРО16  
КРО18 – октодециламинокротонат  
КРО18-МАК – гидрофобно-модифицированный полимер на основе КРО18  
КРО-2 – полимерный депрессант  
КРО-3 – полимерный депрессант  
МАК – метакриловая кислота  
НДС – нефтяные дисперсные системы  
ОДА – октодециламин  
РФА – рентгенофлуоресцентный анализ  
ТДА – тетрадециламин  
ТКП – температура кристаллизации парафинов  
ТОКП – температура начала образования кристаллизации парафинов  
ТПТ – температура потери текучести нефти или нефтепродуктов  
ТриДА – тридециламин  
ЭВА – сополимер этилена и винилацетата  
ЯМР – ядерный магнитный резонанс

## ВВЕДЕНИЕ

### **Оценка современного состояния решаемой научно-технологической проблемы.**

В настоящее время в Республике Казахстан и за рубежом в общем объеме добываемого энергетического сырья увеличивается доля проблемных нефтяных систем, характеризующихся высоким содержанием парафиновых углеводородов (ПУ) и смолисто-асфальтовых компонентов (САК). При добыче и транспортировке парафинистых и высокопарафинистых нефтяных систем на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования происходит образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), что приводит к снижению производительности скважин, уменьшению поперечного сечения нефтепроводов, в некоторых случаях до полного прекращения перекачивания. Из многочисленных способов борьбы с осадкообразованием наиболее эффективным является введение химических реагентов, предотвращающих или ингибирующих процесс образования АСПО в нефтяных дисперсных системах (НДС). Полимеры, входящие в каталог химических реагентов с депрессорной активностью, очень разнообразны, поэтому в литературе имеются многочисленные, порой противоречивые представления о механизме действия ингибирующих присадок. Сущность этих представлений сводится к одному – взаимодействие полимеров присадки с ПУ нефтяных систем.

При транспортировке высокозастывающих нефтей даже незначительное понижение температуры потока, особенно в области температур выпадения парафиновых углеводородов, приводит к существенному повышению потерь напора на трение и соответствующему росту энергетических затрат на перекачку нефти.

В мировой практике трубопроводного транспорта высокозастывающих нефтей получили распространение не всегда технологичные способы такие, как перекачка водонефтяной эмульсий и искусственных смесей с маловязкими разбавителями или после термообработки, а также их транспорт с предварительным подогревом.

Важными преимуществами депрессорных присадок являются простота ввода их в транспортируемый поток нефти и получаемый высокий экономический эффект.

Анализ промышленного опыта применения депрессорных присадок показывает, что наиболее эффективные из них созданы на базе сополимеров этилена с непредельными сложными эфирами (винилацетатом, акриловой, метакриловой кислотами, малеиновым ангидридом и т.д.). Действие этих присадок отличается избирательностью, они подбираются индивидуально для каждой высокозастывающей нефти или группы нефтей, имеющих близкие физико-химические характеристики за счет придания нефти свойств реостабильной жидкости при температурах перекачки, при котором повышается эксплуатационная надежность нефтепровода из-за снижения рабочих и пусковых давлений.

Расширению использования нефтяных депрессорных присадок способствовал большой объем теоретических и экспериментальных исследований, выполненных учеными как в РК, так и в других странах ближнего и дальнего зарубежья. Преимущественно эти исследования проводились в области поиска полимерных соединений, которые могли бы служить основой присадок к нефтям различных месторождений, разработки технологий приготовления добавок и их ввода в нефть, изучения механизма действия депрессоров на текучесть нефтей, определения возможностей применения присадок на «горячих» и изотермических подземных трубопроводах.

Однако проблемы, связанные с синтезом и применением депрессорных присадок с заданными свойствами при перекачке высокочастотных нефтей в условиях интенсивного теплообмена с окружающей средой, освещены недостаточно.

### **Основание и исходные данные для разработки темы.**

Предварительные результаты в ходе исследования доказали возможность синтеза и использования гидрофобно-модифицированных мономеров для получения полимерных материалов по реакции Михаэля, содержащих длинноцепные углеводородные «хвосты» (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) и гидрофильные цвиттерионные «головки». Добавка полимерной присадки в количестве от 200 до 1000 г на 1 тонну нефти способна привести к значительному снижению вязкости нефти, ингибированию парафиноотложения до 80-99%, снижению температуры потери текучести нефти до 15-30°C по сравнению с термообработанной или сырой нефтью. Кроме того, гидрофобно-модифицированные полимеры могут быть использованы в качестве реагентов для увеличения нефтеотдачи пластов. Потенциальным потребителем полимерных присадок является АО «КазТрансОйл», с которым были проведены испытания на базе НТЦ АО «КазТрансОйл» с использованием внутренних методик организации.

К основным исходным данным можно отнести:

- Разработку гидрофобно-модифицированных мономеров на основе ацетоуксусного эфира и алкиламинов;
- Разработку гидрофобно-модифицированных полибетаинов по реакции Михаэля;
- Разработку депрессорных присадок, способных эффективно снижать температуру потери текучести нефтей Мангышлак и Бузачи-Мангышлак (67-33%), а также эффективную вязкость и количество выделения АСПО при транспортировке нефти.

### **Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы по теме.**

Анализ литературы данных подтверждает, что научные работы в РК по синтезу новых классов депрессорных присадок, применяемых в настоящее время, характеризуются низкой депрессорной активностью по сравнению с зарубежными образцами. Кроме того, технология получения некоторых из них имеет существенные недостатки. К числу последних относятся:



- многостадийность, применение и образование коррозионно-активных продуктов (алки-лароматические присадки);

- низкая конверсия исходных реагентов; жесткие условия синтеза и связанные с этим большие технические трудности и материальные затраты (присадки на основе сополимеров этилена и винилацетата, а также их модифицированных форм);

- отсутствие регламентированной системы унификации подбора депрессорных присадок для нефтей различных месторождений РК.

В связи с изложенным выше разработка новых высокоэффективных отечественных депрессоров с упрощенной технологией их получения является весьма актуальной и необходимой задачей. Перспективны с этой точки зрения являются реакции конденсации ацетоуксусного эфира ацетоуксусной кислоты и алкиламинов с различной длиной алкильного радикала и полимеризации amino(алкил)кродонатом с ненасыщенными карбоновыми кислотами по реакции Михаэля.

#### **Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки.**

Разработанный метод получения гидрофобно-модифицированных мономеров по реакции Михаэля, метод радикальной полимеризации полученных мономеров совместно с ненасыщенными кислотами позволят получить полимерные материалы, используемые в качестве депрессорных присадок к высокопарафинистым нефтям. Установленный эффект снижения температуры потери текучести в присутствии депрессора в отношении нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак, эффект изменения вязкости и реологических свойств испытуемых нефтей, эффект игибирующей способности в отношении образования АСПО на модельном тркбопроводе базируется на взаимодействии полимерных материалов с парафиновыми углеводородами нефти и АСПО и изменении их структуры в процессе транспортировки трубопроводным транспортом. Практическая значимость заключается в разработке конкурентоспособных отечественных продуктов и технологий, конкурирующих с мировыми аналогами. Результаты НИР будут служить предпосылкой для развития нового научного направления «Полимеры для добычи и транспортировки высокопарафинистых и высоковязких нефтей и нефтесмесей».

#### **Патентные исследования и выводы из них.**

Анализ патентных данных по проблеме снижения температуры потери текучести высокопарафинистых нефтей показал:

- образование парафиновых отложений и асфальто-смолистых парафиновых отложений (АСПО) является неизбежным процессом. Наиболее ярко выражена данная проблема в зимний период транспорта нефти и нефтепродуктов (ноябрь – апрель). Осложняют проблему асфальтеновые углеводороды, которые способны встраиваться в структуры парафинов в процессе охлаждения нефти.

- причиной образования отложений АСПО является групповой состав нефти и нефтепродуктов, способ транспортировки, термо-барические условия перекачки.

- наилучшие результаты ингибирования отложений АСПО и снижение температуры потери текучести достигается за счет применения полимерных депрессорных присадок. Структура полимерных присадок весьма разнообразна, но универсальных типов присадок, подходящих для любых нефтей на территории РК, не существует. Наиболее широко распространены присадки на основе сополимеров этилена и винилацетата (содержание ацетатных групп 15-35%).

- комбинированные и гидрофобно-модифицированные присадки проявляют высокую депрессионную эффективность в отношении высокопарафинистых нефтей с повышенным содержанием смол и асфальтенов.

- выбор депрессорных присадок для предотвращения выделения АСПО производится на индивидуальной основе так, как зависит от группового состава исследуемых нефтей

**Выводы по патентным исследованиям:** к наиболее эффективным и экономически оправданными способами борьбы с отложениями АСПО и высокой температуры потери текучести нефтей и нефтепродуктов можно отнести использование полимерных материалов выполняющих роль ингибиторов парафино-отложений и АСПО, а также роль депрессантов.

#### **Сведения о метрологическом обеспечении диссертации.**

Общая методология проведения исследований включает синтетическую, исследовательскую и практическую часть. Используются методы полимеризации, гравиметрии, потенциометрического титрования, ЯМР, хромато-масс и инфракрасной спектроскопии, газо-жидкостной хроматографии, просвечивающей электронной микроскопии, оптической микроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгенофлюоресцентного анализа, вискозиметрии, реологии.

Конструирование лабораторного стенда, моделирующего нефтяной трубопровод. Создание и использование установки «холодный стержень». Использование модельного стенда НТЦ АО «КазТрансОйл» для проведения испытаний присадок (депрессантов) в нефти/нефтепродуктах.

#### **Актуальность темы.**

Для добычи, подготовки, транспортировки и переработки нефти Казахстан импортирует химические реагенты (полимеры, поверхностно-активные вещества, ингибиторы коррозии, присадки) и катализаторы из стран ближнего и дальнего зарубежья, тратя на их покупку огромные средства и тем самым, входя в технологическую зависимость. В связи с этим разработка отечественных реагентов для нефтяной отрасли Республики Казахстан, конкурирующих с зарубежными аналогами, выдвигается в разряд первостепенной задачи и представляет особую актуальность. При транспортировке нефти в результате снижения температуры выделяются высокомолекулярные, в основном парафиновые углеводороды, которые осаждаются в различных местах нефтепромыслового оборудования, в трубопроводах или цистернах. На сегодняшний день наиболее остро стоит транспортировка высокопарафинистой нефти от месторождения до магистрального трубопровода, которая зависит от

природного состава нефти конкретного месторождения. В магистральном нефтепроводе нефть из различных месторождений усредняется. Необходимо отметить, что сырые нефти различных месторождений существенно отличаются по составу и содержат парафины различного строения и концентраций. Вызванные парафином проблемы при транспортировке нефти в основном сводятся к уменьшению диаметра трубы вследствие отложений парафина на стенках; повышению давления, требующегося для транспортировки нефти и снижению текучести вследствие образования кристаллита (повышение вязкости).

Известны различные способы транспортировки высокозастывающей нефти. Наиболее распространенным и надежным является способ «горячей перекачки». Однако печи путевого подогрева являются источником выброса вредных веществ. Также не исключается возможность возникновения аварийных ситуаций, что может привести к экологическим и техническим проблемам. В последнее время для транспортировки высокозастывающих нефтей все чаще стали применять депрессорные присадки, которые, участвуя в процессе кристаллизации парафинов, затрудняют формирование единой кристаллической структуры парафина при охлаждении нефти. Это приводит к улучшению реологических свойства нефти, а именно, понижению температуры застывания, уменьшению эффективной вязкости и снижению потери напора на трение.

Одним из перспективных направлений является синтез ингибиторов парафиноотложения на основе гидрофобно-модифицированных полибетаиновых структур, разработанный казахстанскими учеными и нашедший практическое применение в отношении к застывающей при высокой температуре нефти Малайзии. Используя отечественные разработки, удалось достичь уменьшения температуры потери текучести на  $12^{\circ}\text{C}$  (температура потери текучести сырой нефтесмеси составлял  $57^{\circ}\text{C}$ ) и снижения вязкости почти в два раза. Эти результаты свидетельствуют о перспективности казахстанских разработок с точки зрения регулирования реологических характеристик высоковязких и высокозастывающих нефтей.

Данная работа является продолжением этих исследований и направлена на развитие метода синтеза гидрофобно-модифицированных полибетаинов с различной длиной гидрофобной части ( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ ), изучение влияния присадок на термические характеристики нефти и исследование способности ингибировать образование АСПО в трубопроводе

В свете сказанного химические технологии и реагенты в трубопроводном транспорте, в частности депрессорные присадки, их разработка, производство, а также использование являются важной и актуальной задачей.

#### **Научная новизна темы диссертации.**

Получены алкиламинокротонаты на основе ацетоуксусного эфира и длинноцепных алкиламинов ( $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{18}$ ). Методами ИК-Фурье,  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  ЯМР, ГХ-масс спектроскопии установлена структура гидрофобно-модифицированных мономеров и полимеров на основе алкиламинокротонатов и акриловой кислоты.

Определены термические, гидродинамические и конформационные характеристики полимеров в твердом состоянии, водном и органических растворителях. Определены изоэлектрические точки, средние гидродинамические размеры и дзета-потенциалы макромолекул в воде и органических растворителях. Показано, что в водном растворе гидрофобно-модифицированные полибетаины образуют мицеллярную структуру, которая стабилизируется за счет гидрофобных взаимодействий длинных алифатических «хвостов». Показано, что в органическом растворителе – ДМСО происходит образование обратных мицелл, стабилизированных внутри- или межионными взаимодействиями бетаиновых групп.

Разработан и создан модельный резервуар и нефтепровод для тестирования эффективности действия полимерных присадок в комбинации с коммерчески производимыми присадками. Исследованы физико-химические и реологические свойства нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак. Определена температура потери текучести сырой нефти, ее компонентный состав, распределение парафинов, кислотное число.

Изучено влияние полимерных присадок на вязкостные и реологические свойства исследуемых нефтей. Применение метода оптической микроскопии позволило изучить процесс кристаллизации парафинов в нефтях и определить критические температурные параметры, влияющие на текучесть нефти. Найдена оптимальная комбинация гидрофобно-модифицированных полимеров (200 – 1000 ppm), приводящая к максимальной депрессии температуры потери текучести в отношении нефти Мангышлак до 24°C и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак – до 39°C. Полимерные депрессанты улучшают реологические параметры нефти за счет модификации поверхности парафиновых кристаллов и снижения эффективной вязкости.

Результаты тестирования полимерных депрессантов из серии КРО на модельном резервуаре и нефтепроводе показали, что наиболее оптимальной концентрацией присадок является 500 ppm при температуре ввода в нефть при 35°C, добавка 500 ppm присадок позволяет значительно снизить количество выделяемых АСПО. Проведены опытно-промышленные испытания (ОПИ) полимерной присадки серии КРО в комбинации с промышленно-выпускаемой присадкой ЭВА. По результатам ОПИ подготовлены рекомендаций по использованию полимерных присадок для НТЦ АО «КазТрансОйл».

**Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами.**

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка технологии получения гидрофобно-модифицированных полимерных присадок для ингибирования парафиноотложения и снижения температуры потери текучести нефти» от Министерства образования науки Республики Казахстан, подпрограмма 102 «Грантовое финансирование научных исследований 2015-2017 гг.», приоритет: «Рациональное использование природных ресурсов, переработка сырья и продукции», номер гос. регистрации: 0115РК01023.

**Цели и задачи исследований, их место в выполнении диссертации в целом.**

**Цели исследования.** Синтез и исследование гидрофобно-модифицированных мономеров и полимеров для предотвращения процессов парафиноотложения и снижения температуры потери текучести высоковязких и высокопарафинистых нефтей Казахстана, хранимых в резервуарах и транспортируемых по нефтепромысловым и магистральным трубопроводам.

**Объекты исследования.** Объектами исследования являлись гидрофобно-модифицированные мономеры и полимеры на основе алкиламинокротонатов и ненасыщенных карбоновых кислот способные, в качестве депрессорных присадок для предотвращения процессов парафиноотложения и снижения температуры потери текучести высоковязких и высокопарафинистых нефтей, понижать температуру потери текучести и вязкость в отношении нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак, ингибировать АСПО на модельном резервуара и трубопроводе.

**Предметами исследования являлись:**

1. Реакция образования алкиламинокротонатов на основе ацетоуксусного эфира и длиноцепных алкиламинов по механизму Михаэля.
2. Радикальная полимеризация алкиламинокротонатов в присутствии (мет)акриловой кислоты.
3. Физико-химические свойства и характеристики полученных полимеров.
4. Влияние присадок на температурные, вязкостные и реологические свойства исследуемых нефтей.
5. Процессы кристаллизации парафинов нефти в присутствии депрессорных присадок в условиях изменения температуры.
6. Депрессорные свойства полимерных присадок, процессы образования АСПО и создание модельного резервуара и нефтепровода.

**Основные задачи исследования:**

1. Синтез гидрофобно-модифицированных мономеров и полимеров,
2. Исследование физико-химических свойств гидрофобно-модифицированных полимеров,
3. Установление структуры полимерных материалов,
4. Создание модельного резервуара и нефтепровода для оценки эффективности полимерных присадок,
5. Исследование эффективности действия полимерных присадок в качестве депрессора и ингибитора парафиноотложения на модельном резервуаре и на модельном нефтепроводе.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Методика получения гидрофобно-модифицированных мономеров и полимеров на основе алкиламинокротонатов,
- Физико-химические свойства гидрофобно-модифицированных мономеров и полимеров,

- Влияние полимерных присадок на физико-химические свойства испытуемых нефтей (температура потери текучести, вязкость, исследования реологических параметров),
- Испытания полимерных присадок на модельном резервуаре и нефтепроводе в присутствии полимерных присадок,
- Определение ингибирующей эффективности в отношении образования АСПО

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников, содержащего 110 наименований, и приложений. Работа изложена на 114 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка и 26 таблиц.

# 1. ОБЗОР И АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ И ПАТЕНТНЫХ ИСТОЧНИКОВ

## 1.1 Причины образования нефтяных отложений

Добываемая нефть является сложной многокомпонентной коллоидной системой и состоит из множества органических веществ разнообразных по химическому строению и элементному составу. В составе нефти можно условно выделить три основные группы веществ – асфальтены, смолы и парафины. В зависимости от различных особенностей нефтяных месторождений (глубина залегания продуктивного пласта, геологическое происхождение и др.) распределение асфальтенов, смол и парафинов в нефтях не поддается каким-либо строгим закономерностям, что, в свою очередь, определенным образом сказывается на процессах добычи, транспортировки и переработки нефти.

На территории Республики Казахстан, наибольшее число активных нефтяных месторождений локализовано в западной части страны. Данные группы нефтяных месторождений в основном характеризуются высокой концентрацией растворенных парафинов нормального строения (до 24%), а также высокомолекулярных асфальто-смолистых компонентов. Возрастает доля тяжелых высоковязких и высокозастывающих нефтей транспортируемых по трубопроводам [1].

Асфальтены – это наиболее высокомолекулярные компоненты нефти нерастворимые в низших алканах. В состав молекул асфальтенов входят фрагменты гетероциклических, алициклических, конденсированных углеводородов, состоящие из 5-8 циклов [2, 3]. Крупные фрагменты молекул связаны между собой мостиками, содержащими метиленовые группы и гетероатомы. Наиболее характерные заместители в циклах – алкилы с небольшим количеством углеродных атомов и карбонильных-, карбоксильных-, меркаптогрупп и др. Асфальтены склонны к ассоциации с образованием надмолекулярных структур, представляющих собой стопку плоских молекул с расстоянием между ними около 0,40 нм [4]. Некоторые виды молекулярных взаимодействий могут способствовать образованию очень стабильных агрегатов или кластеров молекул:

- а) кислотно-основные взаимодействия;
- б) водородные связи;
- в) координационные комплексы металлов (например ванадий в порфиринах);
- г) ассоциация неполярных, алкановых и циклоалкановых групп в гидрофобных «карманах»;
- д) ароматическая или  $\pi$ - $\pi$  «упаковка».

Каждое из этих взаимодействий само по себе слабо выражено, но в сочетании с множеством других подобного рода связей создает довольно сильно развитые макроструктуры. Комбинация вышеперечисленных взаимодействий может быть визуально представлена на рисунке 1.

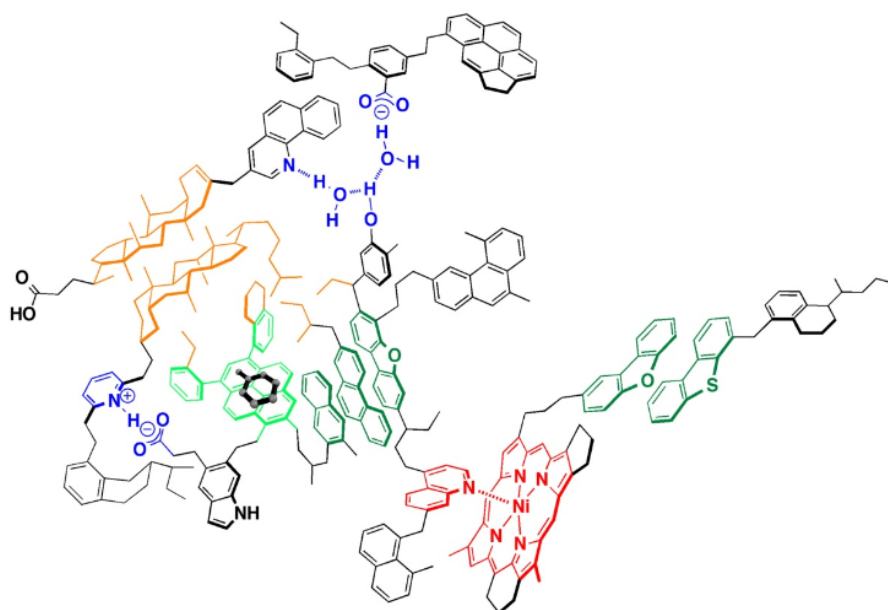


Рисунок 1 Визуализация межмолекулярных взаимодействий в макроструктуре асфальтенов

Смолы – это высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефти часто содержащие такие элементы как азот, кислород, сера [5]. Между нефтяными смолами, нефтяными маслами и асфальтенами существует генетическая связь. По-видимому асфальтены являются продуктами конденсации смол ввиду того, что в условиях одной и той же нефти они образованы одинаковыми структурными элементами [6]. Смолы по структуре аналогичны асфальтенам, но имеют меньшую молекулярную массу (рисунок 2). Соотношение Н/С в смолах приблизительно равняется 1,2-1,7 что в свою очередь выше, чем у асфальтенов Н/С составляет от 0,9 до 1,2. Смолы растворимы в легких алканах, таких как пентан и гептан. Смолистые фракции очень важны с точки зрения свойств сырой нефти так, как нафтеновые кислоты обычно рассматриваются как часть фракции смолистых веществ.

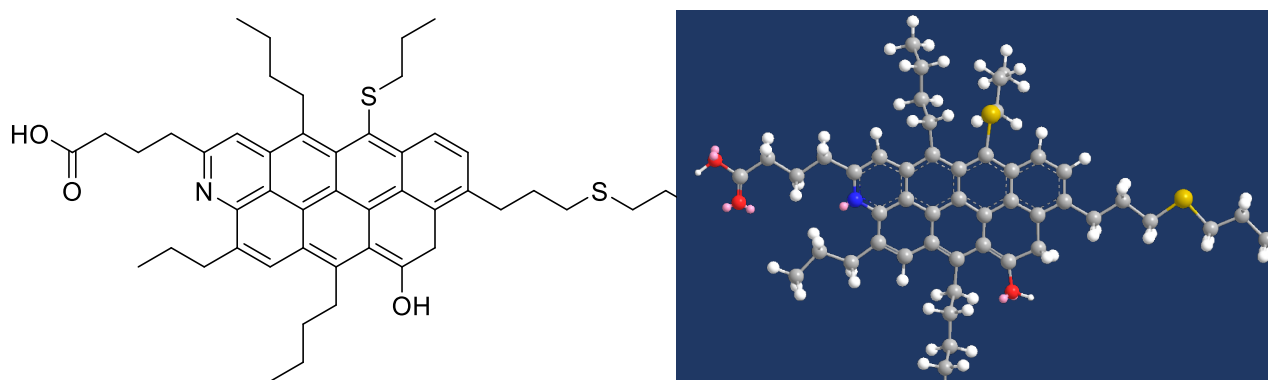


Рисунок 2 Гипотетическая структура молекулы смолистых веществ в составе нефти



Парафины – твердые образования, состоящие преимущественно из алканов нормального не разветвленного строения содержащих от 20 до 30 атомов углерода, однако нередко встречаются парафины в нефтях содержащие до 80 атомов углерода и выше (рисунок 3). Средняя температура застывания парафинов 25°С, в расплавленном виде характеризуются низкой вязкостью. В условиях нефтеносного пласта парафин полностью растворен в сырой нефти и находится в жидком агрегатном состоянии [7].

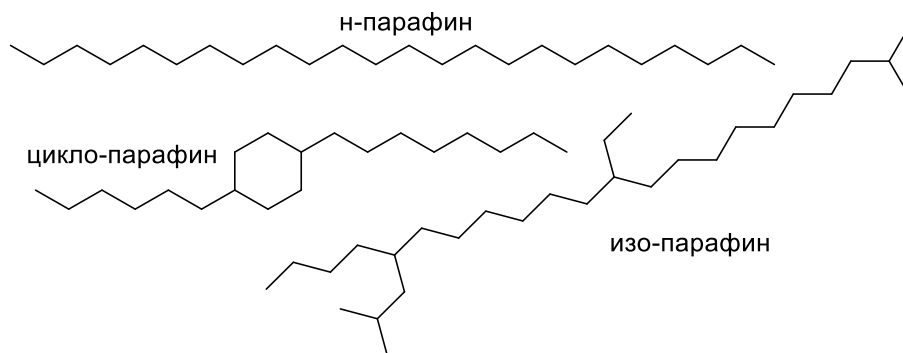


Рисунок 3 – структурные формулы парафинов в нефти

Основными факторами, влияющими на процесс образования асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО), являются термобарические условия (температура и давление) углеводородной системы. Снижения температуры приводит к выделению в основном высокомолекулярных парафиновых углеводородов, которые осаждаются в различных местах нефтепромыслового оборудования, в трубопроводах или цистернах [8-11]. АСПО в основном представлены парафинами, асфальтенами, смолами, нефтеносным песком и т.д. Главным компонентом является парафин.

В результате возникает ряд проблем при транспортировке нефти, а именно:

- а) уменьшение проходного диаметра трубы вследствие отложений парафина на стенках;
- б) повышение давления, требующегося для транспортировки нефти;
- в) снижение текучести флюида вследствие образования кристаллической, плотной структуры парафинов (повышение вязкости).

Асфальто-смоло-парафиновые отложения (АСПО) на стенках трубопроводов снижают пропускную способность оборудования, что вызывает необходимость их механической отчистки с помощью скребков (рисунок 4) [12]. Например, осаждение только 2% процентов от общего содержания парафинов в нефти уже может приводить к серьёзным проблемам при транспортировке сырой нефти по промысловым и магистральным трубопроводам [13].



а – отложение АСПО на внутренних стенках НКТ; б и в – извлечение АСПО  
 Рисунок 4 – Накопление АСПО в нефтепроводах

Немаловажный фактор, несомненно, оказывающий влияние на кристаллизацию парафинов, это давление системы при эксплуатации пластовых флюидов [14]. Профиль давления во время добычи нефти таков, что пластовое давление постепенно уменьшается в процессе добычи нефти, а также давление потока уменьшается на протяжении всего пути от продуктивного пласта до устья скважины. Более легкие компоненты пластовых флюидов имеют тенденцию первыми выходить из пласта при снижении давления. Как следствие происходит «разгазовка» нефти т.е. отделение легких фракций от основного флюида, переход в газообразное состояние и увеличение соотношения газ-нефть, причем в пласте эти легкие фракции служат растворителем для высокомолекулярных компонентов парафинов. В этом случае растворимость высокомолекулярных парафинов уменьшается и вызывает образование отложений АСПО.

На процесс осаждения парафинов также влияет скорость потока нефти в трубопроводе [15]. При ламинарном потоке жидкости, при низких скоростях течения, пристеночный слой нефти характеризуется большей потерей температуры в окружающую среду в отличие от турбулентного режима перекачки нефти за счет более длительного контакта с локальным температурным градиентом. Совершенно справедливо считать, что увеличение скорости потока от ламинарного до турбулентного уменьшает максимальную скорость осаждения парафинов и в то же время снижает температуру, при которой наблюдается максимальная скорость образования осадка. Однако, турбулентный режим транспорта нефти менее выгоден по сравнению с ламинарным вследствие значительных гидродинамических потерь напора жидкости по длине трубопровода, что приводит к уменьшению пропускной способности и эффективности трубопроводов, продуктопроводов и необходимости использовать противотурбулентные присадки [16]. Кроме того, существует разница в текстуре парафиновых отложений, образующихся при высоких и низких скоростях потока [17]. Структура парафинов, осажденных при высоких скоростях потока, оказалась более твердой ввиду более компактной «упаковки» и прочно осаждены на металлической поверхности трубы.

Осаждение парафинов определенно начинается при снижении температуры нефти до температуры начала кристаллизации (ТНК) в

особенности, когда существует градиент температуры между нефтью и холодной поверхностью трубопровода [9, 12]. Эта проблема особенно актуальна для морских нефтепроводов т.к., даже при относительно тёплом климате температура морской воды не превышает 5 °С [18]

## 1.2 Механизм кристаллизации высокомолекулярных парафинов

Существует множество работ [18-29], посвященных изучению проблем с парафиноотложением. Эти работы можно условно разделить на два типа. Первый тип главным образом имеет дело с исследованием механизмов отложения высокомолекулярных парафинов и разработкой физической и математической модели, а также разработкой и применением специализированного программного обеспечения для определенных нефтяных месторождений. Второй вид работ посвящен рассмотрению практических методов борьбы с отложением парафинов различными методами: физическими, химическими, механическими, термическими [15].

Ученые выдвигают различные теории относительно механизмов отложения парафинов и АСПО [30], однако наиболее широкое распространение получила теория молекулярно-диффузионного механизма. Предполагается, что движение сырой нефти по трубопроводу в турбулентном режиме, с учетом импульса турбулентной диффузии, углеводородного состава и температуры приводит к однородному распределению скорости потока, температуры и концентрации профиля в поперечном сечении трубы. Поэтому распределением парафинов будут управлять градиенты, преобладающие в пристеночном ламинарном слое, максимально приближенные к внутренней поверхности трубы [18]. Трубопроводы, у которых температура стенок охлаждена ниже точки помутнения нефти, будут иметь радиальный температурный градиент, и кристаллизация парафинов произойдет в более охлажденных областях, самых близких к внутренней поверхности. Таким образом, твердые кристаллы парафинов будут существовать в равновесии с жидкой фазой. При уменьшении температуры (уменьшение растворимости парафинов) также будет влиять градиент концентрации, установленный температурным градиентом в пределах трубопровода с более охлажденными областями около внутренней стенки, имеющей самую низкую концентрацию парафина в жидкой фазе. Данные факторы приводят к молекулярному распределению парафинов от большей части потока к стенкам трубопровода, при этом масса потока парафинов описывается законом Фика согласно уравнению 1.

$$\frac{dm_m}{dt} = \rho_d D_m A \frac{dC}{dr} \quad (1)$$

где  $m_m$  является массой осажденных парафинов,  $\rho_d$  - плотность твердых парафинов,  $D_m$  коэффициент диффузии жидких парафинов в нефти,  $A$  - площадь поверхности, на которой происходит парафиноотложение,  $C$  - концентрация парафинов в растворе (фракция объема), и  $r$  - радиальная координата.

Эффект Соре, более известен как термодиффузия, рассчитывают для массового разделения за счет существования температурного градиента в пределах трубопровода. Однако исследователи [31, 32] классифицируют это явление, в процессе парафиноотложения, как незначительное, но учитывая данный эффект при выражении молекулярной диффузии и термодиффузии позволяет выразить более корректный учет температурных эффектов в диффузии [33]. Таким образом, общая масса потока, в идеале, должна быть представлена как комбинация закона Фика ( $D_m$ ) и градиента концентрации, а движение потока как комбинация термо-коэффициента диффузии (эффект Соре  $D_T$ ) и градиента температуры.

Механизм Броуновской диффузии происходит, когда кристаллы парафинов, которые выпадают в осадок из нефти при понижении температуры, сталкиваются с возбужденными молекулами, растворенными в нефти. Такой механизм был смоделирован авторами [31], и выражен с помощью закона Фика (уравнение 2).

$$\frac{dm_B}{dt} = \rho_d D_B A \frac{dC^*}{dr} \quad (2)$$

где  $m_B$  это масса осажденных парафинов вследствие броуновского движения,  $D_B$  коэффициент диффузии броуновского движения твердых кристаллов парафинов,  $C^*$  концентрация твердых парафинов в нефти.

Механизм гравитационного осаждения имеет незначительное влияние на скорость осаждения в обычных условиях и не способствует обильному осаждению парафинов и АСПО. В качестве доказательства был проведен эксперимент, в котором процесс осаждения производили как в вертикальном, так и в горизонтальном положении, при этом результаты были идентичными и не выходили за пределы экспериментальных ошибок [31].

Авторы [34] также предлагают механизм, описывающий рост кристаллов парафина на внутренней поверхности трубопровода. Термобарические условия в трубопроводе, которые испытывает транспортируемая нефть, отличаются от условий в нефтеносном пласте, вследствие чего происходит образование (укрупнение) частиц высокомолекулярных парафинов мельчайшего размера. Образуется коллоидная дисперсная система, в которой дисперсная фаза представлена твердыми парафинами, а дисперсионной средой является жидкая фаза (смесь различных углеводородов нефти). На границе раздела фаз между кристаллами парафинов и жидкими углеводородами образуется большой избыток поверхностно-активной энергии, коллоидная система становится термодинамически не стабильной. В результате стремления системы к уменьшению энергии поверхности раздела фаз происходит рост кристаллов парафинов и отложения на внутренней стенке трубопровода.

Механизм парафиноотложения изучался различными авторами с точки зрения молекулярной диффузии парафина, которая имеет место при наличии градиента температуры и направлена в сторону снижения температуры [31].

Процесс осаждения парафинов обычно разделяют на три стадии: 1) парафины начинают образовывать кристаллы при температуре нефти ниже ТНК; 2) кристаллы увеличиваются в размере за счёт осаждения на них других молекул парафинов; 3) кристаллы осаждаются на внутренней поверхности трубопроводов [20].

Исследования парафинистых нефтей показали, что на величину ТНК парафина (ТНКП) и на процесс кристаллизации влияет наличие инородных частиц (механические примеси) обеспечивает возникновение внутри системы свободной поверхности («центры нуклеации»), что приводит к более интенсивному образованию кристаллов парафинов [35]. Авторы [36] исследовали влияние давления, скорости падения температуры, содержания воды и наличия механических примесей на изменение ТНК, растворённого в керосине парафина с температурой плавления 52-54 °С. Концентрация парафинов в растворах изменялась от 10 до 60%. На рисунке 5 показаны зависимости ТНКП от давления, концентрации парафинов, скорости снижения температуры и скорости сдвига.

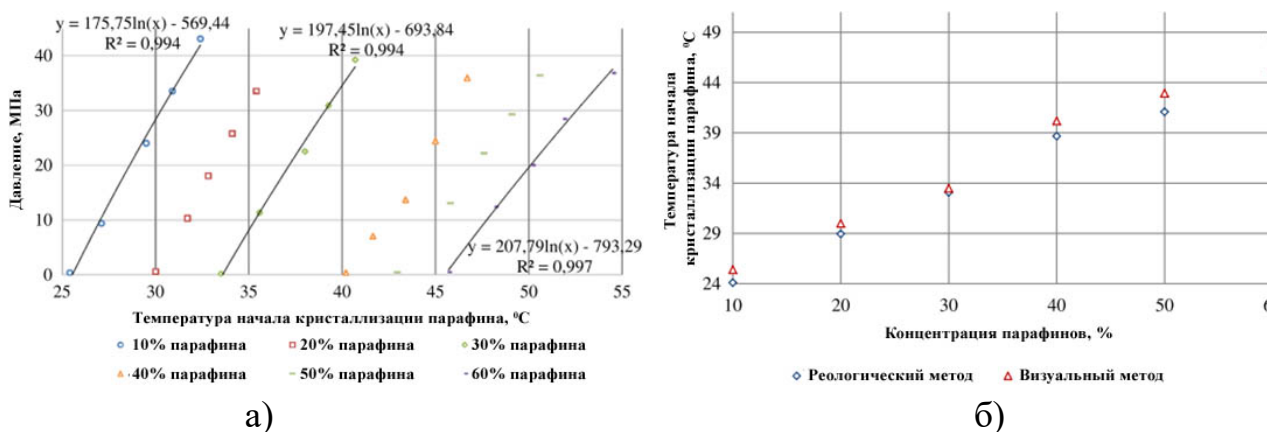


Рисунок 5 - Зависимость ТНКП от давления (а), концентрации парафинов (б), [36]

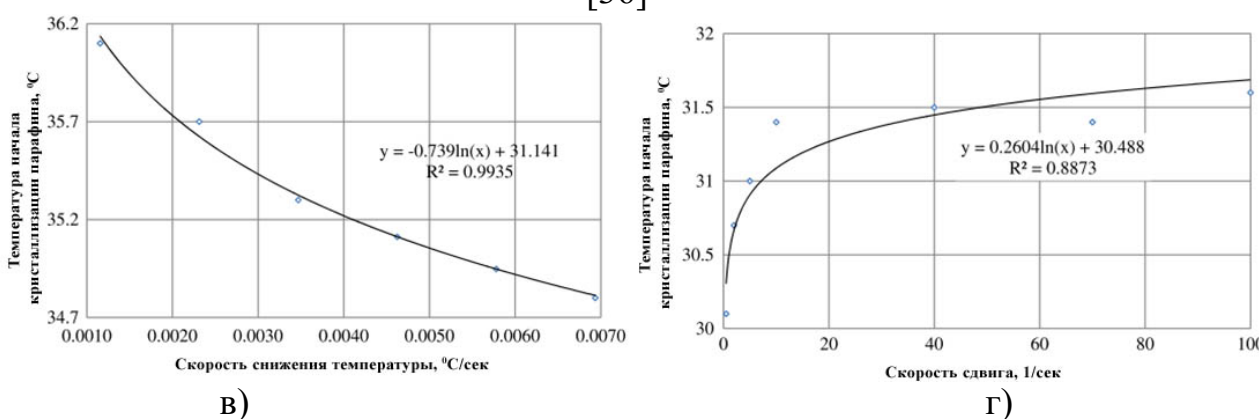


Рисунок 5 - Зависимость ТНКП от скорости снижения температуры (в) и скорости сдвига (г), [36]

Следует отметить, что при транспортировке водно-нефтяных эмульсий парафиновые кристаллы адсорбируются на диспергированных каплях воды, и как следствие образуется гелеобразная структура, известная в литературе под

названием “emulsion gel”. Впоследствии по мере роста кристаллов парафинов повышается вязкость и устойчивость гелевой системы [35, 37]. Исследователи [36] также получили зависимость ТНКП от содержания воды и механических примесей (рисунок 6). Как видно из рисунка 2, увеличение содержания воды, а также добавление механических примесей приводит к росту ТНКП. При этом выделяется три области, в пределах которых время необходимое на разрушение эмульсии различно и равно 10 мин, 30 мин, 24 часа. Также показано, что максимальная разница между ТНКП чистого 10% раствора парафина в керосине и эмульсии вода-10% раствор парафина в керосине составила 10 °С и была зарегистрирована при содержании воды 90%. Исследования Ali Pirooziana и др. [35] также показали, что с увеличением содержания и степени диспергирования воды в нефти разница между ТНКП обезвоженной нефти и воднонефтяной эмульсии увеличивается до 8 °С. Однако в экспериментах Li и Gong [38] показано, что с изменением содержания воды в широком диапазоне ТНКП нефти месторождения Дацин изменялась лишь на 0,15 °С. Таким образом, содержание воды в нефти не всегда оказывает существенное влияние на ТНКП.

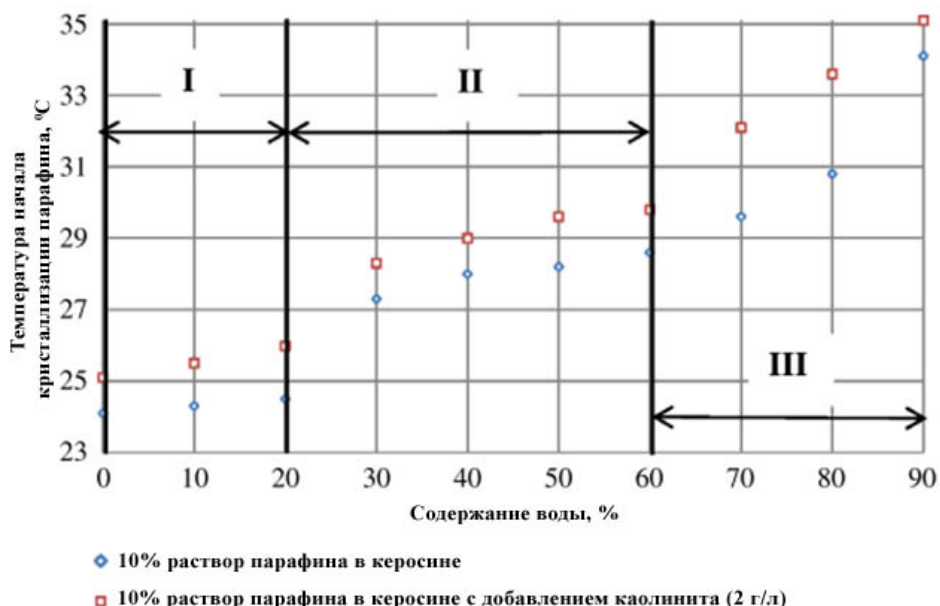


Рисунок 6 - Зависимость ТНКП от содержания воды и механических примесей, [36]

По результатам Yun Lei и др. [38] для нефти с плотностью 818,7 кг/м<sup>3</sup> и содержанием парафинов 15,36% изменение содержания асфальтенов незначительно влияет на ТНКП (рисунок 7).

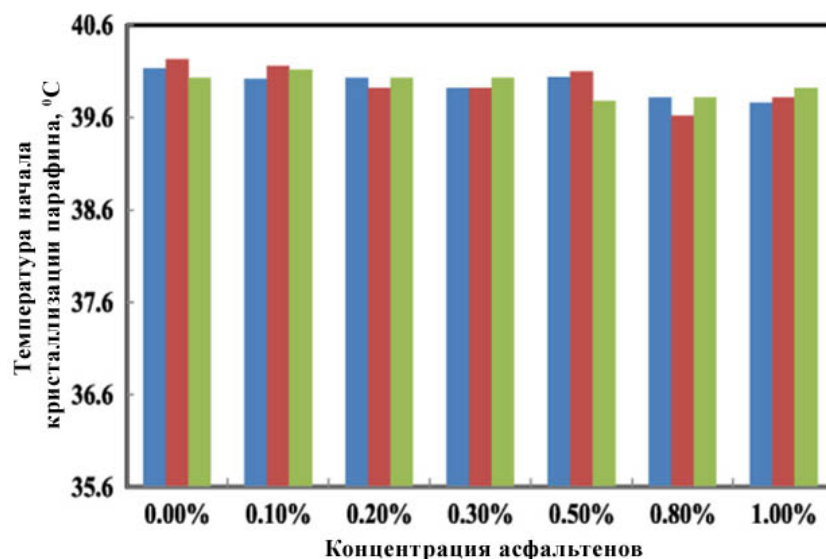


Рисунок 7 - Зависимость ТНКП от содержания асфальтенов в нефти, [15]

Однако увеличение содержания асфальтенов в нефти приводит к увеличению процесса осаждения парафинов [39]. Кроме того, изменение концентрации асфальтенов в нефти может повлиять не только на количество осаждённых парафинов, но и на скорость их осаждения [40]. Yun Lei и др. [41] установили связь между концентрацией асфальтенов и степенью их диспергирования в нефти. В условиях экспериментов показано, что при концентрации асфальтенов менее 0,3%, более 95% асфальтенов представляют собой частицы с размером около 2 мкм, при увеличении концентрации асфальтенов выше 0,3% размер частиц увеличивается. Таким образом, концентрация асфальтенов 0,3% является критической для данной нефти. Далее авторами показано, что увеличение концентрации асфальтенов в диапазоне ниже критической концентрации приводит к увеличению растворимости парафина в нефти (Рисунок 8, сплошные кривые). В то время как увеличение концентрации асфальтенов в диапазоне выше критической концентрации приводит к уменьшению растворимости парафина в нефти (Рисунок 8, пунктирные кривые).

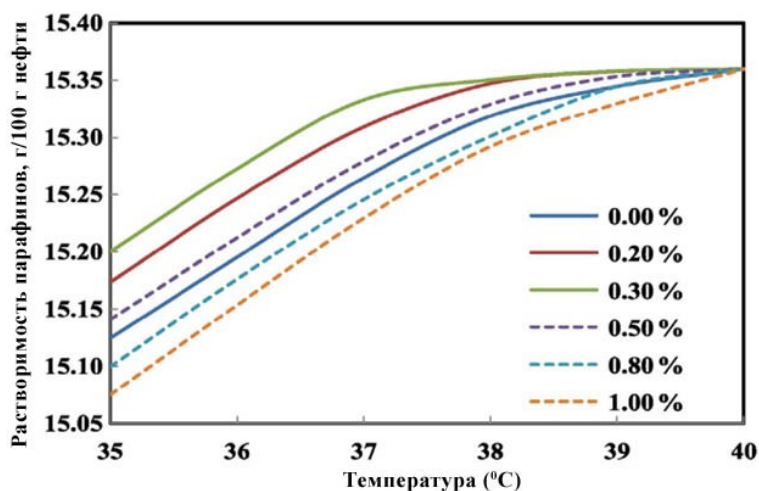


Рисунок 8 - Зависимость растворимости парафинов в нефти от температуры и содержания асфальтенов, [41]

Также было продемонстрировано, что осаждение парафинов усиливается с увеличением концентрации асфальтенов выше критической (Рисунок 9), в то время как скорость осаждения напротив уменьшается (Рисунок 10) [41].

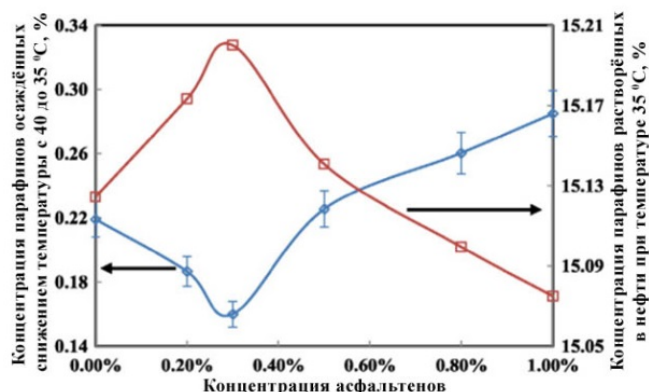


Рисунок 9 - Зависимость общей концентрации парафинов, растворённых в нефти при температуре 35 °С, а также парафинов, осажённых из нефти путём снижения температуры от 40 до 35 °С, от содержания асфальтенов, [41]

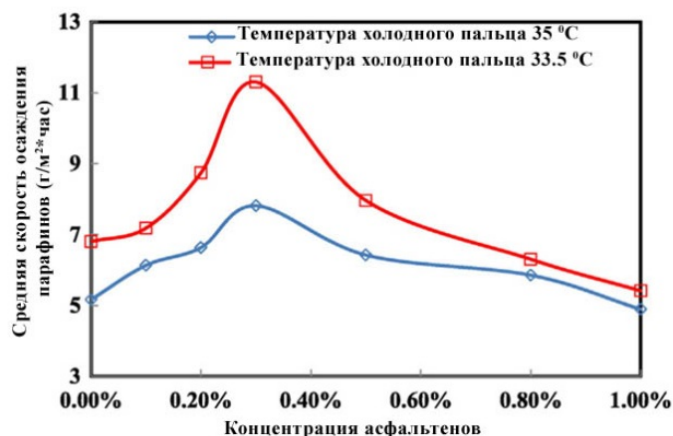


Рисунок 10 - Зависимость скорости осаждения парафинов от содержания асфальтенов и температуры холодного пальца

Следует также отметить, что при увеличении концентрации асфальтенов в нефти содержание углеводородов с  $C_n \leq 29$  в парафиновом осадке монотонно увеличивается. В то время как содержание углеводородов с  $C_n \geq 40$  увеличивается только до тех пор, пока 95% асфальтенов не будут представлены собой диспергированными частицами с размером около 2 мкм, что соответствует концентрации асфальтенов 0,3% (Рисунок 11).



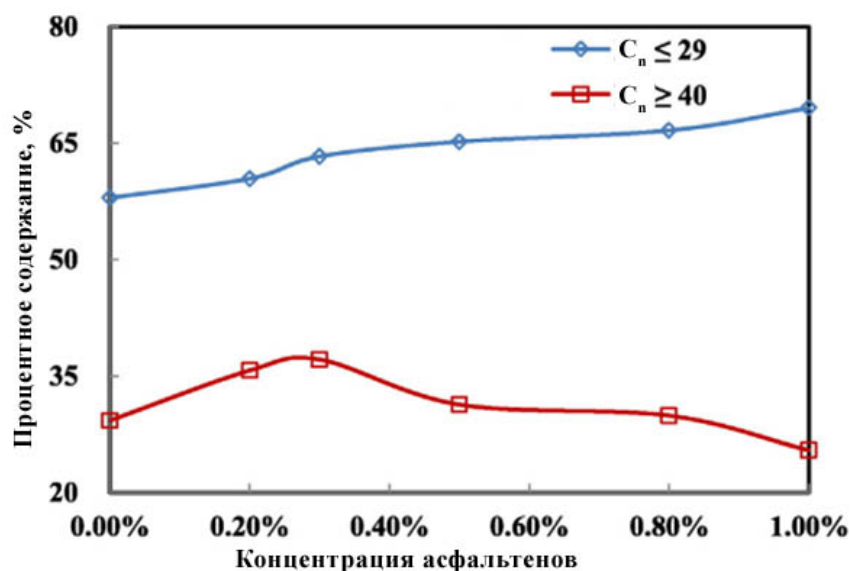


Рисунок 11 – Зависимость массового содержания лёгких ( $C_n \leq 29$ ) и тяжёлых ( $C_n \geq 40$ ) углеводородов от процентного содержания асфальтенов

Установлено, что многие парафинистые нефти реагируют на добавление депрессорных присадок лишь незначительным снижением ТПТ [42]. Парафины, осаждённые при температуре выше ТПТ, содержат больше асфальтенов и представлены углеводородами с большей молекулярной массой. Парафины, осаждённые при температуре ниже ТПТ представлены, главным образом, насыщенными углеводородами с меньшей молекулярной массой. Установлено, что, хотя некоторые асфальтены не ассоциируются с парафиновыми образованиями, всё же определённые асфальтены участвуют в кристаллизации парафинов, а их наличие в осаждённых кристаллах парафина является необходимым условием снижения ТПТ. Проанализировав 8 различных нефтей, авторы [42] пришли к выводу о том, что снижение ТПТ обработкой депрессорными присадками возможно только до тех пор, пока в осаждённых охлаждением нефти кристаллах парафина ещё обнаруживаются асфальтены. После центрифугирования обработанной сырой нефти при температуре ниже ТНКП в осаждённой парафиновой фракции не содержалось асфальтенов. На основании этих результатов сделан вывод о том, что наличие асфальтенов является необходимым условием для контакта молекул парафинов с молекулами депрессорных присадок (ДП).

### 1.3 Причины образования парафиноотложений и АСПО в условиях казахстанских месторождений

Был изучен механизм парафиноотложения и разработана технология ингибирования выпадения АСПО для добываемых на месторождениях высокопарафинистых нефтей, принадлежащих нефтяной компании ПетроКазахстан [20].

Высоко-углеродное число нефти. На рисунке 12 углеродное число нефти месторождения Акшабулак сравнивается с китайскими месторождениями. Углеродное число нефти китайского месторождения Daqing (Дацин) в основном

ниже 35, это означает что данный вид нефти преимущественно содержит низкоуглеродные парафины. В то время как среднее углеродное число нефти другого китайского месторождения Tuha (Туха) в основном лежит между 13 и 63. В случае нефтей АК 209, АК 402, АК 117, АК 116, принадлежащих казахстанскому месторождению, углеродное число нефти соответствует среднему значению между 15 и 60. Данный вид нефтей содержит высокоуглеродные парафины (углеродное число выше 40) и проблема с парафиноотложением выражена наиболее остро. Доказано что высокоуглеродные парафины в нефти являются причинами обильного парафиноотложения [43-47]. Усугубляющим фактором является высокая температура плавления таких парафинов, что делает процесс очистки трубопроводов весьма затруднительным [48].

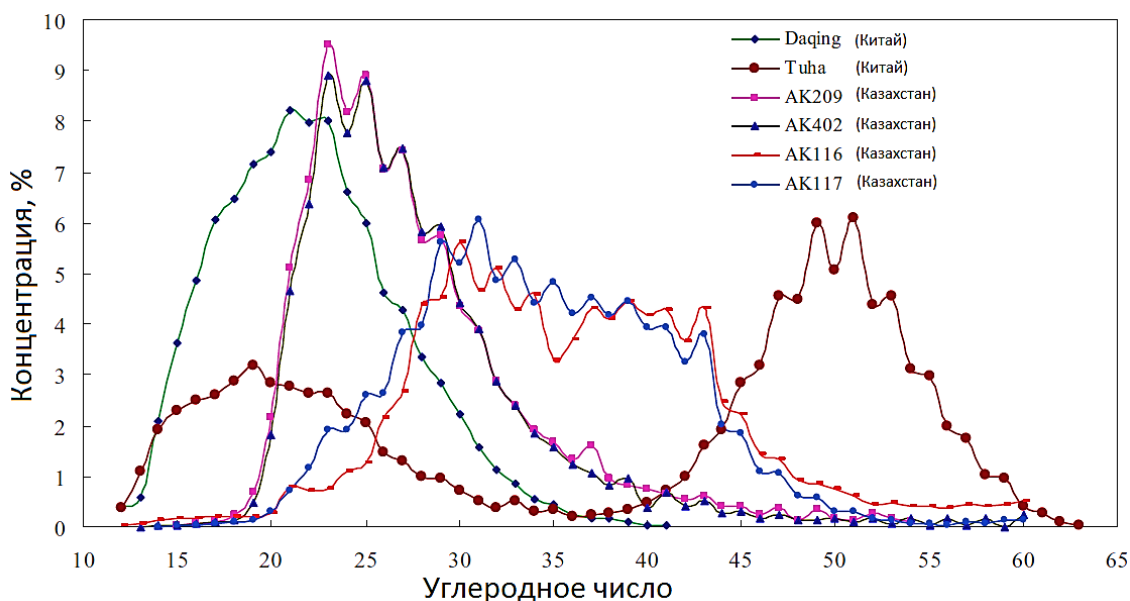


Рисунок 12 – Углеродное число нефти различных казахстанских и китайских месторождений

При высоких температурах высокоуглеродные парафины способны кристаллизоваться, образуя агрегаты, являясь тем самым зародышами или центрами процесса кристаллизации [49]. При понижении температуры, низкоуглеродные парафины осаждаются на поверхности подобных центров-агрегатов. Далее происходит рост кристаллов до определенных размеров и как следствие, преодолевая критическую величину, могут легко осаждаться на внутренних стенках добывающих скважин или трубопроводах, на подходе к насосу и т.д. С дальнейшим накоплением отложений, уменьшается производительность насосов, возрастает нагрузка и уменьшение производительности.

Низкая степень разветвленности молекул парафинов. Степень разветвленности парафинов нефти АК209 и АК 16 составляет 0,089 и 0,090 соответственно. Это означает, что в основной массе преобладают алканы нормального строения с широким гомологическим рядом. При этом сочетание большого значения высокоуглеродного числа парафинов и низкой степени

разветвленности позволяет легко сплетаться и образовывать огромное количество твердых кристаллов повышенной прочности.

Низкое содержание асфальтенов и смол по отношению к парафинам. Как было показано в работах [23, 34, 50, 51] асфальтены и смолы в сырой нефти, которые состоят из многоядерных, конденсированных ароматических колец с полярными группами и алкильными «хвостами», являются природными модификаторами кристаллов парафина. Они могут препятствовать образованию мелких кристаллов преобразуя в большие агрегаты, диспергировать мелкие кристаллы и предотвращать парафиноотложение на внутренних стенках скважин и трубопроводах. Состав нефти АК116, АК209, АК402 показан в таблице 1. Низкое отношение содержания асфальтенов и смол к парафинам (меньше 1) также может являться одной из важных причин образования трудно удаляемых осадений.

Таблица 1 - Групповой состав нефти месторождения Акшабулак [20]

Сырая нефть	Содержание асфальтенов и смол, %	Содержание парафинов, %	Соотношение асфальтены и смолы / парафины
АК116	10,94	16,60	0,66
АК209	11,10	16,10	0,69
АК402	8,5	11,80	0,72

#### 1.4 Ингибирование парафиноотложений и АСПО

Главным методом в области предотвращения парафиноотложений является применение различных депрессоров и ингибиторов (рисунок 13), которые воздействуют на нефтяные системы при температурах не выше 80-100°C, как правило, при нормальных или небольших избыточных давлениях [49, 52-56].

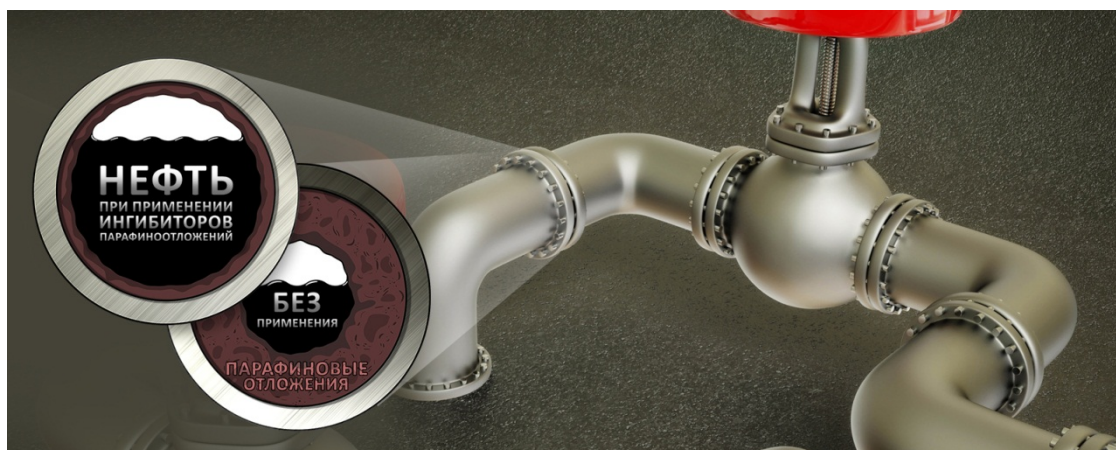


Рисунок 13 - Применение ингибиторов отложения парафинов

Ингибиторы парафиноотложений - это нефтерастворимые синтетические полимерные продукты, которые при введении в небольших количествах (100 –

2000 ppm или г/тонна) в нефть с повышенным содержанием парафина способны, внедряясь в твердые кристаллические структуры парафиновых отложений за счет водородных связей, Ван дер Ваальсовых и гидрофобных взаимодействий, препятствовать их дальнейшему укрупнению и образованию сетчатых и гелеобразных структур [57], что приводит к снижению кристаллообразования и ТНК [58].

Химические вещества, которые влияют на температуру появления парафинов, обычно называют ингибиторами парафиноотложений или модификаторами парафиновых кристаллов. Тогда как химические вещества, которые влияют на температуру застывания нефти, называются депрессорными присадками способные «улучшить» текучесть нефти. Поскольку оба класса химических веществ должны каким-то образом взаимодействовать с процессом кристаллизации парафинов, в химии и механизмах обоих классов существует значительное совпадение. Таким образом, большинство ингибиторов парафинов также функционируют как депрессорные присадки. Диспергаторы парафинов действуют по-другому. Важным условием является то, что макромолекулы ингибиторных и депрессорных присадок должны присутствовать в нефти в развернутом состоянии до того, как общая температура упадет ниже ТКП [59].

Типичная структура макромолекул таких ингибиторов содержит гидрофобные углеводородные части, которые позволяют молекуле полимера проникать в активные центры роста кристаллов парафинов, поэтому при выборе депрессорной присадки необходимо учитывать следующие характерные признаки [1, 60-63]:

- а) алифатические линейные цепи с количеством углеродных атомов  $C_{14}$ - $C_{25}$ , способные кристаллизоваться совместно с парафинами нефти;
- б) полярные группы (ацетатные, акрилатные, карбоксильные, амидные, нитрильные), препятствующие слипанию парафиновых кристаллов;
- в) макромолекулярные полимерные звенья, способные пространственно препятствовать совместной кристаллизации приводящие к образованию более мелких кристаллов;
- г) молекулярная масса полимерных присадок должна превышать высокомолекулярные соединения нефти.

Существуют аморфно-кристаллические сополимеры, которые способны образовывать упорядоченные структуры в нефти [64]. К таким видам ингибиторов и депрессорных присадок относятся полимеры на основе этилен-бутеновых сополимеров, где кристаллической неполярной группой являются группы полиэтилена, а полибутен является аморфной неполярной группой [65]. Фрагментные участки полиэтилена образуют кристаллическое ядро, окруженное аморфными группами, которые эффективно диспергируют подобный агрегат в нефтяной фазе.

Помимо применения полимерных присадок в промышленности также широко применяются и другие методы, способные снизить или замедлить процесс парафиноотложения. Подобные методы включают: теплоизоляцию магистральных трубопроводов (поддержание как можно более высокой

температуры транспортировки), покрытие внутренней полости трубопроводов специальными реагентами или пластиком. Все описанные выше методы применяются с середины 70-х годов прошлого века [66].

#### 1.4.1 Полимерные присадки

Эффективность коммерчески доступных ингибиторных и депрессорных присадок в некоторых случаях является ограниченной, и она должна оцениваться на индивидуальной основе, непосредственно для определенного типа нефти или месторождения. Например, известны случаи применения некоторых коммерчески доступных ингибиторов (А) которые значительно уменьшали количество осадений, но как оказалось, данный вид присадок не справлялся с высокомолекулярными парафинами, и как следствие, образовывались более твердые парафиноотложения (углеродное-число выше 35) (рисунок 14). Дальнейшее исследование выявило необходимость использования особого вида ингибиторов, способных понижать температуру образования высокомолекулярных кристаллов парафинов (Б). Добавка ингибитора коррозии (ИК), на основе имидазола и олеиновой кислоты приводит к значительному увеличению эффективности ингибирования парафиноосаждения и образования АСПО [67].

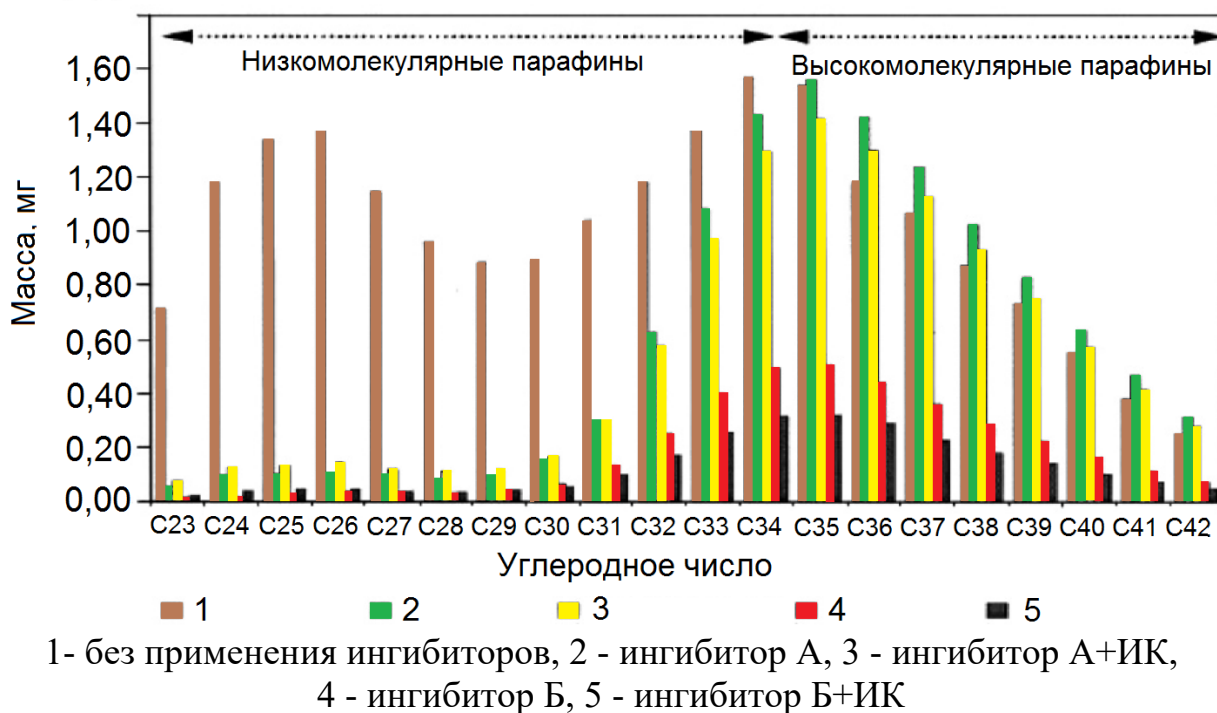


Рисунок 14 – Влияние ингибиторов парафиноотложения на углеродное число

Большинство исследователей, с целью достижения максимальной эффективности, отмечают необходимость адаптировать процесс ингибирования для конкретных нефтей [68]. При этом обнаружена четкая взаимосвязь между эффективностью конкретных ингибиторов парафиноотложения и состава сырой

нефти, это свидетельствует об индивидуальном подборе ингибиторов для использования в промышленных условиях.

Относительно недавно появилась новая тенденция в направлении развития ингибиторов парафиноотложения – создание гидрофобно-модифицированных полимерных и сополимерных присадок [11, 69-71]. Гидрофобное модифицирование полимерного скелета осуществляется путем введения в состав боковых групп длинных алкильных цепей (преимущественно n-алканы). При этом становится возможным растворение полимеров в большинстве органических растворителей, включая бензин, керосин и дизтопливо. К разряду гидрофобно-модифицированных полимерных и сополимерных присадок можно отнести:

- а) сополимеры на основе этилена, винилацетата или других олефинов
- б) гомополимеры на основе алкилакрилатов;
- в) сополимеры на основе сложных эфиров алкил малеинового ангидрида и стирола;
- г) сополимеры на основе алкилформиата и винилацетата;
- д) различные виды простых ненасыщенных карбоксильных эфиров малеинового ангидрида;
- е) тройные сополимеры на основе алкиламида малеиновой кислоты,  $\alpha$ -олефинов, стирола;
- ж) сополимеры на основе малеинового ангидрида и алкилакрилатов.

#### 1.4.2 Механизм ингибирования парафиноотложений и АСПО полимерными присадками

В настоящем контексте депрессанты (или депрессорные присадки) – это специально функционализированные гомо- или сополимеры, состоящие из неполярных и полярных мономеров различной структуры и природы. Существуют различные типы присадок, которые были исследованы и использованы для улучшения реологических и температурных свойств нефти, минеральных масел, дизельных продуктов. Наиболее широкое применение получили присадки на полимерной основе, имеющие линейную или разветвленную структуру. Традиционно используются ингибиторы следующих типов:

- а) макромолекулярные соединения;
- б) полициклические ароматические углеводороды или полярные органические соединения;
- в) поверхностно-активные вещества.

Взаимодействия между полимерными добавками и парафинами были исследованы во многих научных работах, однако, до настоящего времени не существует единого общепринятого мнения относительно механизма ингибирования кристаллообразования парафинов.

Согласно авторам [72] сочетание различных взаимодействий между ингибиторами парафиноотложений (АСПО) и парафинами в нефти включает

такие стадии, как образование центра кристаллизации, адсорбции, сокристаллизации и солюбилизации.

При температурах выше температуры образования кристаллов парафинов (ТОКП), определенные полимерные присадки образуют мицелярные агрегаты путем процесса самосборки и существуют в виде кристаллического ядра, окруженного нефтерастворимыми полимерными разветвлениями (рисунок 15), создавая большое количество центров кристаллизации парафинов. Частично экранированные центры кристаллизации уменьшают перенасыщение, скорость роста кристаллов, и способствуют обильному образованию кристаллов парафинов меньшего размера, тем самым улучшая эффективность ингибирования и реологические свойства [73].

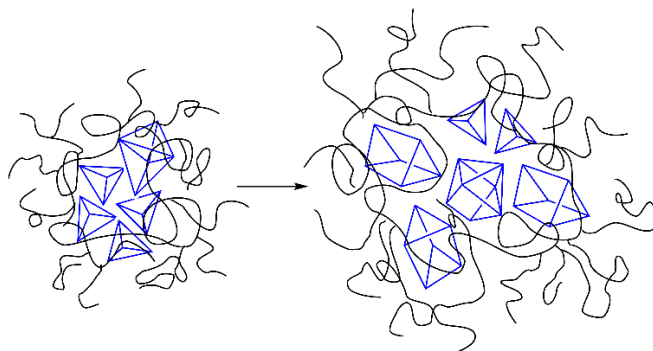
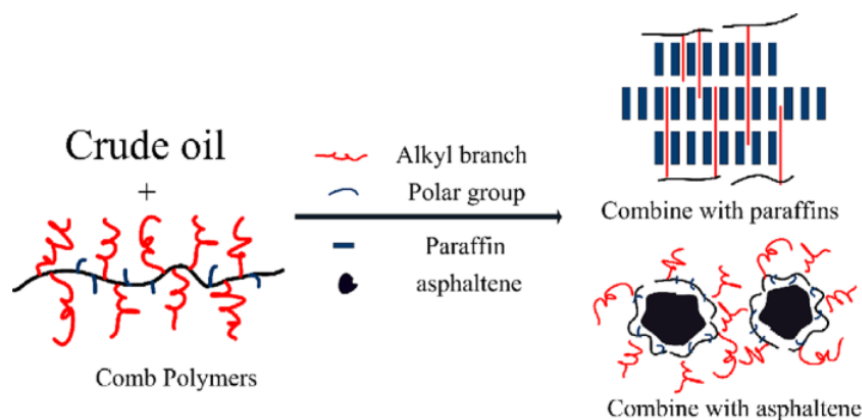


Рисунок 15 – Образование мицелярных структур из кристаллов парафинов и макромолекул полимерной присадки

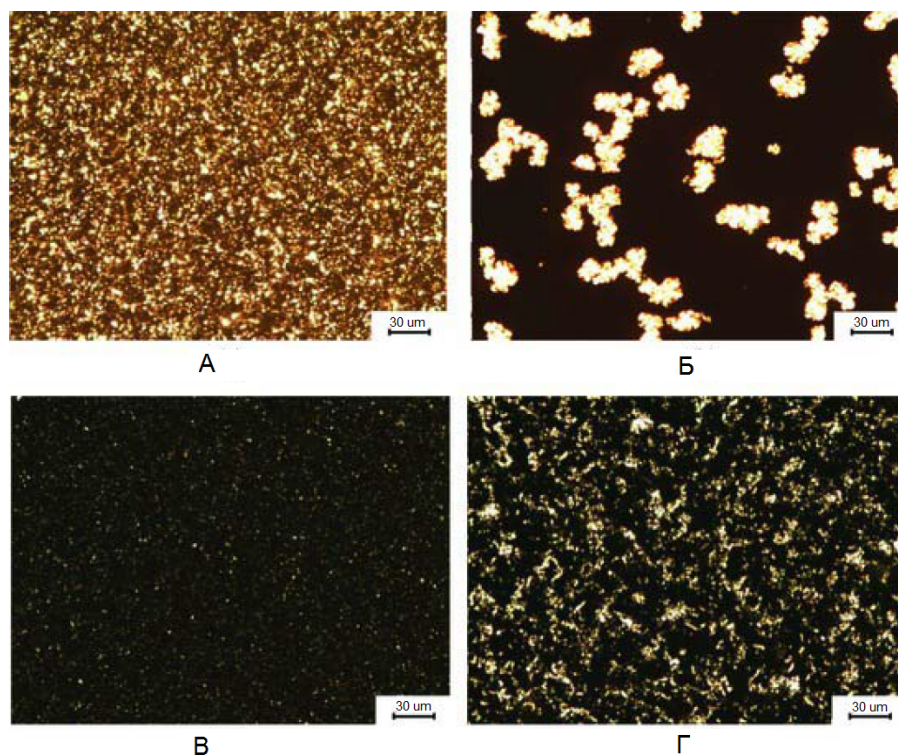
При температурах около или ниже ТОКП большинство полимерных ингибиторов и депрессоров принимают участие в процессе со-кристаллизации или адсорбируются на поверхностях растущих кристаллов. Внедрение присадок в кристаллы парафинов нарушают процесс роста, сохраняя текучесть. В работах [74-76] был применен метод симулирования молекулярной динамики с целью изучения эффекта влияния ингибиторов парафиноотложения (АСПО) на механизм роста кристаллов парафинов. В идеальных условиях за основу моделирования кристалла парафина был взят плоский объект прямоугольной формы, при этом вовлечение новых порций молекул парафинов в процесс роста кристалла происходит быстрее на плоской стороне, образуя многослойные образования. В присутствии полимерных присадок, неполярные группы принимают участие в образовании подобных слоев, а полярные части размещаются на внешней грани (рисунок 16, красные линии н-алкановые «хвосты», синие – полярные группы) [61]. Результаты убедительно показывают, что функция ингибиторов заключается в снижении скорости роста слоев, содействии спиральному механизму роста в перпендикулярном направлении относительно первоначального положения. Таким образом, морфология кристаллов может изменяться от прямоугольной структуры к более целостной (подобно сферолиту).



А – участие полимерной присадки в процессе роста кристалла парафина, Б – взаимодействие полимерной присадки с диспергированными частицами асфальтенов в нефти

Рисунок 16 – возможное взаимодействие полимерных присадок с парафинами в процессе кристаллизации

При температуре незначительно выше ТОКП проявляется эффект солюбилизации и ингибиторы парафиноотложений (АСПО) могут благоприятно взаимодействовать с растворенными в нефти парафинами за счет Ван-дер-ваальсовых сил между длинными алкильными группами полимерных присадок и парафинами. Найдено, что добавление полимерных присадок приводит к образованию больших кристаллических агрегатов (рисунок 17) [63].



А и В – нефти до введения присадки, Б и Г – обработанные присадками нефти

Рисунок 17 – Влияние присадок на высокопарафинистые нефти



Зачастую успешно применяемые промышленные ингибиторы имеют комплексную природу и состоят из смеси полимеров, ПАВ, полициклических углеводородов и полярных растворителей. Составляя химические формулировки ингибиторов, необходимо уделять особое внимание не только на сокристаллизацию макромолекул с парафинами и АСПО, но и на стабильность кристаллов парафинов в нефтяной коллоидной дисперсной системе, приводящей к улучшению смачиваемости поверхности АСПО, улучшению текучести сырой нефти (уменьшение температуры потери текучести и вязкости).

#### 1.4.3 Типы полимерных ингибиторов парафиноотложений и депрессорных присадок

##### 1.4.3.1 Полиэтилен и сополимеры на его основе

В работе [77] использованы аморфно-кристаллические ингибиторы парафиноотложения, состоящие из способного кристаллизоваться полиэтилена (ПЭ), и аморфных частей, таких как полибутен (ПБ), полиэтиленпропилен (ПЭП). Оптимальная концентрация ингибиторов составляет около 1000 ppm, при этом происходит процесс самосборки в упорядоченную структуру в нефтяной фазе (рисунок 18), наблюдается эффективное понижение напряжения сдвига элементарных слоев нефти, но существенным недостатком данного ингибитора является увеличение скорости осаждения парафинов

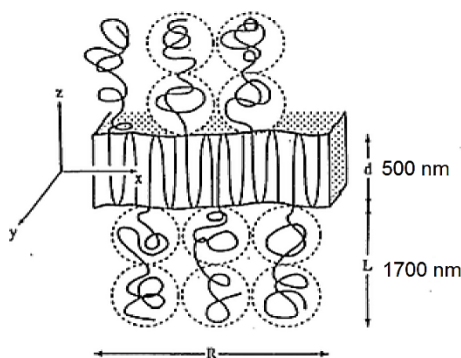


Рисунок 18 – Строение аморфно-кристаллических ингибиторов

Наиболее известным ингибитором парафиноотложения на основе сополимера полиэтилена, нашедшим широкое применение в нефтяной промышленности, является сополимер этилена и винилацетата (ЭВА) с примерной молекулярной массой от 1000 до 30000 Дальтон. Данный вид присадки применяется с середины 80-х годов до наших дней без существенных изменений. Сополимеры ЭВА (рисунок 19) не имеют упорядоченной структуры и относятся к низкомолекулярным полимерам [56, 58, 76, 78-82]. Структура макромолекул сополимера ЭВА такова, что в большей степени является блоксополимером, с чередующимися блоками полиэтилена и винилцетата. Такая структурная особенность вызвана разной степенью активности мономеров [83, 84].

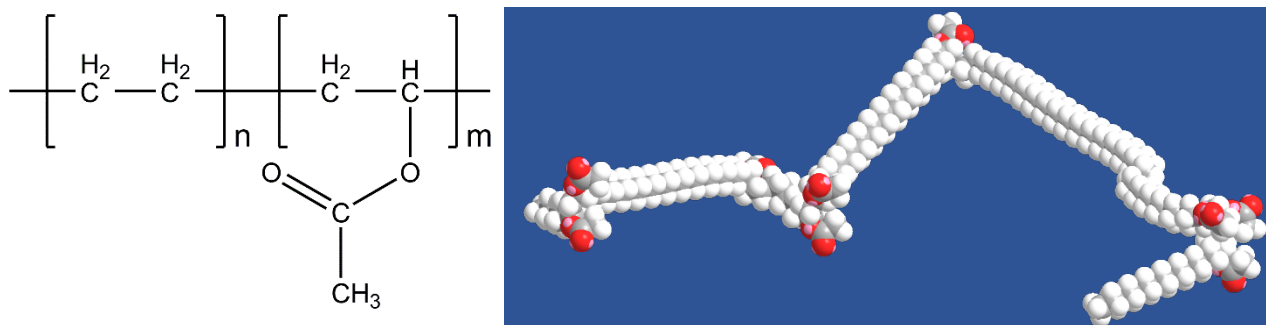


Рисунок 19 – сополимер этилена и винилацетата (ЭВА)

Ключевым параметром, определяющим эффективность присадки в данном случае, является степень содержания винилацетата в макромолекуле и выражается в процентном содержании. Можно ожидать, что чистый полиэтилен способен совместно кристаллизоваться с молекулами парафина и оказывать незначительное влияние на процесс кристаллизации. Увеличение содержания винилацетата снижает кристалличность и увеличивает растворимость вследствие увеличения полярности, некоторые присадки ЭВА могут быть даже частично гидролизованы [85]. Боковые группы ЭВА препятствуют росту кристаллов парафинов, тем самым снижая температуру потери текучести (ТПТ) и ТОКП. Высокое содержание ацетатных групп понижают способность сокристаллизации в целом, негативно влияя на эффективность. Обычно оптимальным содержанием ацетатных групп в сополимере является 25-30% [58, 79]. Присутствие большого содержания асфальтенов в нефти также влияет на эффективность ЭВА [56].

Показано, что действие ЭВА зависит не только от содержания винилацетата, но и от средней молярной массы парафинов, размера молекулярных цепей парафинов ( $C_n$ ) и содержания парафина в системе. Результаты таблицы 2 в системах, содержащих парафины с большей молярной массой и большим содержанием короткоцепных молекул (рисунок 20). Подтверждено, что наилучшим эффектом обладают композиции ЭВА с содержанием винилацетата около 30% [86].

Рецептуру ДП на основе ЭВА обычно готовят в органических (ароматических) растворителях. Поэтому их эффективность может быть улучшена достижением синергетического эффекта между ДП и растворителем. Lashkarbolooki и др. [87] исследовали влияние различных растворителей на эффективность действия ЭВА, в результате чего была подобрана оптимальная рецептура, которая включает 50% ЭВА + 25% ацетона + 25% п-ксилола. Данная рецептура позволила снизить количество осаждённых парафинов на 53%.

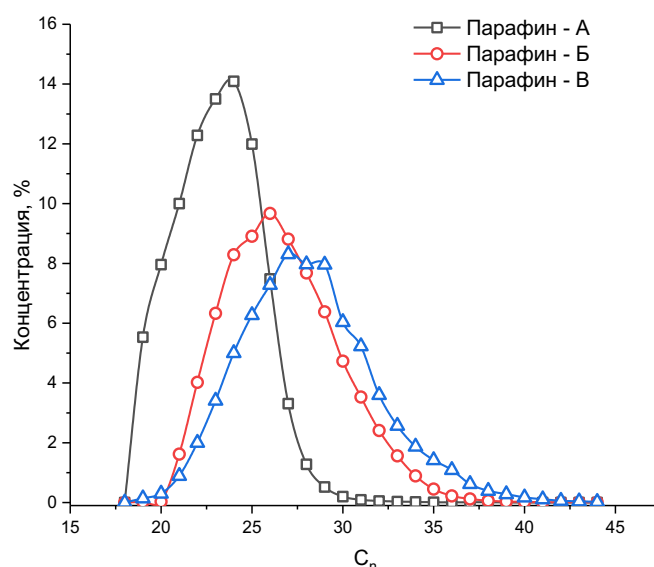


Рисунок 20 – модельные смеси парафинов различного углеродного состава

Таблица 2- Влияние концентрации ЭВА на ТПТ различных парафинов

Тип ДП	Концентрация, ppm	ТПТ ( $\pm 3$ °C)					
		Парафин - А		Парафин - Б		Парафин - В	
		5%	10%	5%	10%	5%	10%
Без ДП	0	-3	6	9	21	21	27
ЭВА 6.5 (19% ВА)	100	-	0	-	21	21	-
	500	-15	-9	18	18	21	-
	1000	-	-18	-	-	18	27
ЭВА 9.7 (28% ВА)	100	-	-9	-	21	-	-
	500	$\leq -24$	$\leq -24$	18	24	21	-
	1000	-	-	-	24	21	27
ЭВА 10 (28% ВА)	100	-	-3	-	21	-	-
	500	$\leq -24$	$\leq -24$	$\leq -24$	21	21	27
	1000	-	-	$\leq -24$	24	21	27

Jafari Ansaroudi и др. с помощью электронной сканирующей микроскопии (СЭМ) показано, что добавка ЭВА к нефти приводит к модификации морфологии кристаллов парафинов (рисунок 21) [88].

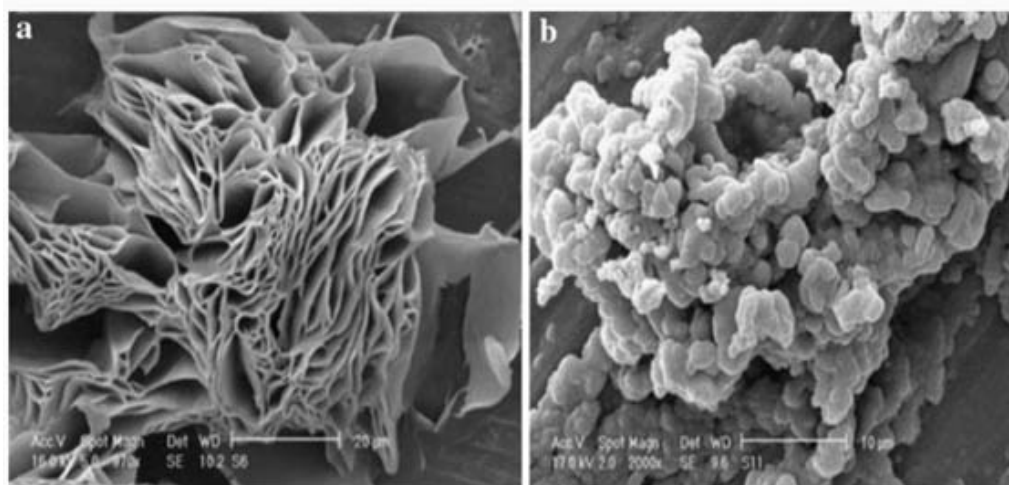


Рисунок 21 – Результаты СЭМ парафиновых кристаллов без добавления ЭВА (слева) и с добавлением 100 ppm ЭВА (справа) [88]

Помимо ЭВА также широко известны такие ДП как полиэтилен-поли(этилен-пропилен) (ПЭ-ПЭП), поли(этилен-бутен) (ПЭБ) а также поли(малеиновый ангидрид- $\alpha$ -олефин) [9]. Исследования показали, что эффективность всех этих реагентов зависит от их молекулярной структуры, общей молярной массы парафинов, процентного распределения молекул с различным  $C_n$  в составе парафинов, а также содержания в нефти асфальтенов.

Частично гидролизированные ЭВА сополимеры, содержащий гидроксильные группы, были заявлены авторами как наиболее активные ингибиторы парафиноотложения [85, 89]. Также, модификации ЭВА, за счет омыления со спиртами нормального неразветвленного строения с числом атомов углерода от 5 до 10, позволяют снизить ТПТ транспортируемой нефтесмеси Кумколь-Акшабулак (60:40) с +15 до 0°C [80].

Для аморфно-кристаллических парафинов наиболее важным фактором, от которого зависит эффективность ингибирования является молекулярная масса полимера и степень разветвленности [55]. Например, сополимер поли(этилен-бутен) (отношение этилен/бутен = 4,5 5,7/1), обладающий высокой тенденцией к кристаллизации, наиболее эффективен для тяжелых молекул парафинов, в то время как сополимер поли(этилен-бутен) (отношение этилен/бутен = 1,8 2,4/1), обладающий менее выраженной тенденцией к кристаллизации, более эффективен для «легких» парафинов.

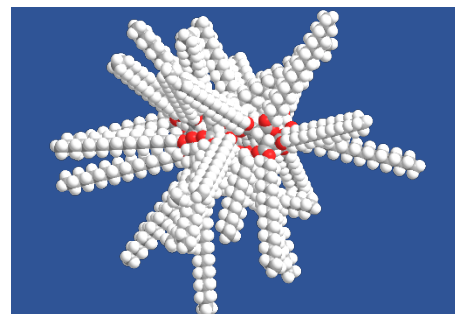
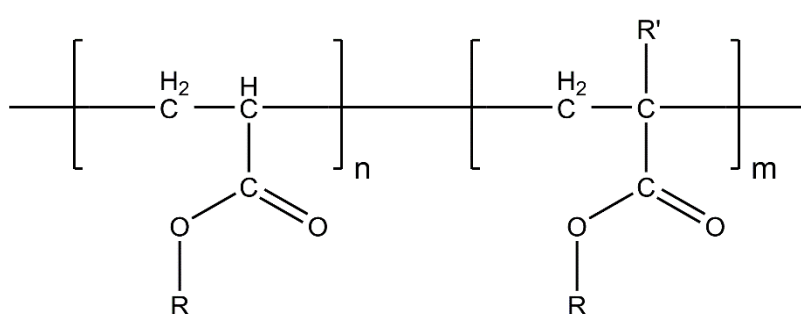
#### 1.4.3.2 Комбинированные полимерные присадки

Комбинированные полимеры являются наиболее предпочтительным классом ингибиторов парафиноотложения. В ряде случаев, когда ТОКП выше 30°C, даже такие ингибиторы не могут гарантировать длительную эффективность предотвращения парафиноотложения (АСПО) потому, что молекулы парафинов значительно длиннее боковых ответвлений комбинированных полимеров. Поэтому полностью отказаться от технологии

очистки трубопроводов специальными устройствами, используя скребки, невозможно.

Комбинированные полимеры зачастую создаются на базе акриловых (метакриловых) мономеров и малеинового ангидрида.

Существует множество работ, в которых использовали эфиры акриловых или метакриловых кислот в качестве ингибиторов парафиноотложений (рисунок 22) [26, 27, 51, 74, 90-94]. Эфирные группы представляют собой неразветвленные алифатические спирты, содержащие от 16 и больше атомов углерода. Оптимальной длиной боковых ответвлений является 18 атомов углерода, использование более длинных первичных спиртов (больше 18 углеродных атомов) влияет на возрастание конечной стоимости продукта. По результатам лабораторных исследований [95] считается, что для парафинистых нефтей, в составе которых преимущественно преобладают парафины с длиной 20-29 атомов углерода, оптимальное значение длинных эфирных групп составляет от 20 до 24 атомов углерода, молекулярный вес 30000 – 40000 Дальтон. Предполагается, что температура плавления ингибиторов парафиноотложения должна совпадать с ТПТ нефти. Была показана высокая активность ингибиторов (длина эфирных групп составляла 18 атомов углерода), при концентрации 100 ppm, ТОКП снижалась для растворов парафинов с низкой молекулярной массой (не более C24), но в случае с растворами парафинов (C36 и выше) эффективность ингибирования была минимальной или совсем отсутствовала [96]. Сделан вывод о том, что нет необходимости, чтобы все акрилатные (метакрилатные) группы имели длинные алифатические «хвосты», достаточно 60% от длины макромолекулы для достижения максимальной эффективности, остальные 40% эфирных групп содержали метильные радикалы.



R' – водород (акриловая кислота), R – длинноцепной алифатический «хвост»

Рисунок 22 – Эфиры полиакриловой (метакриловой) кислоты

Для сервисных компаний важным является наличие широкого выбора коммерчески доступных комбинированных полимеров, т.к. в каждом конкретном случае необходимо регулировать длину боковых цепей. Для этих целей были успешно разработаны специальные полимеры с широким

распределением разной длины алкильных групп. В этом случае эти ингибиторы можно трактовать как универсальные [97].

При сополимеризации стеарилакрилата (метакрилата) с небольшим содержанием гидроксиэтилакрилата (не более 10 – 15%) с последующей реакцией этерификации гидроксильных групп с хлорангидридом стеариновой кислоты происходит внедрение гидрофобных «хвостов» непосредственно в макромолекулу. Преимуществом данного метода является то, что не используются дорогие алифатические первичные спирты, такие как докозанол или бегениловый спирт [98].

Существуют патенты, в которых использованы различные мономеры в качестве добавки к акрилатным (метакрилатным) эфирам с дальнейшим проведением реакции сополимеризации. К ним относятся сополимеры эфиров акриловой (метакриловой) кислот с акриловой (метакриловой) кислотой, винилпиридином, N-винилпирролидоном. Соплимеры стеарилакрилата и аллилполиэтиленгликоля используются совместно с полиизобутеновыми и алкилфенолформальдегидными смолами [99]. Терполимеры, содержащие в своей макромолекуле акрилатные (метакрилатные) эфиры с различной длиной боковых цепей, 2- или 4- винилпиридины, стирол, винилацетат или винилбензоаты также проявляют высокую эффективность предотвращения парафиноотложения. Использование коммерчески доступных смесей спиртов состоящей из 7% C<sub>18</sub>, 58% C<sub>20</sub>, 30% C<sub>22</sub>, 6% C<sub>24</sub> позволяет произвести реакцию переэтерификации полиметил(мет)акрилата (молекулярная масса 20000-30000 Дальтон), катализируемую основаниями. Эффективность такого рода присадок возможно связана с различной длиной молекул парафинов, участвующих в процессе кристаллизации. Эти полимеры используют в комбинации с производными полиэтилена в нефтерастворимых ПАВ, а наличие азотсодержащих групп в боковых ответвлениях макромолекулы полиалкил(мет)акрилата (привитой сополимер) улучшает эффективность присадок, что достигается путем введения очень малого количества дивинильных мономеров, таких как дивинилбензол или бутилен-1,4-диакрилат [51].

Наряду с использованием (мет)акриловой кислоты для производства комбинированных полимеров широкое применение получил другой коммерчески доступный мономер – малеиновой ангидрид. Малеиновый ангидрид легко сополимеризуется с другими винильными мономерами. Для внедрения в макромолекулу длинного алифатического «хвоста», ангидридная группа может быть подвергнута реакции этерификации с получением моно- или диэфиров, тиоэфиров, имидо-содержащих групп, используя длинноцепные алифатические спирты, алкилмеркаптаны, алкиламины. Одним из представителей подобного класса комбинированных полимеров является сополимер малеинового ангидрида и 1-октадецена (рисунок 23), где на каждые четыре атома углерода приходится один длинноцепной алкильный «хвост», при «раскрытии» ангидридной группы можно увеличить плотность «хвостов» в макромолекуле.

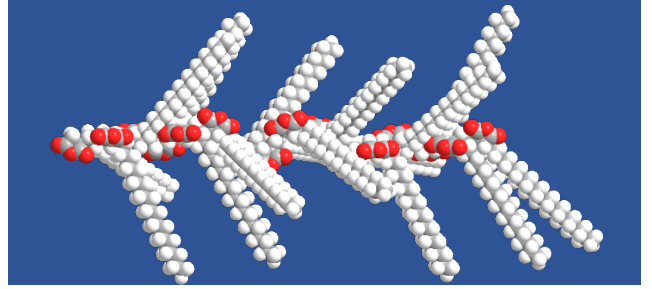
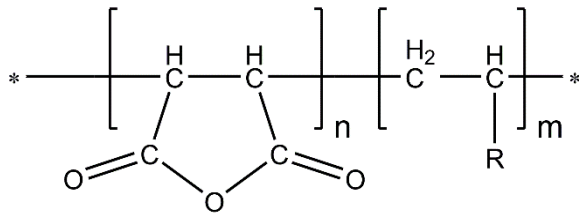


Рисунок 23 – Сополимер малеинового ангидрида и 1-октадецена, где R – C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> и выше

Сополимеры на основе малеинового ангидрида имеют чередующуюся структуру «-А-Б-А-Б-А-Б-», что объясняет более высокую эффективность ингибирования парафиноотложений по сравнению с сополимерами статистической структуры. Так, сополимеры (мет)акриловых эфиров длинноцепных алифатических спиртов (количество атомов углерода больше 16) и малеинового ангидрида обладают улучшенными свойствами и в большинстве случаев превосходят аналоги сходной структуры на основе полиалкил(мет)акрилатов (рисунок 24) [100]. Общая эффективность может быть увеличена при добавлении сополимеров ЭВА за счет синергетического эффекта.

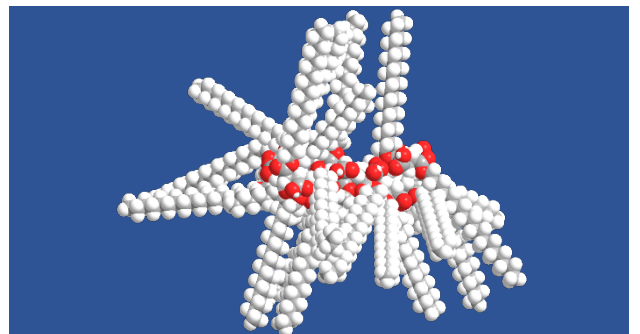
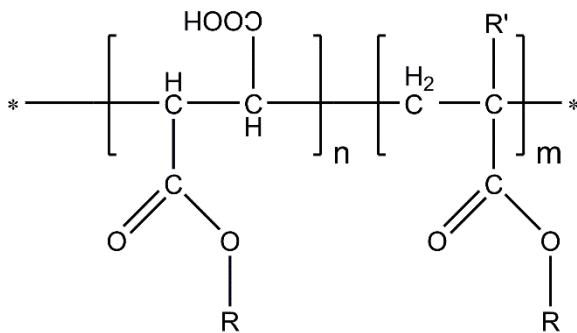


Рисунок 24 – Сополимер на основе моноэфира малеинового ангидрида и эфира (мет)акриловой кислоты, где R' – H или CH<sub>3</sub>, R – алифатический «хвост»

Использование ингибиторов на основе сополимеров малеинового ангидрида (длина гидрофобных «хвостов» <C<sub>18</sub>) по отношению к высокопарафинистым нефтям (углеродное число нефти >> C<sub>24</sub>) является малоэффективным. По-видимому, количество углеродных атомов алкильных групп гидрофобных «хвостов» должно примерно совпадать со средним углеродным числом нефти. Использование разветвленных спиртов изомерного строения в структуре сополимеров также снижает эффективность. Было доказано, что моноэфиры малеиновых полимеров более эффективны, чем соответствующие диэфиры по способности снижать температуру помутнения, однако оба вида полимеров имеют примерно одинаковую эффективность

снижения ТПТ и чем больше молекулярная масса, тем эффективнее происходит этот процесс.

Сополимеры малеинового ангидрида и-олефинов могут быть обработаны длинноцепными алифатическими аминами с целью увеличения количества боковых ответвлений. Например, при взаимодействии сополимера малеинового ангидрида/октодецен-1 с 1-октадециламином образуется эффективный ингибитор парафиноотложения полиоктадецилмалеимид-со-октодецен (рисунок 25).

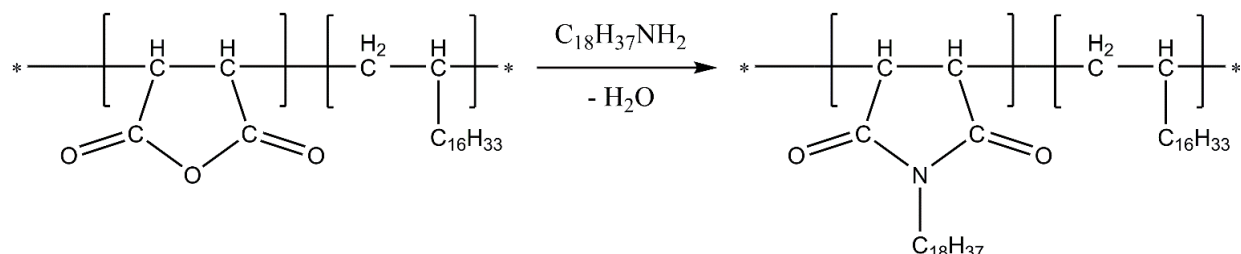
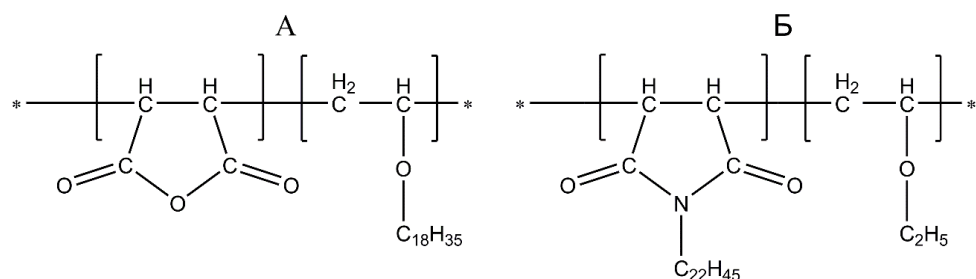


Рисунок 25 – Получение сополимера на основе полиоктадецилмалеимида и 1-октодецена

Другой путь внедрения гидрофобного «хвоста» в сополимеры на основе малеинового ангидрида это использование алкилвинильных простых эфиров. Например, широкий спектр сополимеров на основе малеинового ангидрида и октодецилвинилового эфира, малеинового ангидрида и этилвинилового эфира, модифицированного докозаниламином (рисунок 26) на основе алифатических эфиров многоатомных спиртов, оказывает положительный синергетический эффект.



А – сополимер малеинового ангидрида и октодецилвинилового эфира,  
Б – сополимер малеинового ангидрида и этилвинилового эфира  
модифицированный докозаниламином

Рисунок 26 – Сополимеры на основе малеинового ангидрида

Казахстанскими учёными был разработан способ модификации промышленно доступного сополимера стирола и малеинового ангидрида (стиромаль) полисорбатом TWEEN 85 (рисунок 27) [101]. Реакция модификации стиromaля протекает с раскрытием ангидридной группой малеинового ангидрида гидроксильной группой TWEEN85 в присутствии пиридина как катализатора. Полученный полимер SMATWEEN обладает способностью выполнять роль деэмульгатора и депрессорной присадки. Деэмульгирующая способность была протестирована в отношении эмульсий с месторождений



Кызылкия, Кенлык, в диапазоне концентраций 30-90 ppm эффективность 88-99 % соответственно. В случае применения SMATWEEN в качестве депрессорной присадки в отношении нефти Кумколь (200 ppm), Жетыбай (5000 ppm) и нефтесмеси Кумколь-Акшабулак (200 ppm) депрессия температуры составила 15, 15 и 21°C соответственно.

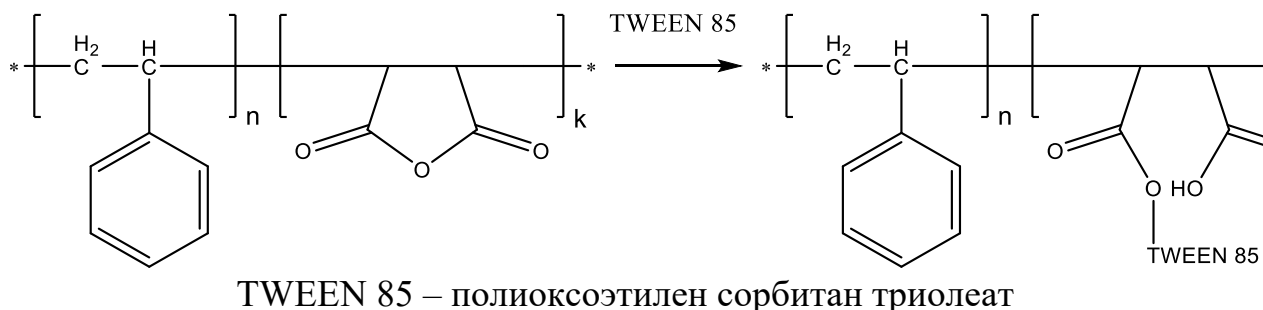


Рисунок 27 – мультифункциональная полимерная присадка на основе стиромалея - SMATWEEN

### 1.5 Заключение

Таким образом, анализ литературных источников показывает сложность проблемы, связанной как с самими нефтями и нефтесмесями, транспортируемыми по казахстанским нефтепроводам, так и структурой, составом, молекулярной массой и полидисперсностью полимерных депрессантов. Проблема усугубляется еще тем, что до сегодняшнего времени не существует единого общепринятого мнения относительно механизма ингибирования кристаллообразования парафинов.

Наиболее распространенным и надежным является способ «горячей перекачки». Однако печи путевого подогрева являются источником выброса вредных веществ, что является энергозатратной и ведет к увеличению платежей за загрязнение природной среды. Также не исключается возможность возникновения аварийных ситуаций, что может привести к экологическим и техническим проблемам.

Для добычи, подготовки, транспортировки и переработки нефти Казахстан импортирует химические реагенты (полимеры, поверхностно-активные вещества, ингибиторы коррозии присадки) и катализаторы из стран ближнего и дальнего зарубежья, тратя на их покупку огромные средства и тем самым, входя в технологическую зависимость. В связи с этим разработка отечественных реагентов для нефтяной отрасли Республики, конкурирующих с зарубежными аналогами, выдвигается в разряд первоочередной задачи и представляет особую актуальность.

Депрессорные присадки к нефтям и тяжелым нефтепродуктам — это нефтерастворимые синтетические полимерные продукты, которые при введении в небольших количествах в мазут или нефть с повышенным содержанием парафина способны изменять ее реологические свойства, особенно вязкость и напряжение сдвига. Механизм действия депрессорных присадок определяется их способностью адсорбироваться на возникающих при хранении или

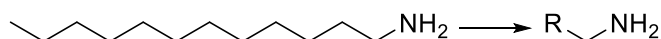
транспортировке нефти кристаллах парафина и препятствовать образованию плотной кристаллической решетки. Вследствие этого дальнейший рост кристаллов парафина затрудняется, уменьшается их способность к агрегации и образованию отложений. Поскольку ввод присадки существенно изменяет процесс кристаллизации в парафинистых нефтях, не существует универсальной присадки, которая могла бы эффективно применяться для понижения температуры застывания и вязкости всех нефтей. Поэтому для нефти каждого месторождения присадка подбирается экспериментальным путем и технология ее ввода в сырую нефть разрабатывается индивидуально. Большинство присадок, используемых в настоящее время, представляет собой многокомпонентную смесь для усиления синергетического эффекта.

Поскольку ввод присадки существенно изменяет процесс кристаллизации в парафинистых нефтях, не существует универсальной присадки, которая могла бы эффективно применяться для понижения температуры застывания и вязкости всех нефтей. Поэтому для нефти каждого месторождения присадка подбирается экспериментальным путем и технология ее ввода в сырую нефть разрабатывается индивидуально. На основании анализа литературных источников установлено, что большинство присадок, используемых в настоящее время в промышленности, представляет собой многокомпонентную смесь для усиления синергетического эффекта. В свою очередь эффективность полимерных присадок (депрессантов) зависит от множества факторов, в число которых входят: структура и состав АСПО, количество длинноцепных и тугоплавких парафинов, структура полимерного скелета, растворителя и боковых ответвлений. Остается лишь предположить, что наилучший результат обеспечивается за счет высокого морфологического сродства между полимерными добавками и парафинами. Данное сродство может быть достигнуто путем контролируемого гидрофобного модифицирования используемых полимеров.

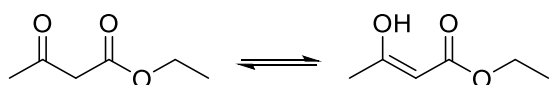
## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Материалы

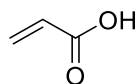
Длинноцепные алифатические амины неразветвленной структуры: додециламин (ДДА), тридециламин (ТДА), тетрадециламин (ТетраДА), гексадециламин (ГДА), октадециламин (ОДА) представляют собой продукты фирмы Sigma-Adrich, чистота 90-97%. Использовались без дополнительной очистки.



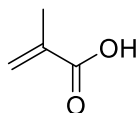
Этиловый эфир ацетоуксунной кислоты (АУЭ) продукт фирмы Sigma-Adrich, чистота 97%. Использовалась без дополнительной очистки.



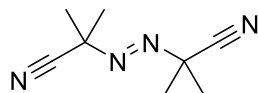
Акриловая кислота (АК) представляет собой продукты фирмы Sigma-Adrich. Кислоты перегонялась при остаточном давлении (15-20 мбар) для удаления ингибитора и хранилась при низкой температуре (-12°C).



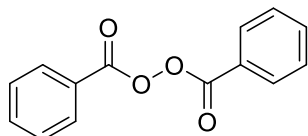
Метакриловая кислота (МАК) представляет собой продукты фирмы Sigma-Adrich. Кислоты перегонялась при остаточном давлении (15-20 мбар) для удаления ингибитора и хранилась при низкой температуре (-12°C).



В качестве инициатора свободнорадикальной полимеризации использовали азобисизобутиронитрил (АИБН), продукт фирмы Sigma-Adrich, чистота 98%. Использовалась без дополнительной очистки.



В качестве инициатора свободнорадикальной полимеризации использовали перекись безоила (БП), продукт фирмы Sigma-Adrich, чистота 98%. Использовалась без дополнительной очистки.



Растворители: ацетон, этанол, бензол, толуол, о-ксилол, гексан, диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) были перегнаны непосредственно перед применением.

Бидистиллированная деионизованная вода (электропроводность 18 МОм) подготавливалась с использованием деионизатора Puris EXPE-UP ultra-pure polisher (Корея) снабженного УФ-лампой и микрофильтром 0,2 мкм.

## 2.2 Оборудование

Бидистиллятор GFL 2104 (Германия, 2010)

Деионизатор Puris EXPE-UP ultra-pure polisher (Корея, 2013)

Криотермостат Lauda Proline RP 845 (Германия, 2013)

Термостат ВТ8-2 Термекс (Россия, 2014)

Баня водяная Huber CC-112A (Германия, 2013)

рН-метр-Кондуктометр Metrohm Titrando 905 (Швейцария, 2013) дозатор 800 Dosino (Metrohm, Швейцария), управляющей панель 900 Touch Control (Metrohm, Швейцария)

Аналитические весы Adventurer-Pro AV114C (США, 2012)

Вискозиметр Уббелодде ГОСТ 33-2000 (Россия, 2012)

Прибор вакуумной перегонки жидкости ВПЖ-1 (Украина, 2015)

Ротационный испаритель ИКА RV-10 (Швейцария 2015)

ЯМР-Фурье спектрометре Bruker 400 МГц (Германия)

ИК-Фурье спектрофотометр Agilent Carry 660 (США, 2014) оборудованный НПВО приставкой PIKE Technologies ATR-Miracle-Ge (США, 2015)

Дифференциально-сканирующий калориметр Setaram LABSYS evo (Франция, 2011)

Анализатор размеров и заряда частиц Malvern Zetasizer Nanoseries ZS90 (Великобритания 2013).

Гельпроникающий хроматограф Malvern Viscotek 270 (Великобритания 2014).

ГЖХ-масс спектрометр PerkinElmer Clarus 600/560 D GC/MS (США, 2008)

Газо-жидкостный хроматограф Dani MasterGC (Италия, 2012)

Виско-плотномер Штабингера Anton Paar (Австрия, 2013)

Ротационный вискозиметр AntonPaar RheolabQC (Австрия, 2012), измерительная система AntonPaar CC27 и DG42 (Австрия, 2012)

Специализированной термостат Термекс КРИО-ВТ-05-04 (Россия, 2014)

Рентгенофлуоресцентный анализатор PANalytical Epsilon 3 (Нидерланды, 2013)

Конфокальный поляризационный микроскоп Nikon Eclipse LV150N (Япония, 2013).

Поляризационный микроскоп Motic ВАЗРОL (Франция, 2015)

Температурный столик для микроскопа Linkam Scientific LTS120 (Германия, 2014)

## 2.3 Методы исследования

2.3.1 Синтез алкил(амино)кротонатов на основе ацетоуксусного эфира и алкиламинов (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>).

В трехгорлую колбу, снабженную термометром и обратным холодильником, помещали раствор этилового эфира ацетоуксусной кислоты, затем по каплям добавляли выбранный алкиламин при постоянном перемешивании и постоянной температуре в течение 3 ч. Реакционную смесь оставляли на ночь для полного завершения процесса при комнатной температуре. В таблице 3 указаны условия синтеза мономеров на основе этилового эфира ацетоуксусной кислоты и алкиламинов, включая температурный режим и практический выход продукта.

Мономер представляют собой маслянистую жидкость. Чистота полученного мономера подтверждена газохроматографическим методом.

Таблица 3 – Условия синтеза алкил(амино)кротонатов

Алкиламин	Кол-во атомов углерода	Масса алкиламина, г	Масса ацетоуксусного эфира, г	Сокращенное название мономера	Температура реакции, °С	Выход продукта, %
Додециламин (ДДА)	12	10	7,02	КРО12	60	>95
Тридециламин (ТриДА)	13	10	6,53	КРО13	60	>95
Тетрадециламин (ТетраДА)	14	10	6,10	КРО14	60	>95
Гексадециламин (ГДА)	16	10	5,39	КРО16	60	>95
Октодециламин (ОДА)	18	10	4,83	КРО18	60	>95

2.3.2 Полимеризация аминокротонатов и ненасыщенных карбоновых кислот по реакции Михаэля.

Полимеризацию алкил(амино)кротонатов и акриловой кислоты проводили по следующей методике. В ампулу, содержащую бензольный раствор выбранного алкил(амино)кротоната (25 мл) последовательно добавляли акриловую кислоту и АИБН или БП (0,16 ммоль) (таблица 4). Смесь продували инертным газом в течение 15 мин. для удаления растворенного кислорода, далее ампулу запаивали и нагревали на водяной бане до 70 °С в течение 5 ч.

В процессе полимеризации, образующийся полимер выпадал в осадок. После окончания реакции осадок отфильтровывали и многократно промывали раствором ацетона. Тщательно промытые образцы высушивали при 70 °С в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы и хранили в эксикаторе.

Таблица 4 - Синтез гидрофобно-модифицированных полимеров на основе алкил(амино)кротонатов и акриловой кислоты

Алкил(амино)кротонат		Масса АК (МАК), г	АИБН, БП мг	Т °С	Выход продукта, %	Сокращенное название полученного полимера
Сокращенное название мономера	Масса, г					
КРО12	7	1,70	26.67	70	~24	КРО12-МАК
КРО14		1,55		70	~23	КРО14-МАК
КРО16		1,43		70	~20	КРО16-АК
КРО18		1,32		70	~19	КРО18-МАК

2.3.3 Методы исследования алкил(амино)кротонатов и полимеров на их основе

#### 2.3.3.1 ИК-спектроскопия

Исследуемый образец (порошкообразная или жидкая форма) помещался на подложку с кристаллом из Ge в специализированном пробоприемнике НПВО приставки. ИК спектры снимали в диапазоне 4000-780 см<sup>-1</sup>, количество спектров накопления 21 шт.

#### 2.3.3.2 ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопия

Спектры зарегистрированы на спектрометре JNN-ECA 400 компании Jeol (Япония). Рабочая частота спектрометра 400 и 100 МГц на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соответственно. Регистрация спектров осуществлялась при температуре 25°С с использованием таких растворителей как хлороформ (CDCl<sub>3</sub>), ДМСО-d<sub>6</sub> и D<sub>2</sub>O. Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов или атомов углерода дейтерированного растворителя.

#### 2.3.3.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Образец массой от 10 до 20 мг помещали в алюминиевую кювету объемом 60 мкл и помещали в прибор. Диапазон изменения температуры от 30 до 350°С. Скорость набора температуры составляла 5°С/мин. На протяжении всего эксперимента прибор продувался инертным газом аргоном.

#### 2.3.3.4 Газожидкостная хроматография и хроматомасс спектроскопия

Образец с концентрацией 1 мг/мл готовился по подходящем растворителе (гексан, бензол, толуол, дихлорметан, ацетон) и помещался в вials объемом 1,5 мл. Хроматографическая колонка DB-5 представляет собой капиллярную трубку диаметром 0,32 мм, длиной 30 м и толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм. Температурный профиль печи хроматографа составлял от 40°С со скоростью 10°С/мин до 250°С, от 250°С со скоростью 15°С/мин до 330°С, 330°С в течении 10 мин. Температура инжектора 200°С, температура детектора 300°С. Скорость потока подвижной фазы – гелия 1,2 мл/мин.

В случае использования хроматомасс спектрометра температурный профиль печи хроматографа, инжектора и детектора использовался как описано выше, энергия генератора электронов составляла 70 эВ. Хроматографическая колонка MS Elite-5, диаметр 0,53 мм, длина 30 м, толщина неподвижной фазы 5 мкм.

Детальный углеводородный анализ нефти был выполнен с применением методики описанной в ASTM D 5134.

#### 2.3.3.5 Определение среднегидродинамического размера и дзетта потенциала

Исследования динамического светорассеяния проводили на Zetasizer Nanoseries ZS90. 1 мл исследуемого образца с известной концентрацией помещался в кювету и устанавливался в приборе. Путем облучения образца длиной волны 254 нм регистрировали обратное светорассеяние. Для определения заряда частиц в кювету дополнительно устанавливали электрод, способный создавать разность потенциалов на противоположных концах.

#### 2.3.3.6 Определение серы в нефти и нефтепродуктах

Содержание серы в нефтях определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на приборе PANAlytical Epsilon 3 по стандарту ASTM D 2622-05, СТ РК 1321-2004.

#### 2.3.3.7 Определение кислотного числа нефти

Кислотное число нефти определяли по модифицированному методу ASTM D664-01, описанному в [102]. Каждое титрование проводили не менее трех раз с последующим усреднением полученных данных.

#### 2.3.3.8 Определение асфальтенов смол и парафинов в нефти

Содержание парафинов в нефти определяли согласно ГОСТ 11851-85.

#### 2.3.3.9 Определение плотности, и вязкости нефти

Определение плотности, динамической и кинематической вязкости выполняли с использованием вискозиметра Штабингера, SWM 3000 Anton Paar согласно методике описанной в ASTM D7042 - 16e3.

#### 2.3.3.10 Реологические исследования нефти

Реологические исследования были проведены на ротационном реометре RheolabQC Anton Paar, оборудованного измерительными ячейками CC27 и DG42 Anton Paar и термостатирующим устройством ProLine RP 845 Lauda. Образец нефти интенсивно перемешивали в течение 5 мин, далее помещали в измерительную ячейку с объемом 12-18 мл. Программа измерения состояла из трех этапов:

- 1) перемешивание нефти в течении 60 сек со скоростью сдвига 5 сек<sup>-1</sup>;
- 2) стабилизация структуры нефти в течение 300 сек. без перемешивания;

3) измерение напряжения сдвига от изменения скорости сдвига в диапазоне  $0,1 - 100 \text{ сек}^{-1}$  в течение 200 сек.

#### 2.3.3.11 Температуру потери текучести нефти

Температуру потери текучести нефти определяли, а специализированной бане Термекс КРИО-ВТ-05-04 (Россия) с 4-мя рабочими ваннами для определения низкотемпературных характеристик нефтепродуктов согласно ГОСТ 32463-2013.

#### 2.3.3.12 Исследование морфологии кристаллов парафинов

Морфологию парафинов исследовали на поляризационном микроскопе Motic ВАЗРОL оборудованный термостатируемой приставкой Linkam LTS120. Образец нефти помещали на предметное стекло и накрывали покрывным стеклом, далее предметное стекло устанавливалось в термостатируемую приставку. Приставку нагревали до температуры  $70^{\circ}\text{C}$ , выдерживали такую температуру в течении 4-5 минут и снижали температуру до  $0^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . В течении эксперимента изменение морфологии образца регистрировали цифровой камерой, установленной на микроскопе.

#### 2.3.3.13 Модельный резервуар и нефтепровод

Модельный резервуар и нефтепровод были спроектированы на базе Института Полимерных Материалах и Технологий (Алматы, Казахстан), а изготовлены на базе Государственного научно-производственного объединения промышленной экологии «Казмеханобр» (Алматы, Казахстан).

Модельный резервуар для тестирования эффективности ингибирования парафиноотложений полимерными присадками в статическом режиме представляет собой цилиндрический сосуд с двойными стенками, выполненный из нержавеющей коррозионностойкой стали ГОСТ 9940-81 (рисунок 28). Для термостатирования испытуемых нефтей предусмотрены боковые отводы (патрубки) диаметром 10 мм, обеспечивающие циркуляцию теплоносителя при подключении термостата.

Внутренний объем резервуара составляет  $330 \text{ см}^3$ . Основные внешние геометрические параметры  $д * ш * в = 115 * 115 * 125 \text{ мм}$ , вес 1330 гр.



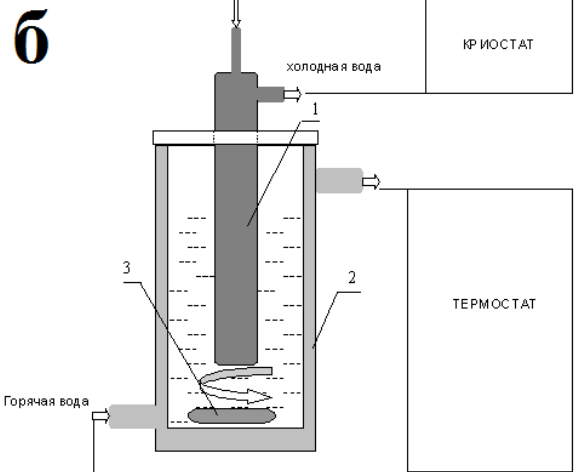


Рисунок 28 – Цилиндрический модельный резервуар (а) и схема его работы (б) для тестирования ингибирования парафиноотложения

Модельный резервуар выполнен из нержавеющей коррозионностойкой стали ГОСТ 9940-81, имеет крышку (рисунок 29а), соответствующую наружному диаметру резервуара, выполненную из эбонита и холодный стержень (рисунок 29б), предназначенный для осаждения АСПО. Холодный стержень подключается непосредственно к криостату для создания широкого диапазона температур от -30 до +80°C. Размеры холодного стержня составляют: диаметр 25 мм, высота 125 мм, внутренний объем 40 см<sup>3</sup>. Вес крышки в сборе с холодным стержнем составляет ~ 550 гр.

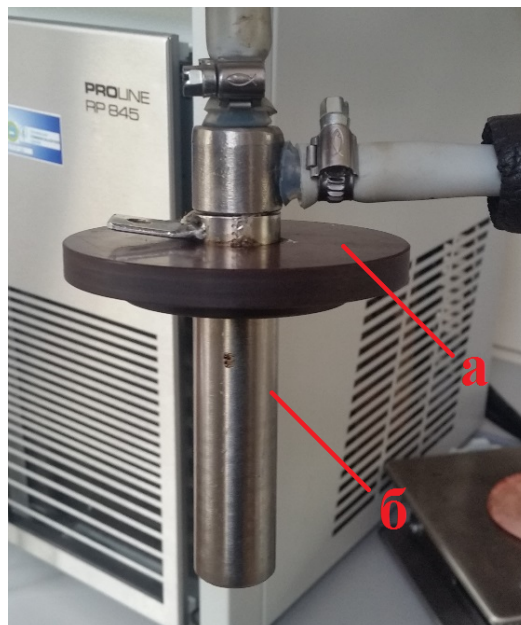


Рисунок 29 – Крышка резервуара с вмонтированным холодным стержнем

Разработанная методика тестирования нефти или нефтесмеси на модельном резервуаре заключается в определении количества выпавших твердых осадков в виде АСПО. Для этого выполняются операции в следующей последовательности:

- а) Нагрев испытуемой нефти или нефтесмеси выше на  $10^{\circ}\text{C}$  максимальной температуры плавления наиболее длинноцепных н-парафинов и термостатирование в течение 15 мин при постоянном перемешивании;
- б) Охлаждение нефти или нефтесмеси до комнатной температуры на воздухе при постоянном перемешивании;
- в) В модельный резервуар, подключенный к нагревательному термостату, наливается 240-270 мл испытуемой нефти или нефтесмеси;
- г) Модельный резервуар монтируется на внешнюю магнитную мешалку, а во внутренний объем помещается магнитный якорь (длина 40-50 мм, диаметр 5-8 мм);
- д) Модельный резервуар закрывается крышкой с вмонтированным холодным стержнем, присоединенным к охлаждающему термостату;
- е) Устанавливается идентичная температура (выше температуры потери текучести на  $3-10^{\circ}\text{C}$ ) на термостатах модельного резервуара и холодного стержня, по достижении заданной температуры нефть или нефтесмесь термостатируется дополнительно 15 мин при постоянном перемешивании;
- ж) Устанавливается температура холодного стержня  $+5^{\circ}\text{C}$  (максимально холодная температура поверхности внутренней полости магистрального нефтепровода в зимнее время), и по достижении данного значения фиксируется время начала эксперимента
- з) Эксперимент длится не менее 6 ч., не допускается изменение каких-либо условий.
- и) По завершении эксперимента, крышка с холодным стержнем вынимается, АСПО счищают в предварительно взвешанную чашку Петри, остаток АСПО удаляют предварительно взвешенной фильтровальной бумагой.
- к) Количество выпавших АСПО определяется по формуле 3:

$$m_{\text{АСПО}} = \frac{(m_1 - m_2) + (m_3 - m_4)}{m_{\text{нефть}}} \quad 3$$

где  $m_1$  – масса чашки Петри с АСПО,  $m_2$  – масса чашки Петри,  $m_3$  – масса фильтровальной бумаги с остатками АСПО,  $m_4$  – масса чистой фильтровальной бумаги,  $m_{\text{нефть}}$  – масса испытуемой нефти.

Полученное значение  $m_{\text{АСПО}}$  выражают в единицах массы  $\text{мг}_{\text{АСПО}}/\text{г}_{\text{нефть}}$ . Таким образом, значение  $m_{\text{АСПО}}$  характеризует максимальное количество выделяющихся АСПО в мг в расчете на 1 г. нефти.

Модельный трубопровод для тестирования эффективности ингибирования асфальтено-смоло-парафинистых отложений (АСПО) в динамическом режиме представлен на рисунках 30, 31.

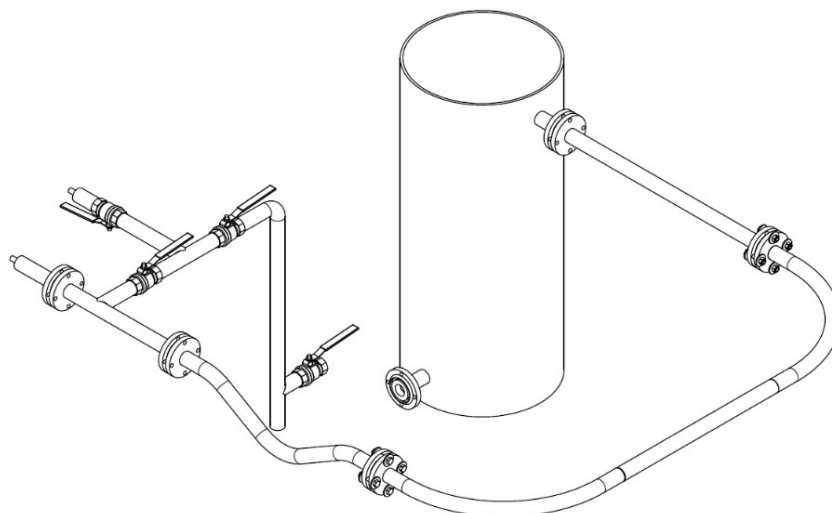


Рисунок 30 – Схематичное изображение модельного трубопровода без насосно-байпасной линии



Рисунок 31 – Установка модельный нефтепровод

Длина модельного трубопровода составляет 3 м, диаметр труб – 20 мм. В модельном трубопроводе предусмотрена камера пуска скребка, необходимая для очистки трубопровода от АСПО с помощью гибких износостойчивых гидрогелевых скребков собственной разработки. Камера пуска представляет собой трубу диаметром 20 мм длиной 150 мм, с одной стороны присоединен гибкий армированный шланг, закрепленный хомутом для перераспределения потока нефти через камеру пуска. Переключаемый поток нефти позволяет использовать течение жидкости в качестве движущей силы для скребков, для этого предусмотрены полнопроходные шаровые вентили того же диаметра. Крепление камеры пуска к испытательному трубопроводу осуществляется

посредством наваренного фланцевого соединения с последующей затяжкой болтовым соединением.

На первом участке трубопровода на расстоянии 500 мм от камеры пуска расположен плавный U-образный (30°) изгиб длиной 200 мм для моделирования реальных условий, когда отдельные участки трубопровода могут залегать на разной глубине.

Прямолинейные участки соединены с поворотным коленом под углом 90° (радиус закругления 80 мм), тип соединения также является фланцевым, болтовым. На прямолинейном участке перед соединением с емкостью модельного нефтепровода располагается небольшой прозрачный участок трубы длиной 200 мм (выполненный из толстостенного органического стекла – полиметилметакрилата) для визуального наблюдения процесса течения нефти.

Давление в трубопроводе создается насосом «НМШ 5-25-2,5-6» и может достигать до 6 атмосфер. Давление регулируется «байпасной» линией, предохраняющей от избыточного давления и большой скорости потока, регулировка осуществляется за счет приоткрывания или перекрывания двух полнопроходных вентилях, расположенных на выходе из емкости с нефтью и перед соединением с основной линии после насоса.

Модельный нефтепровод оснащен участком с терморегулируемой рубашкой по типу «труба в трубе» где циркулирует жидкость из термостата. Температура регулируется в пределах от – 10 до +200°С, что позволяет осаждать АСПО на внутренней полости трубы в результате перепада температур между горячей нефтью и охлаждаемыми стенками трубопровода. В комплект модельного трубопровода входит термостатируемый бак-резервуар для нефти объемом 15 л. Предусмотрено устройство для приема АСПО и скребков в виде сетчатой камеры с мелким размером пор, через которую свободно протекает жидкая нефть, но твердые АСПО и скребки остаются на поверхности сетки. Интервал температуры составляет от комнатной до 100°С.

Во всех фланцевых соединениях использованы уплотнительные кольца из маслостойкой резины (бутадиен-нитрильный каучук – универсальная маслотепломорозостойкого исполнения ГОСТ 12855-77).

Для определения герметичности и работоспособности установка была опрессована водой при давлении 8 атм.

Разработанная методика тестирования нефти или нефтесмеси на модельном трубопроводе заключается в определении количества выпавших твердых осадков в виде АСПО на охлаждаемом участке с последующей очисткой внутренней полости трубопровода гибкими износостойчивыми гидрогелевыми скребками. Гелевые скребки для очистки модельного нефтепровода были синтезированы по методике, описанной в [103-105]. Для этого выполняются действия в следующем порядке:

- а) Устанавливается температура термостата емкости трубопровода, необходимая для эксперимента (в случае добавки полимерных присадок, значение температуры должно быть на 10°С выше температуры плавления наиболее тугоплавкого парафина);

- б) После того, как нефть разогреется примерно до 35-40°C включают насос для циркуляции нефти по трубопроводу. Причем полнопроходные вентили должны быть открыты;
- в) С помощью байпасной линии регулируется скорость потока и давление, необходимые для эксперимента;
- г) При достижении необходимого значения температуры для нефти или нефтесмеси производится добавка полимерного депрессанта (требуется дополнительное время 15-20 мин для равномерного распределения депрессанта по всему объему при неизменных условиях);
- д) Включают охлаждающий термостат, присоединенный к охлаждаемому участку трубопровода, и выставляют необходимое значение температуры для выделения АСПО на внутренней полости трубопровода. По достижении заданной температуры фиксируют время начала эксперимента. Длительность эксперимента не менее 6 ч.;
- е) По истечении времени, перекрывают вентили так, чтобы в камеру пуска не поступала нефть. Откручивают болтовое соединение фланцев и запасывают гидrogелевый скребок, после чего камеру пуска вновь присоединяют к модельному трубопроводу и надежно затягивают болтовое соединение;
- ж) Постепенно открывают вентили к камере пуска скребка для того, чтобы заполнился свободный объем нефтью, далее плавно перекрывают поток основной магистрали для перераспределения потока нефти только через камеру пуска. Поток нефти страгивает с места скребка и продвигает по всему трубопроводу, очищая от АСПО.
- з) В резервуар с нефтью, оборудованный сетчатой ловушкой для АСПО и скребка, попадают счищенные АСПО и отработанный гидrogелевый скребок.
- и) АСПО собирают в предварительно взвешенную чашку Петри и рассчитывают массу выделившихся АСПО на участке длиной  $x$  мм и диаметром 20 мм.
- к) Количества выпавших АСПО на внутренней площади испытуемого участка (10 мм<sup>2</sup>) рассчитывают по формуле 4.

$$m_{\text{АСПО}} = \frac{(m_1 - m_2)}{S} \quad 4$$

где  $m_1$  – масса чашки Петри с АСПО,  $m_2$  – масса чистой чашки Петри,  $S$  – площадь охлаждаемой поверхности участка модельного нефтепровода.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Синтез алкил(амино)кротонатов на основе ацетоуксусного эфира и алкиламинов (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)

Структурное строение этилового эфира ацетоуксусной кислоты (АУЭ) представляет собой промежуточное соединение между кето- формой ацетоуксусной кислоты и енольной формой оксикротоновой кислоты (рисунок 32), т.е. резонансный гибрид, для которого изображенные структуры являются каноническими формами. Это явление в научной литературе известно, как «кето-енольная таутомерия» [106].

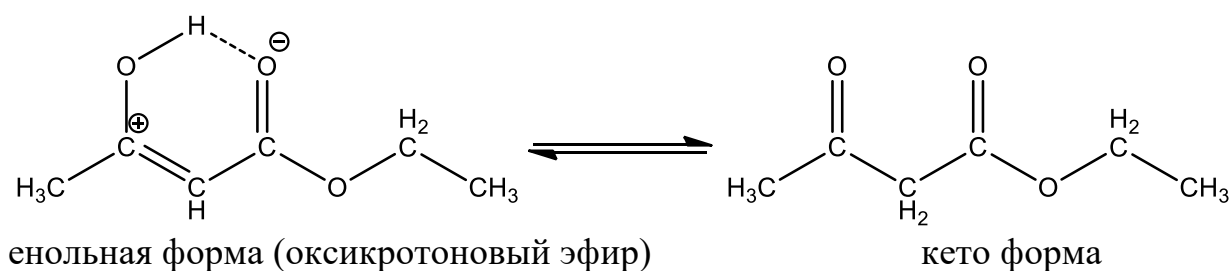


Рисунок 32 – Структурное строение АУЭ

При сравнительно невысокой температуре реакционной среды равновесие смещается в сторону енольной формы, так как эта форма является наиболее энергетически выгодным состоянием молекулы (4.8679 ккал/моль в енольной форме против 11.4348 ккал/моль в кето- форме), а также за счет образования внутримолекулярной водородной связи.

На рисунке 33 представлен ИК-спектр АУЭ. Два интенсивных пика при 1742, 1718 см<sup>-1</sup> соответствуют двум >C=O группам в кето-форме, а пик в области 2985 см<sup>-1</sup> соответствует –CH<sub>3</sub> и –CH<sub>2</sub> группам.

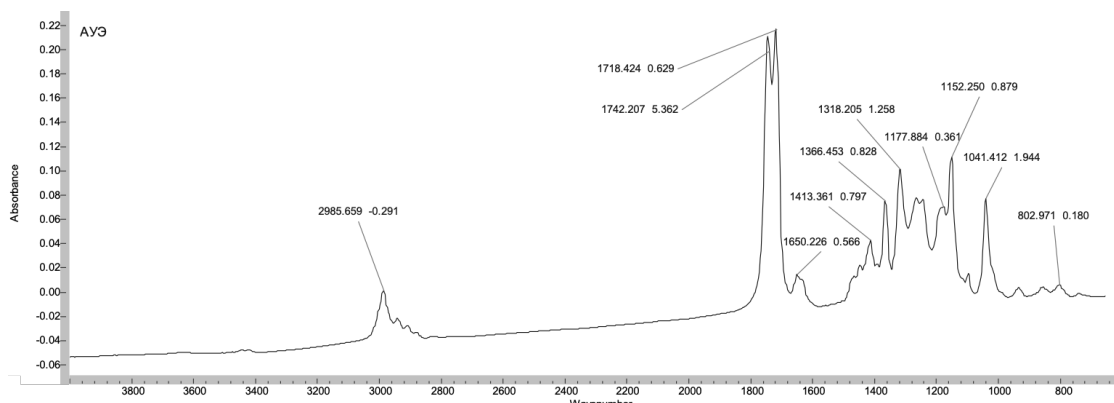


Рисунок 33 – ИК спектр АУЭ

Электронное строение алкиламинов можно представить на примере ДДА. Известно, что полярная ковалентная связь образуется между атомами с

различной электроотрицательностью. Наличие в молекуле полярной связи вызывает поляризацию ближайших двух-трех  $\sigma$ -связей и ведет к возникновению частичных зарядов + или - на соседних атомах. В молекуле ДДА атом азота аминогруппы уменьшает электронную плотность на атоме углерода алкильного радикала (отрицательный индуктивный эффект). При этом атом азота приобретает частичный отрицательный заряд, а соседний атом углерода положительный заряд (рисунок 34).

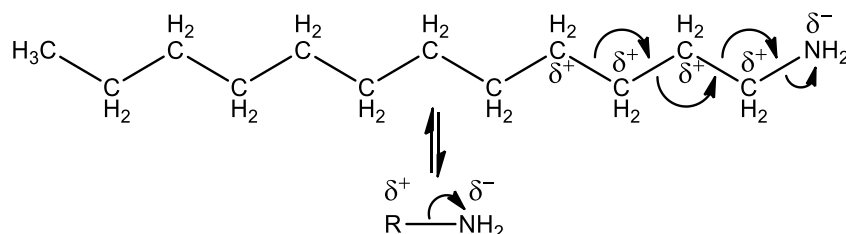


Рисунок 34 – Электронное строение алкиламинов на примере ДДА, где R – алкильный радикал (см. табл. 3)

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что реакция нуклеофильного присоединения алкиламинов с АУЭ возможна только в случае взаимодействия частично положительно заряженного третьего атома углерода ацетоуксусного эфира (енольная таутомерная форма) и частично отрицательно заряженного атома азота аминогруппы алифатических аминов (рисунок 35).

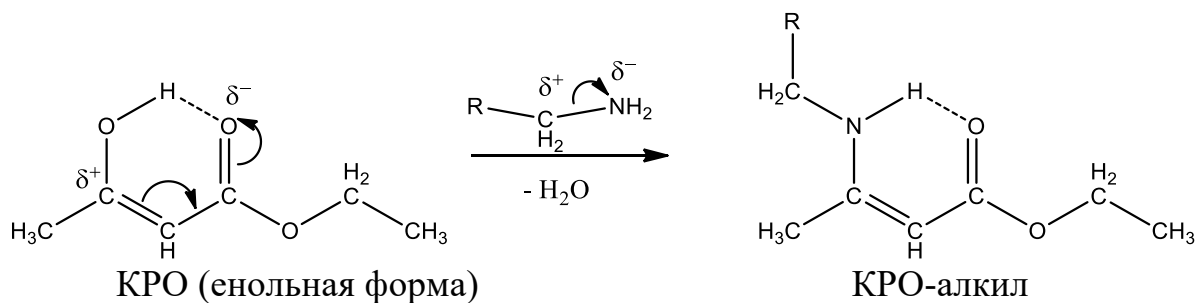


Рисунок 45 – Реакция нуклеофильного присоединения алкиламинов с АУЭ, где R – алкильный радикал (см. табл. 2)

Известно, что алкил(амино)кротонаты, полученные в результате нуклеофильного присоединения алкиламинов с АУЭ, могут находиться в енаминной и иминной таутомерных формах (рисунок 36) [107]. Енаминная форма более стабильна в энергетически выгодном состоянии, чем иминная форма за счет сопряжения двойной связи второго и третьего атома углерода и карбонильной группы, а также за счет образования внутримолекулярной водородной связи. Это связано с тем, что неподеленная пара электронов атома азота сдвигается в сторону сопряжения  $>C=C<$  и  $>C=O$ , тем самым создает частичный недостаток электронной плотности у атома азота. Таким образом, водород при вторичном атоме азота становится более подвижным. В иминной

форме такого явления не наблюдается ввиду образования  $\text{>N=C<}$  связи и, следовательно, отсутствия атома водорода в иминной группе.

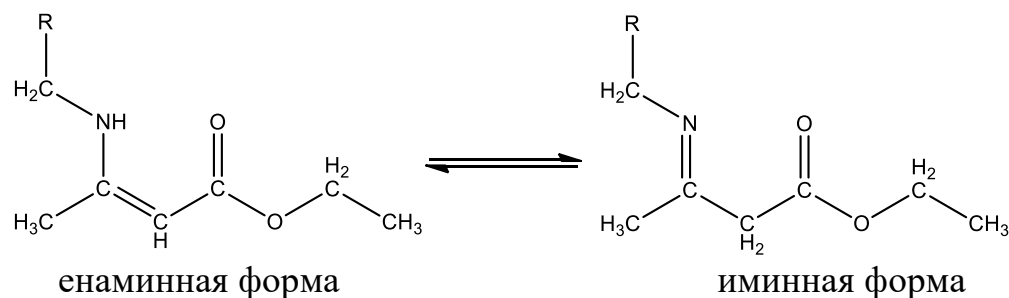


Рисунок 36 – Таутомерия этил-(3-алкиламино)акрилата, где R – алкильный радикал (см. табл. 2)

Структура полученных мономеров доказана методом ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 37). В ИК-спектре КРО12 присутствуют два пика в области полосы поглощения  $2920, 2980 \text{ см}^{-1}$ , которые характерны для  $\text{CH}_2$  групп алкиламинов (рисунок 38) и первичной аминогруппе  $\text{-NH}_2$ ; это свидетельствует об образовании этил-(3-алкиламино)акрилата. Пик в области полосы поглощения  $3283 \text{ см}^{-1}$  соответствует вторичной аминогруппе  $\text{R-NH-R}$ . Пики в области полосы поглощения  $2925, 2854 \text{ см}^{-1}$  соответствуют  $\text{-CH}_3$  и  $\text{-CH}_2\text{-}$  группам. Полосы поглощения в области  $1652, 1610 \text{ см}^{-1}$  соответствуют  $\text{>C=O}$  и  $\text{C=C-}$  группам соответственно. Смещение полосы поглощения  $\text{>C=O}$  группы в низкочастотную область в молекуле алкиламина объясняется сопряжением с двойной связью второго и третьего атомов углерода. Полоса поглощения в области  $1099 \text{ см}^{-1}$  соответствует  $\text{>C-O-C<}$  группам.

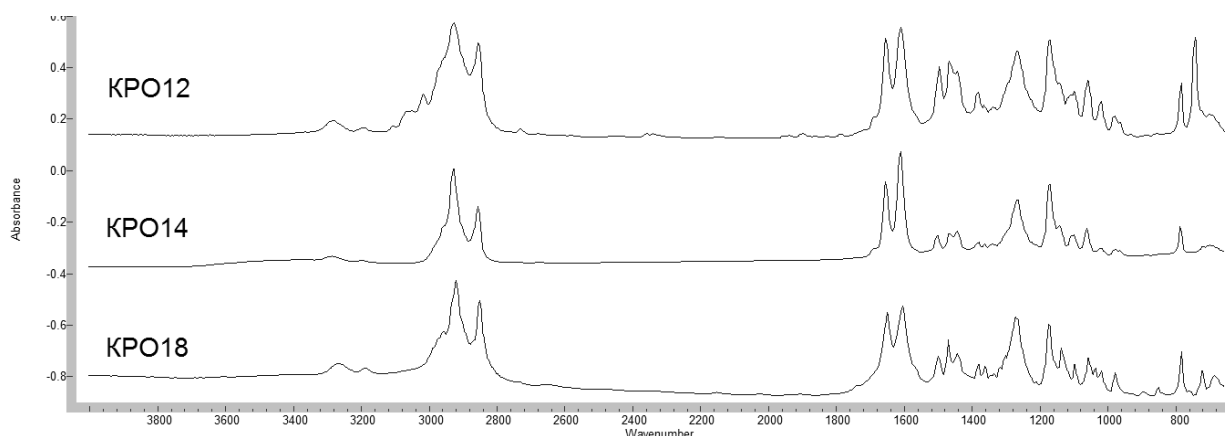


Рисунок 37 – ИК спектры КРО12, КРО14, КРО18



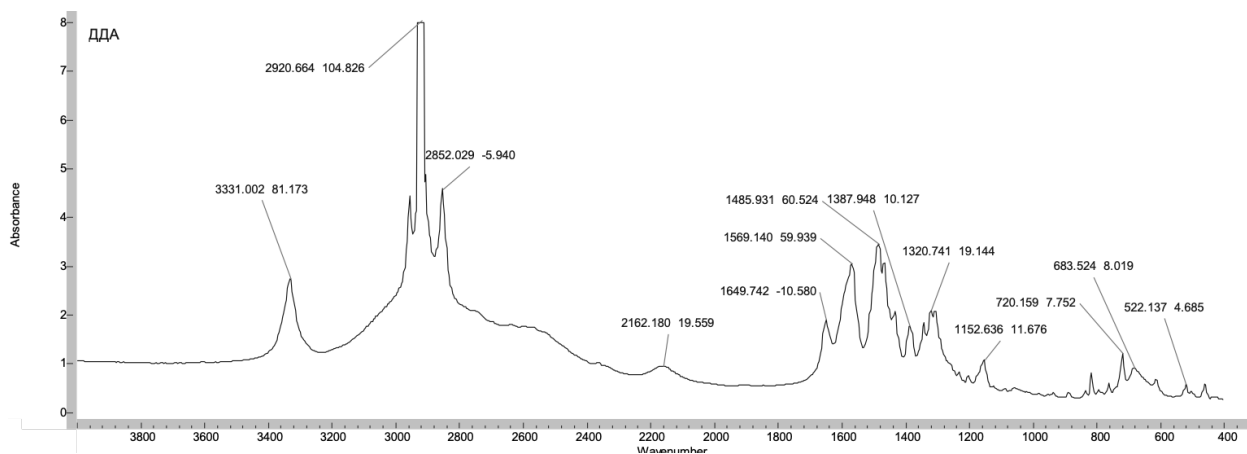


Рисунок 38 – ИК спектр додециламина

На рисунке 39 представлен масс-спектр алкил(амино)кротоната с длиной алифатической части равной 13 атомам углерода (мономер КРО13 Mw = 311,28 г/моль). В масс-спектре присутствует пик молекулярного иона с массой 311, что согласуется с молекулярной массой мономера КРО13, при этом нечетность пика молекулярного иона указывает на присутствие одного атома азота в молекуле.

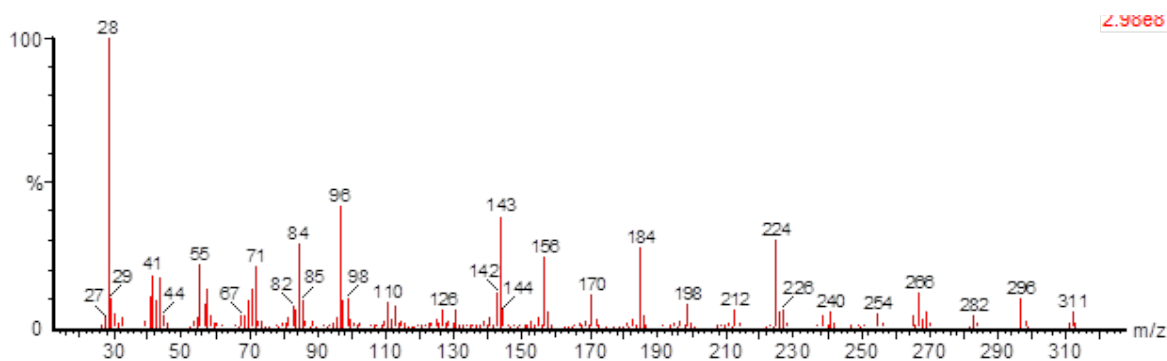


Рисунок 39 – хромато-масс спектр КРО13

На рисунке 40 представлен  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр на примере алкил(амино)кротоната КРО14.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Chloroform-d)  $\delta$  8.45 (t, J = 5.7 Hz, 1H), 4.30 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 3.94 (qd, J = 7.1, 2.3 Hz, 2H), 3.06 (q, J = 6.6 Hz, 2H), 1.77 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 1.43 (p, J = 7.1 Hz, 2H), 1.29 – 1.21 (m, 1H), 1.13 (d, J = 16.1 Hz, 26H), 0.76 (td, J = 6.8, 2.0 Hz, 3H).

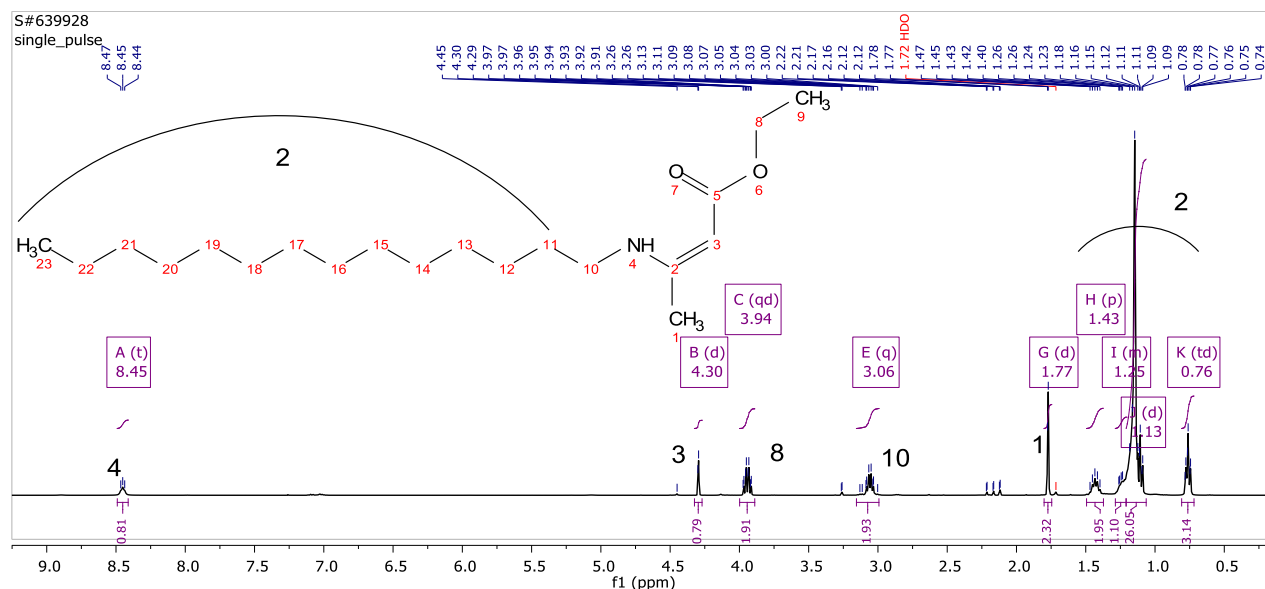


Рисунок 40 –  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр алкил(амино)кротоната КРО14

### 3.2 Полимеризация amino(алкил)кротонатов и ненасыщенных карбоновых кислот по реакции Михаэля

Установлено [11, 69-71], что amino(алкил)кротонаты (КРО12, КРО13, КРО14, КРО16, КРО18) являются структурными аналогами метил-, этил-, изопропил-3-аминокротонатов, которые не подвергаются полимеризации по свободно-радикальному механизму за счет сопряжения  $\pi$ -электронных облаков  $>\text{C}=\text{C}<$  и  $>\text{C}=\text{O}$ , а также из-за дополнительной стабилизации путем образования водородных связей между атомом водорода аминогруппы и кислородом карбонильной группы. Ранее было показано казахстанскими учеными [108, 109], что при добавлении к amino(алкил)кротонатам электроноакцепторных мономеров – ненасыщенных карбоновых кислот (например, акриловой и/или метакриловой кислоты) происходит разрушение внутримолекулярных водородных связей, вследствие чего протекает реакция нуклеофильного присоединения по типу реакции Михаэля с образованием мономеров бетаинового типа. По-видимому, длинноцепные amino(алкил)кротонаты также вступают в реакцию нуклеофильного присоединения с АК и МАК по механизму Михаэля (рисунок 41). При этом происходит перенос атома водорода от вторичного амина amino(алкил)кротонатов к  $\alpha$ -углеродному атому ненасыщенной карбоновой кислоты с образованием мономеров.

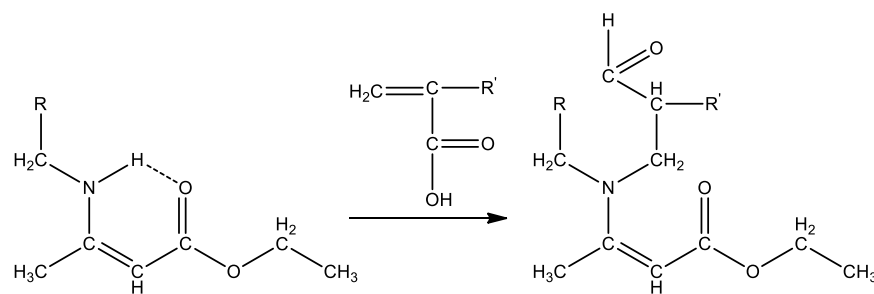


Рисунок 41 – Реакция нуклеофильного присоединения АК и МАК к алкил(амино)кродонатам, где R – алкильный радикал, R' = Н или СН<sub>3</sub> (см. табл. 2)

3.3 Исследование структуры, физико-химических, гидродинамических, конформационных и термических свойств гидрофобно-модифицированных полимеров

3.3.1 Идентификация структуры гидрофобно-модифицированных полимеров методом <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии

На рисунке 42 представлен ЯМР спектр гидрофобно-модифицированного полимера КРО12-МАК.

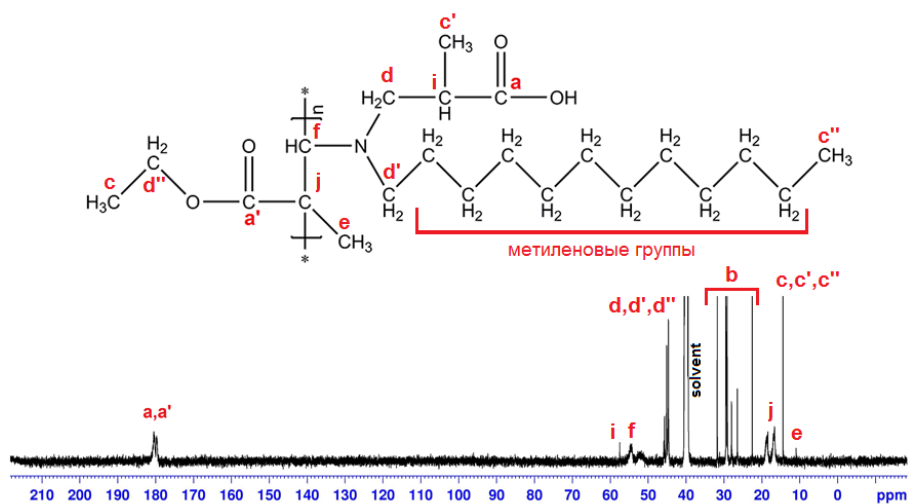


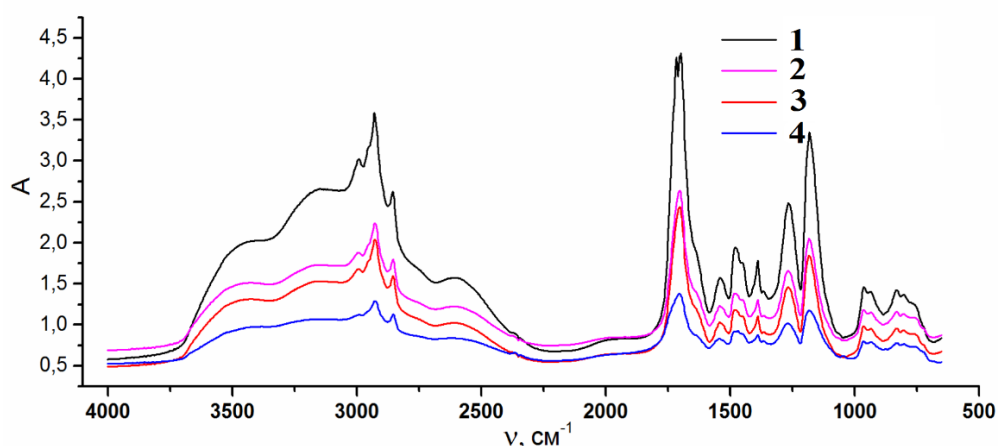
Рисунок 42 – ЯМР <sup>13</sup>C спектр гидрофобно-мидифицированного полимера КРО12-МАК

Пики в области 180 ppm соответствуют химическим сдвигам карбоксильных групп полимера (a, a'), химические сдвиги в области 25–35 ppm относятся к метиленовым группам гидрофобного «хвоста» «b». Пики химических сдвигов в области 45 ppm соответствуют атомам углерода, связанным с такими гетероатомами, как кислород и азот «d, d', d''». Химические сдвиги метильных концевых групп лежат в области 14 ppm «c, c', c''», а также при 10 ppm «e». Химический сдвиг 57 ppm «i» соответствует третичному атому углерода метакриловой кислоты. Широкие пики в диапазонное 16 – 19 ppm «j» и 52 – 55 ppm «f» соответствуют атомам углерода по месту многократного

присоединения мономерного звена. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектры КРО14-МАК, КРО16-АК и КРО18-МАК идентичны ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектру КРО12-МАК за исключением сигналов метиленовых групп, расположенных в боковой цепи «b»

### 3.3.2 Идентификация структуры гидрофобно-модифицированных полимеров методом ИК-Фурье спектроскопии

Структуры гидрофобно-модифицированных полимеров на основе додецил-, (КРО12), тетрадецил-, (КРО14), гексадецил- (КРО16) и октадецил (КРО18) аминокротонатов и акриловой (метакриловой) кислоты КРО12-МАК, КРО14-МАК, КРО16-АК, КРО18-МАК были идентифицированы методом ИК-Фурье спектроскопии (таблица 5). На рисунке 43 представлены ИК спектры КРО12-МАК, КРО14-МАК и КРО18-МАК. В полимерах широкая полоса поглощения при  $3503\text{ см}^{-1}$  соответствует  $-\text{OH}$  группам карбоксильной группы акриловой кислоты. Для  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$  групп характерны полосы поглощения в интервале  $2955\text{--}2849\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения карбонильной группы ( $>\text{C}=\text{O}$ ) лежит в области  $1748\text{ см}^{-1}$ , колебаниям  $-\text{C}-\text{N}<$  и  $-\text{C}-\text{O}-$  групп отвечают полосы поглощения при  $1265$  и  $1160\text{ см}^{-1}$  соответственно. Отсутствие двойной связи при  $1644\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о том, что все двойные связи КРО-R-АК вовлечены в реакцию полимеризации.



1–КРО12-МАК, 2–КРО14-МАК, 3–КРО18-МАК  
Рисунок 43 – ИК-Фурье спектр полимеров КРО-R-МАК

Таблица 5 – Идентификация ИК-Фурье спектров гидрофобно-модифицированных полимеров

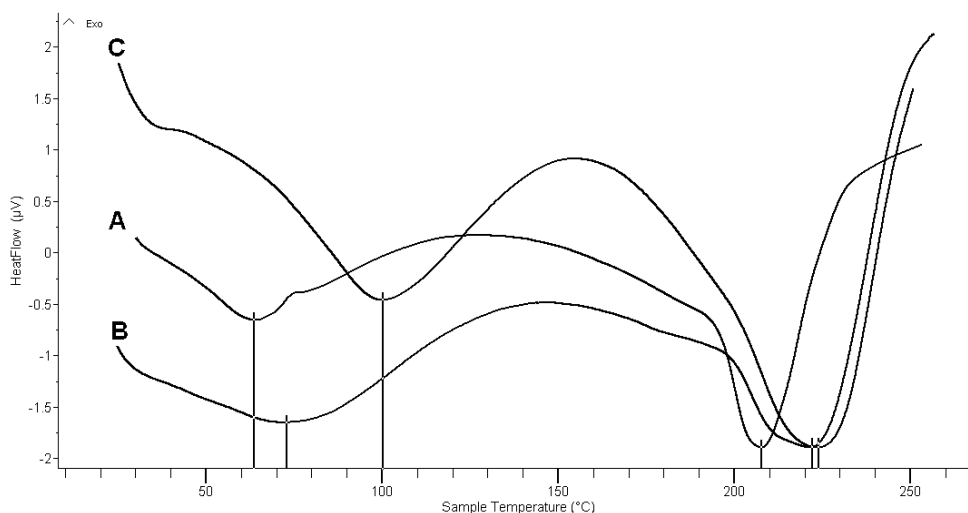
Функц. группа	Длина волны, $\text{см}^{-1}$			
	КРО12-МАК	КРО14-МАК	КРО16-АК	КРО18-МАК
$\nu(\text{OH})$	3402	3422	3420	3419
$\nu(\text{CH})_{\text{as}}$	2929 (vs)	2927(vs)	2928(vs)	2926(vs)
$\nu(\text{CH})_{\text{s}}$	2856 (s)	2855(s)	2856(s)	2854(s)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1701 (vs)	1703(vs)	1704(vs)	1703(vs)
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$	1541 (s)	1542(s)	1541(s)	1542(s)

$v(\text{COC})_{\text{as}}$	1182 (w)	1183(w)	1181(w)	1182(w)
Интенсивность колебаний и тип деформационных колебаний: vs – очень сильно; s – сильно; m – средне; w – слабо; vw – очень слабо; s – симметрично; as – асимметрично				

### 3.3.3 Термические характеристики гидрофобно-модифицированных полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии

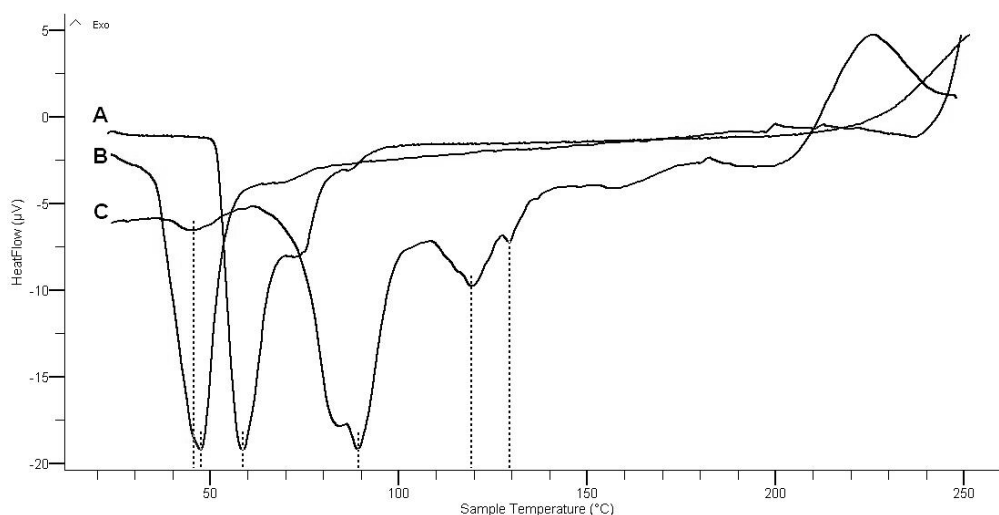
Известно, что при повышении температуры выше температуры стеклования подвижность молекул растет очень быстро. Это позволяет молекулам взаимно ориентироваться, что приводит к частичной внутримолекулярной упорядоченности, т.е. к способности выстраивать ближний порядок – кристаллизоваться. Этот процесс кристаллизации проявляется как эндотермический пик.

На рисунке 44 представлены ДСК термограммы полимеров. Широкие пики при температурах 64°C для КРО12-МАК, 73°C для КРО14-МАК и 100°C для КРО18-МАК соответствуют фазовым переходам, связанным с кристаллизацией (образованию более упорядоченных структур) алкильных групп (гидрофобных «хвостов») в составе макромолекул. Аналогичные эндотермические переходы наблюдаются для додециламина при 47°C, тетрадециламина при 58°C и октадециламина при 89°C (рисунок 45). Более четко выраженные широкие пики в интервале температур от 207 до 224°C соответствуют температурам кристаллизации макромолекул вследствие более плотной и компактной «упаковки» полимерных цепей.



А – КРО12-МАК, В – КРО14-МАК, С – КРО18-МАК

Рисунок 44 – ДСК термограммы КРО-R-МАК



А – КРО14, В – КРО12, С – КРО18

Рисунок 45 – ДСК термограмма алкиламинов

### 3.3.4 Растворимость гидрофобно-модифицированных полимеров в органических растворителях

В таблице 6 представлены результаты исследования растворимости полимеров в различных органических растворителях. С увеличением размера гидрофобного «хвоста» в структуре макромолекул (от C<sub>12</sub> до C<sub>18</sub>) температура растворения полимера постепенно увеличивается (от комнатной до 40°C).

Таблица 6 – Растворимость КРО-R-МАК в органических растворителях

Полимер	ДМФА	ДМСО	Вода + КОН	толуол	бензол	о-ксилол	метанол	гексан	хлороформ
КРО12-МАК	+	+	+	м.р.	м.р.	м.р.	-	-	-
КРО14-МАК	+	+	+	м.р.	м.р.	м.р.	-	-	-
КРО18-МАК	+	+	+	м.р.	м.р.	м.р.	-	-	-

где, + растворяется, м.р. мало растворяется/набухает, – не растворяется

Из данных таблицы 6 видно, что наибольшей растворяющей способностью обладают полярные апротонные растворители, такие как ДМСО, ДМФА. Ограниченная растворимость полимеров наблюдается в ароматических растворителях, которая улучшается при повышении температуры до 60°C.

### 3.3.5 Исследование вязкости гидрофобно-модифицированных полимеров

Приведенная вязкость ( $\eta_{уд}/C$ ) растворов гидрофобно-модифицированных полимеров определена в водном растворе КОН и ДМСО для нескольких концентраций (рисунок 46). Концентрационная зависимость приведенной

вязкости КРО14-МАК и КРО18-МАК в воде имеет аномальный полиэлектролитный характер. Это, связано с тем, что по мере разбавления происходит электростатическое отталкивание между отрицательно заряженными группами (карбоксилат-ионов), приводящими к разворачиванию клубковой конформации макромолекул. В ДМСО полимеры также проявляют «полиэлектролитную аномалию», связанную с электростатическим отталкиванием карбоксилат-ионов в полярном растворителе. Однако, судя по значениям приведенной вязкости, в ДМСО такая аномалия выражена в меньшей степени, чем в воде из-за низкой диэлектрической проницаемости ДМСО.

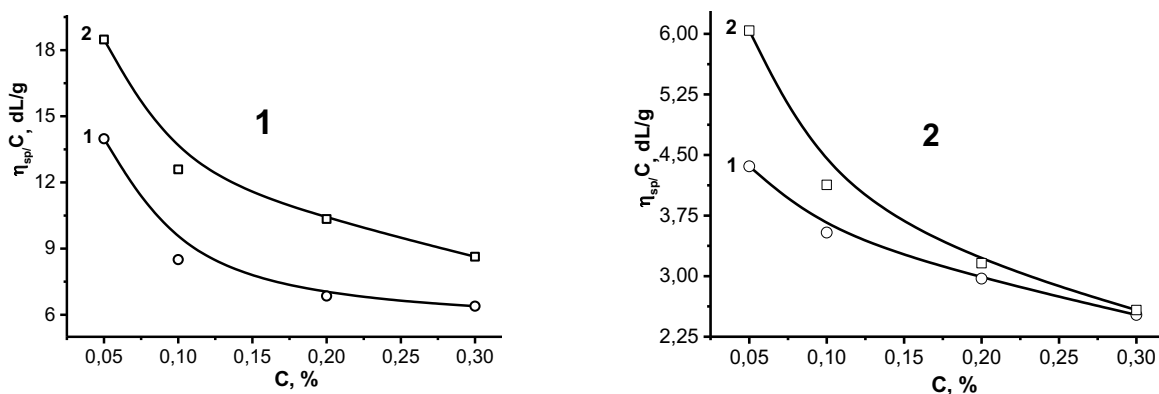


Рисунок 46 – Зависимость приведенной вязкости КРО14-МАК (1) и КРО18-МАК (2) в водном растворе КОН и ДМСО от концентрации полимеров

В водном растворе КОН гидрофобно-модифицированные полимеры имеют тенденцию к образованию мицеллярных структур, стабилизированных за счет гидрофобных взаимодействий длинных алифатических «хвостов», как показано на рисунке 47.

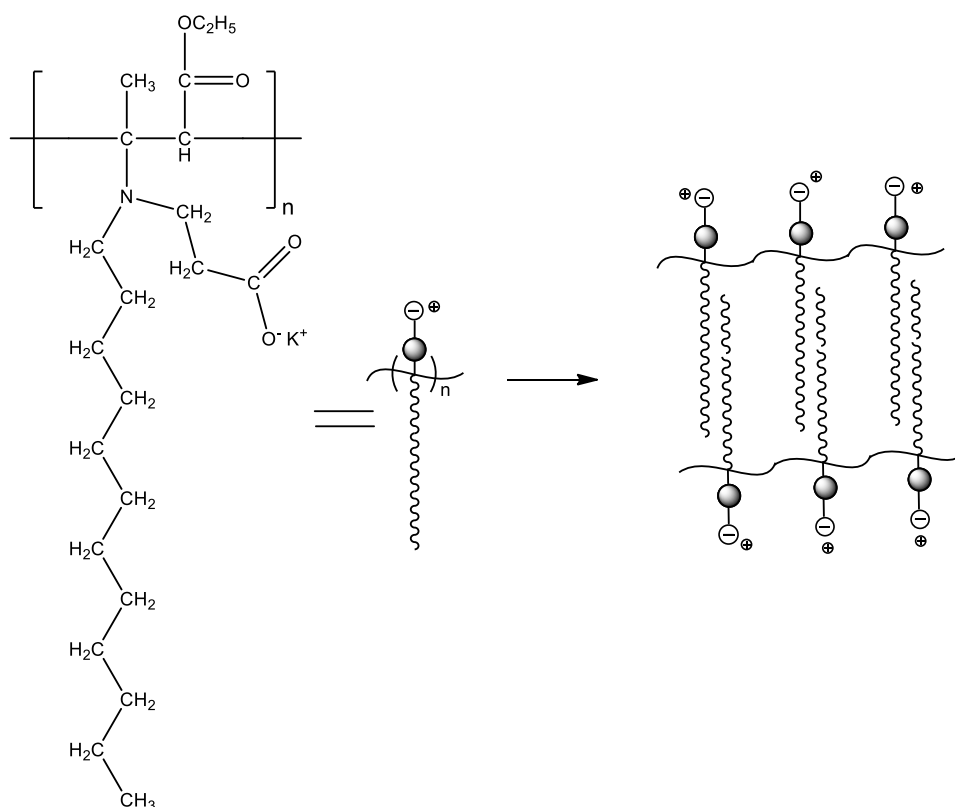


Рисунок 47 – Образование мицеллярных структур гидрофобно-модифицированных полимеров в водном растворе КОН

### 3.3.6 Среднегидродинамические размеры и дзета-потенциал гидрофобно-модифицированных полимеров методом динамического лазерного светорассеяния

Гидрофобно-модифицированные полимеры на основе КРО12-МАК – КРО18-МАК благодаря наличию карбоксильных групп способны ионизоваться в присутствии КОН с образованием устойчивых коллоидных растворов. При этом длинные углеводородные «хвосты» образуют мицеллярную структуру, которая удерживается в воде за счет ионизации карбоксильных групп акриловой кислоты. В связи с этим представлял определенный интерес изучение коллоидно-химических свойств, в частности определение средних гидродинамических размеров и дзета-потенциала коллоидных частиц.

Для измерения размеров наночастиц использовали метод динамического лазерного светорассеяния (ДЛС). Данный метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывали средний радиус коллоидных частиц.

В таблице 7 и рисунке 48 представлен средний размер макромолекулярного клубка полимеров КРО12-МАК, КРО14-МАК, КРО18-МАК в воде в зависимости от концентрации ( $C=0,25; 0,1\%$ ) при  $T=25^{\circ}\text{C}$ . Размеры коллоидных частиц лежат в пределах 300-1500 нм и имеют тенденцию к



уменьшению при низкой концентрации, что, вероятно, связано с разрушением агрегированных макромолекул КРО-R-МАК при разбавлении.

Таблица 7 - Средний размер макромолекулярного клубка полимеров КРО-R-АК

Полимер	Среднегидродинамический размер макромолекул, нм	
	C=0,25%	C=0,1%
КРО12-МАК	1421	350
КРО14-МАК	290	312
КРО18-МАК	569	395

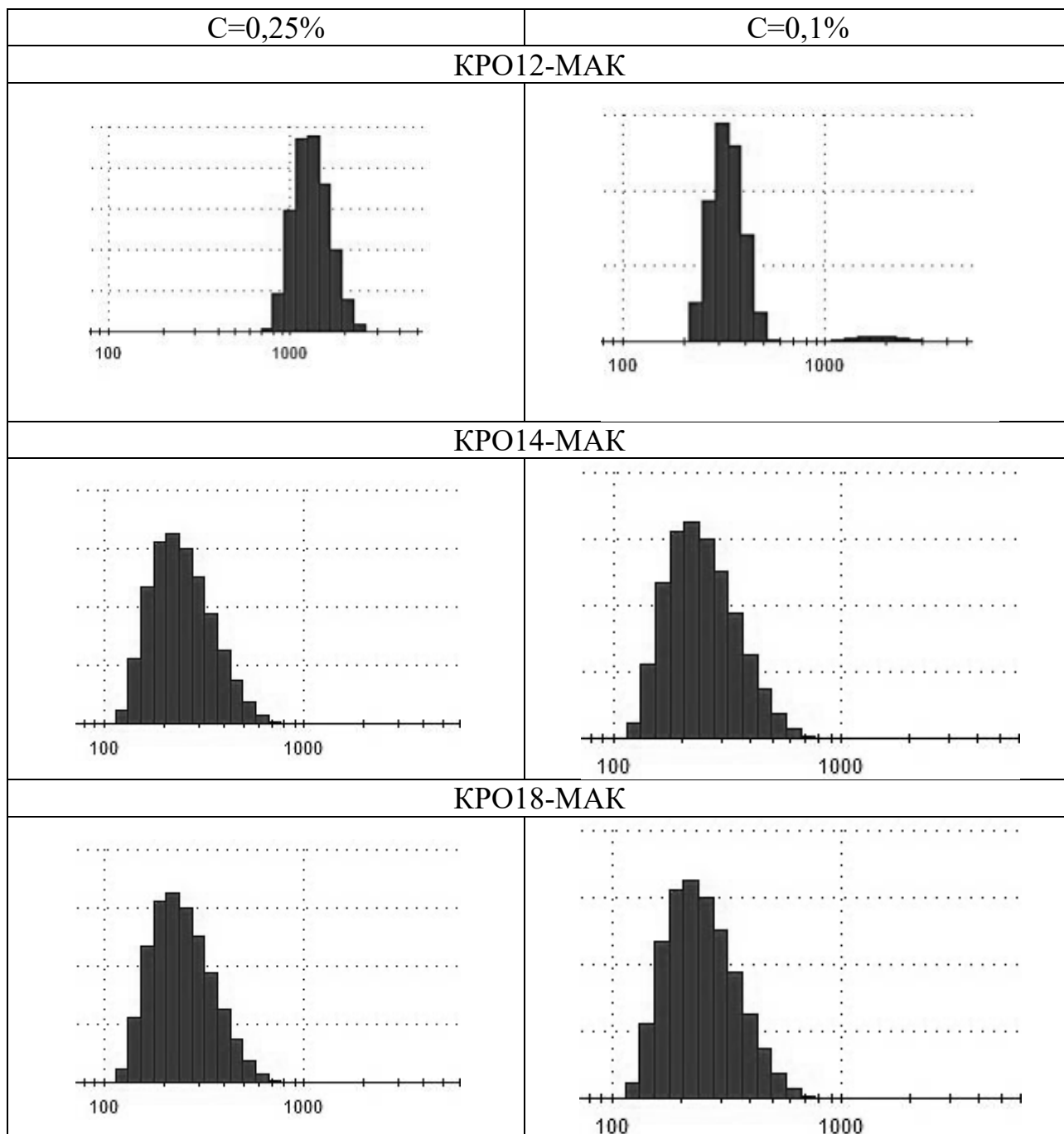


Рисунок 48 – Среднегидродинамический радиус макромолекул КРО-R-МАК

В дисперсных системах на поверхности частиц (на границе раздела частица-дисперсионная среда) возникает двойной электрический слой (ДЭС), который представляет собой слой ионов, образующийся на поверхности частицы в результате адсорбции ионов из раствора или диссоциации поверхностных соединений. Поверхность частицы приобретает слой ионов определенного знака, равномерно распределенный по поверхности и создающий на ней поверхностный заряд.

При движении частицы двойной электрический слой разрывается. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз друг относительно друга называется плоскостью скольжения. Плоскость скольжения лежит на границе между диффузными и адсорбционными слоями, либо в диффузном слое вблизи этой границы. Потенциал на плоскости скольжения называют электрокинетическим или дзета-потенциалом. Другими словами, дзета-потенциал — это разность потенциалов дисперсионной среды и неподвижного слоя жидкости, окружающего частицу.

Как видно из данных таблицы 8, дзета-потенциал макромолекул как в водном растворе КОН, так и в ДМСО имеет отрицательное значение вследствие присутствия отрицательно заряженных карбоксильных групп.

Таблица 8 – Дзета-потенциал КРО-R-МАК в растворе КОН

Полимер	Концентрация, г·дл <sup>-1</sup>	Дзета потенциал, мВ	
		Водный раствор КОН	ДМСО
КРО14-МАК	0.05	-48.7	-4.3
	0.10	-60.0	-7.6
	0.20	-47.7	-8.2
	0.30	-30.1	-5.4
КРО18-МАК	0.05	-47.8	-7.7
	0.10	-45.5	-6.5
	0.20	-42.3	-4.6
	0.30	-37.0	-3.5

Меньшее значение дзета-потенциала в ДМСО возможно связано с низкой диэлектрической проницаемостью среды ( $\epsilon=39.5$ ), приводящей к усилению кулоновского взаимодействия между положительными и отрицательными зарядами бетаиновых групп. Значения дзета-потенциалов, измеренных в воде и ДМСО, подтверждают проявление полиэлектролитной аномалии при вискозиметрических измерениях.

### 3.3.7 Определение изоэлектрической точки гидрофобно-модифицированных полимеров в разбавленном водном растворе.

Одним из характерных свойств гидрофобно-модифицированных полимеров является присутствие в боковой макромолекулярной цепи аминных и карбоксильных групп, способных к ионизации в зависимости от pH среды.

Наличие изоэлектрической точки (ИЭТ) в полимерах свидетельствует об амфотерном характере макромолекул. При этом в ИЭТ размеры макромолекул минимальны, а суммарный электрический заряд макромолекул близок к нулю. ИЭТ 0,01% раствора КРО14-МАК, определенная по измерению дзета-потенциала соответствует значению рН 3,4, тогда как минимальный размер макромолекул КРО14-МАК, полученный путем измерения ДЛС, лежит в области рН 2,5 (рисунок 49 а). Такое отклонение может быть связано с флуктуациями размеров макромолекул вблизи ИЭТ и экспериментальной ошибкой измерения ДЛС. ИЭТ 0,01% водного раствора КРО18-МАК согласно результатам дзета-потенциала соответствует рН 2,7. В данном случае наблюдается удовлетворительное согласие между данными дзета-потенциала ( $pH_{ИЭТ} = 2,7$ ) и ДЛС ( $pH_{ИЭТ} = 2,9$ ) (рисунок 49 б). Средний гидродинамический размер разбавленных растворов КРО14-МАК и КРО18-МАК колеблется в диапазоне от 40-150 нм и 70-150 нм соответственно.

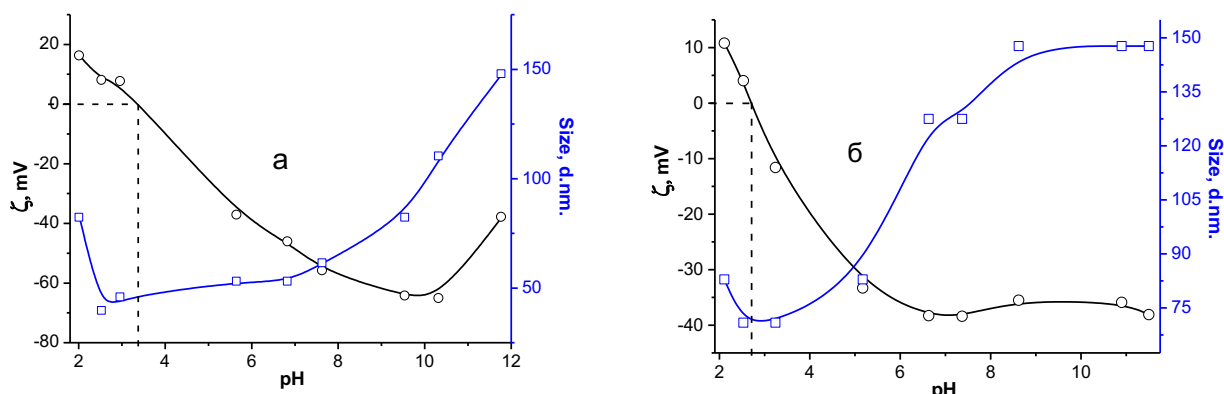


Рисунок 49 – Зависимость среднегидродинамического размера и дзета-потенциала КРО14-МАК и КРО18-МАК в зависимости от рН среды

3.3.8 Определение размеров и морфологии коллоидных частиц гидрофобно-модифицированных полимеров методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Результаты ПЭМ для КРО14-МАК и КРО16-АК в водном растворе КОН представлены на рисунках 50, 51.

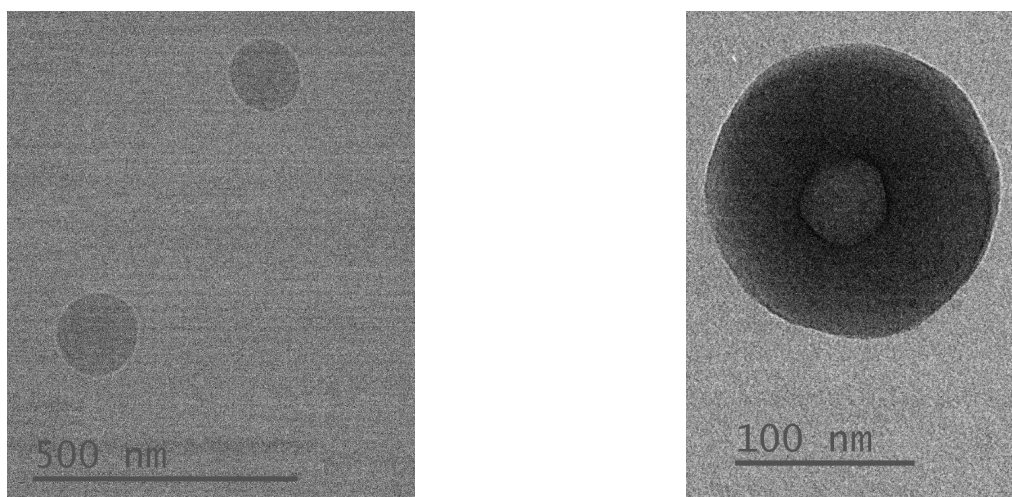


Рисунок 50 – Морфология и размеры КРО16-АК в водном растворе КОН

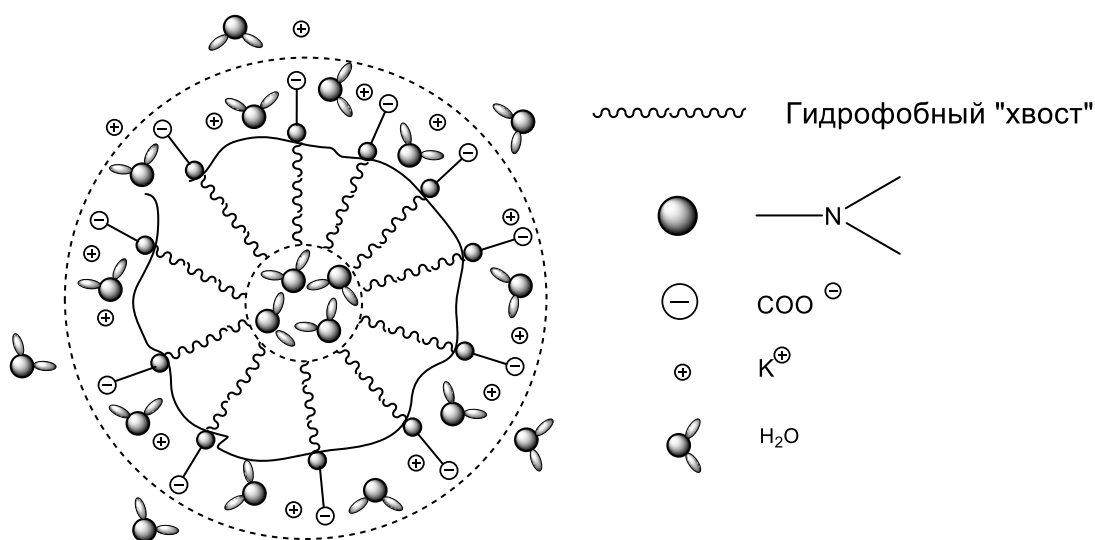


Рисунок 51 - Схематическое представление структуры ядра и внешней оболочки КРО16-АК в водном растворе КОН

Коллоидные частицы КРО16-АК в водном растворе КОН имеют сфероидальную форму с размерами в пределах 100-150 нм. Схематически структуру коллоидных частиц можно представить в виде сферы, ядро которой стабилизирована за счет гидрофобных взаимодействий длинных алкильных групп, а внешняя оболочка стабилизирована отрицательно заряженными группами, гидратированными молекулами воды (рисунок 51). Благодаря наличию в макромолекулах гидрофобных «хвостов» и гидрофильной «головой» они способны организоваться в более сложную тубулярную везикулу длиной от 200 до 300 нм и толщиной 20-40 нм (рисунок 52). Такие везикулярные структуры, вероятно, образованы в результате ассоциации нескольких макромолекулярных цепей за счет гидрофобных взаимодействий. Схематически формирование тубулярной везикулы можно представить на рисунке 53.

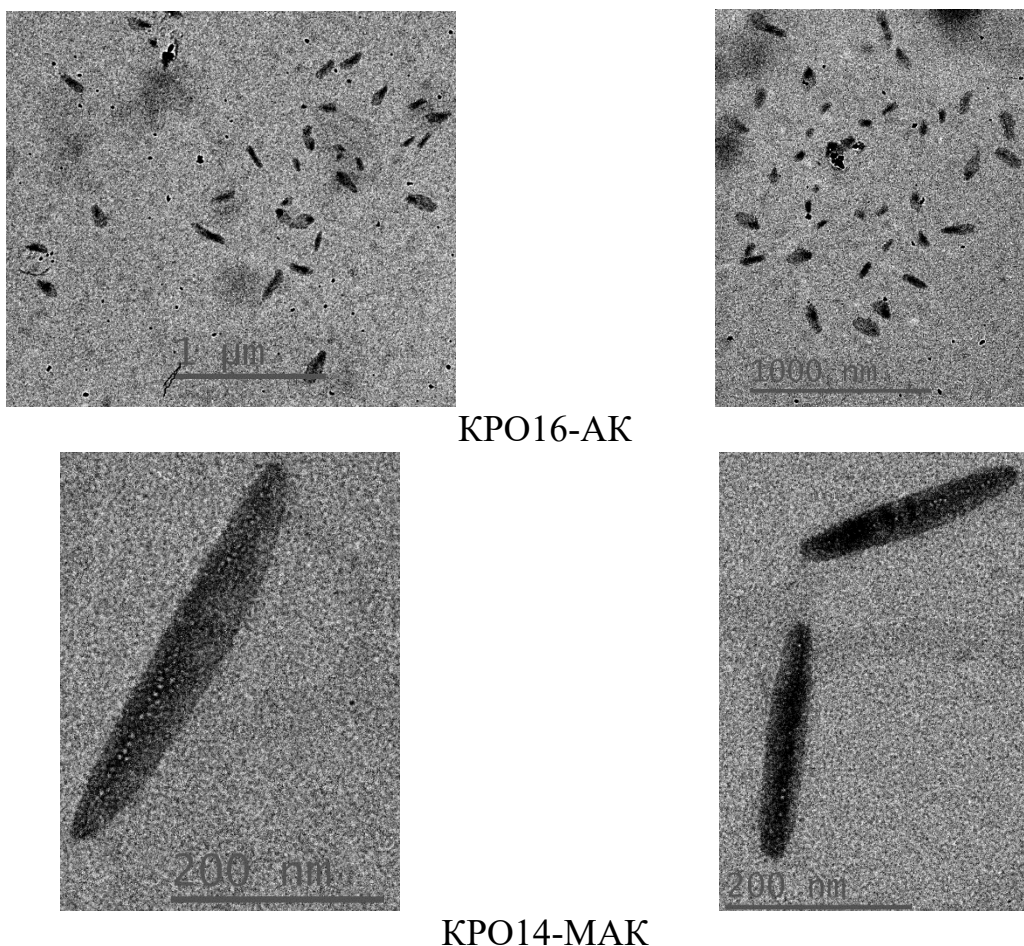


Рисунок 52 – Морфология и размеры KPO14-MAK в водном растворе KOH

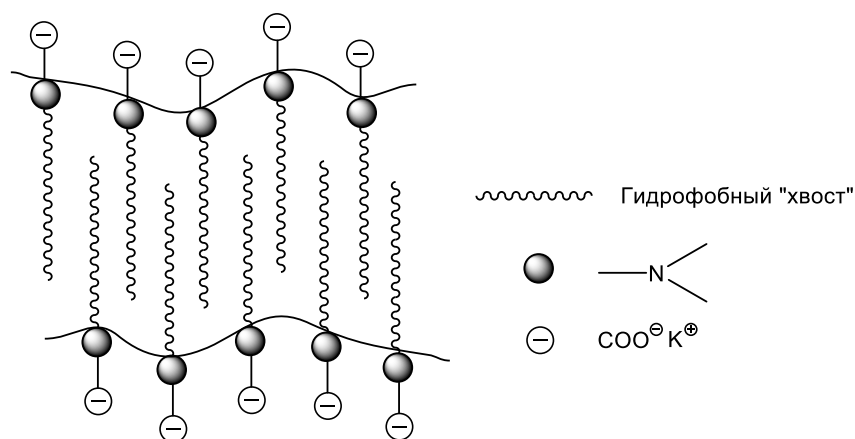


Рисунок 53 - Схематическое представление структуры тубулярной везикулы KPO14-MAK в водном растворе KOH

### 3.3.9 Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения гидрофобно-модифицированных полимеров

По данным гель-проникающей хроматографии гидрофобно-модифицированные полимеры имеют высокие значения  $M_n$ ,  $M_w$ , и  $M_z$ , а также высокий коэффициент полидисперсности (таблица 9) [109].

Таблица 9 – Молекулярная масса гидрофобно-модифицированного полибетаина КРО18-МАК

Полимер	Молекулярная масса, Da			Полидисперсность
	$M_n \cdot 10^{-6}$	$M_w \cdot 10^{-6}$	$M_z \cdot 10^{-7}$	
КРО18-МАК	1.56	8.85	4.68	5.68

### 3.4 Изучение физико-химических и реологических свойств нефтей и нефтесмесей

#### 3.4.1 Определение вязкости (динамическая, кинематическая) и плотности нефти

Серия экспериментов проводилась с использованием нефти месторождения Мангышлак и товарной нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%), предоставленной НТЦ АО «КазТрансОйл».

В таблицах 10 и 11 показаны основные характеристики нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак, полученные согласно методике, описанной в ASTM D7042 – 14 с помощью вискозиметра Штабингера.

Таблица 10 – Характеристики нефти месторождения Мангышлак при температуре 30°C

№ измерения	Плотность, $\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	Динамическая вязкость, $\mu$ (мПа*с)	Кинематическая вязкость, $\eta$ (мм <sup>2</sup> /с)
1	0,8528	40,068	46,987
2	0,8530	38,288	44,887
3	0,8531	40,907	47,952
4	0,8535	40,767	47,763
5	0,8531	41,314	48,428
Среднее значение	0,8531	40,2688	47,2034

Таблица 11 – Характеристики нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) при температуре 25°C

№ измерения	Плотность, $\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	Динамическая вязкость, $\mu$ (мПа*с)	Кинематическая вязкость, $\eta$ (мм <sup>2</sup> /с)
1	0,8804	59,240	67,291
2	0,8804	59,999	68,150
3	0,8804	61,028	69,319
4	0,8804	60,660	69,898

5	0,8804	60,258	69,034
Среднее значение	0,8804	60,237	68,738

Как видно из данных таблицы 10 и 11, нефть месторождения Мангышлак можно отнести к классу средних нефтей ( $\rho = 0,8566 \text{ г/см}^3$  при  $20^\circ\text{C}$ ), а товарную нефтесмесь Бузачи-Мангышлак (67-33 об.%) к классу тяжелых нефтей ( $\rho = 0,8839 \text{ г/см}^3$  при  $20^\circ\text{C}$ ), при этом обе нефти относятся к классу высоковязких нефтей.

#### 3.4.2 Исследование компонентного состава нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%)

Результаты определения содержания парафинов, асфальтенов и смол приведены в таблице 12. Высокое содержание смолистых и асфальтеновых веществ затрудняют процесс ингибирования нефтей несмотря на то, что они являются природными поверхностно-активными веществами. Нефть месторождения Мангышлак содержит большее количество парафинов по сравнению с товарной нефтесмесью Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%), что безусловно сказывается на ТПТ нефти. Оба типа нефти можно охарактеризовать как высокопарафинистые (подкласс – умеренно парафинистые, содержание парафинов от 6 до 10%), однако содержание смол примерно равное, при этом содержание асфальтенов в нефтесмеси Бузачи-Мангышлак превалирует более чем в три раза по сравнению с нефтью месторождения Мангышлак.

Таблица 12 – Состав нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%)

Нефть	Парафины, %	Смолы, %	Асфальтены, %
Мангышлак	10,2	12,3	0,5
Бузачи-Мангышлак (67-33 об.%)	6,7	12	1,84

Достаточно высокое содержание смол и асфальтенов в нефтесмеси Бузачи-Мангышлак объясняет факт повышения плотности и увеличения значения вязкости по сравнению с нефтью Мангышлак вследствие уменьшения содержания многоядерных и/или конденсированных углеводородов.

#### 3.4.3 Определение температуры потери текучести (ТПТ) нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%)

Температура потери текучести нефти характеризует минимальную температуру, при которой сохраняется способность нефтепродуктов к течению при низких температурах. В процессе охлаждения нефтепродукта достигается такая температура, при которой некоторые высокомолекулярные компоненты

начинают застывать и образовывать кристаллическую фазу, а по достижении определенной критической температуры вовсе перестают течь. Температуру потери текучести обычно принимают на 3°С выше точки, при которой нефть перестает течь. В таблице 13 приведены данные экспериментов по определению ТПТ для нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак.

Таблица 13 – Температура потери текучести нефти Мангышлак и товарной нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%)

Нефть	ТПТ, °С	Температура застывания, °С
Мангышлак	+27	+24
Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%)	+21	+18

Из полученных результатов видно, что применение ингибиторов парафиноотложения и/или депрессантов является необходимым условием для транспортировки нефти особенно в холодные времена года. Учитывая, что климат Казахстана (за исключением юга) является резко-континентальным со средней температурой между -4°С и -19°С в январе (в зимнее время температура может снизиться до -45 °С), транспортировка данных нефтей и нефтесмесей будет весьма затруднительна и экономически нецелесообразна без применения полимерных добавок.

#### 3.4.4 Хроматографический анализ нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%)

Сырая нефть является многокомпонентной смесью большого количества химических соединений, отличающихся природой и составом. В состав нефти входят углеводороды алифатического, ароматического, циклического, гетероатомного и гетероциклического строения. Зачастую хроматограмма нефти представляет собой кривую со множеством пиков, характерных для каждого индивидуального вещества. Задача идентификации отдельных компонентов весьма затруднительна, однако наиболее интенсивные пики представляют собой индивидуальные вещества, а именно – парафины нормального строения. Интегрируя площади этих пиков, можно составить гистограмму распределения парафинов в нефти.

Из хроматографического анализа нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) (рисунки 54, 55) следует, что в нефти Мангышлак преобладают алканы нормального строения с длиной цепи C12 – C17, а в нефтесмеси Бузачи-Мангышлак – n-алканы C13 – C16. Распределение углеводородов в нефти наглядно показано на рисунках 56, 57.



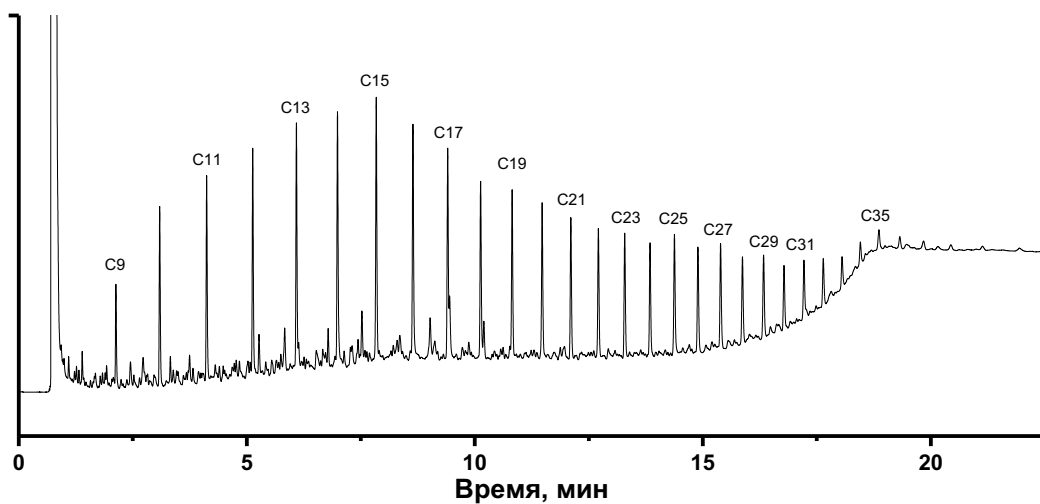


Рисунок 54 – Хроматограмма нефти месторождения Мангышлак

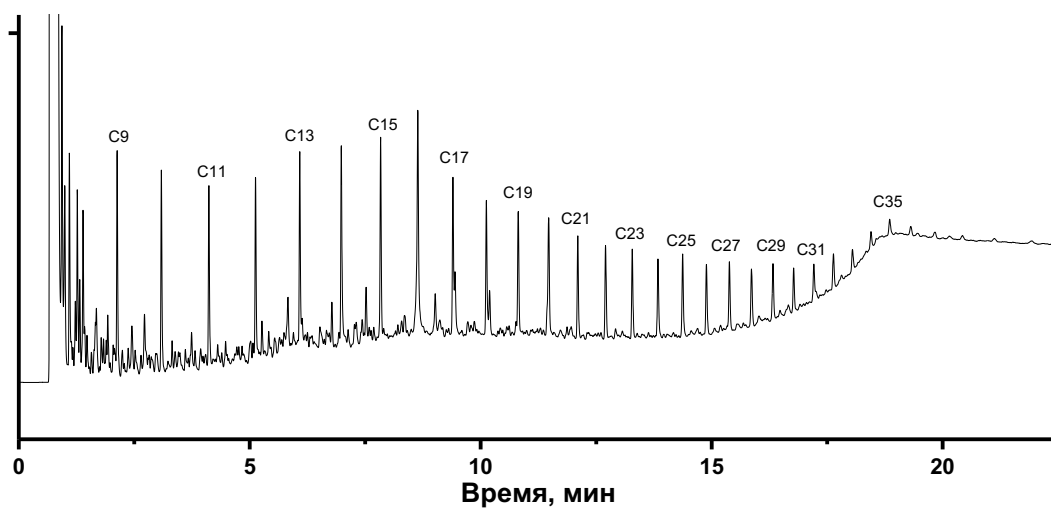


Рисунок 55 – Хроматограмма товарной нефесмеси Бузачи-Мангышлак

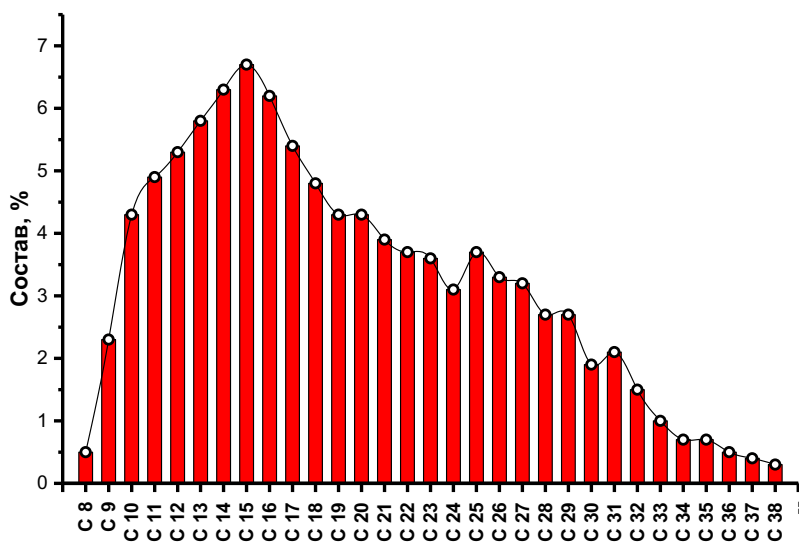


Рисунок 56 – Распределение n-алканов в нефти месторождения Мангышлак

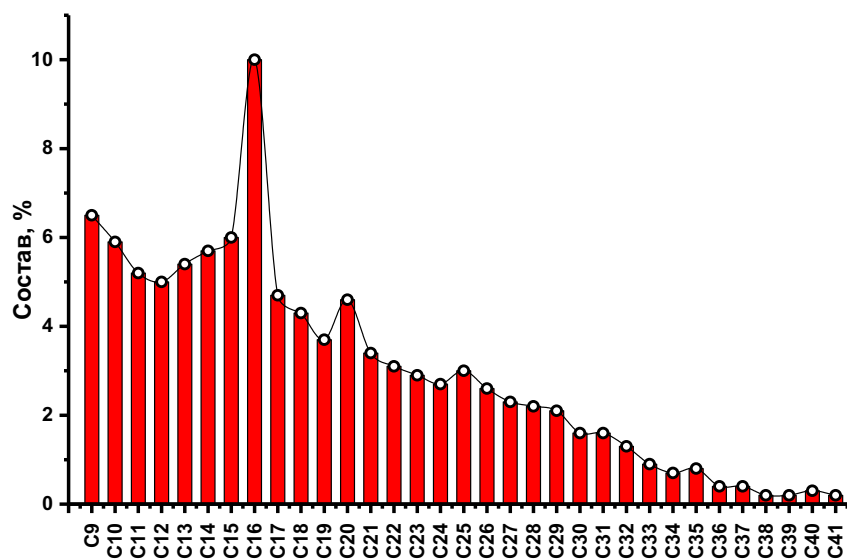


Рисунок 57 – Распределение n-алканов в нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%)

Кривая распределения углеродного числа нефти во многом определяет требования к полимерным присадкам. Длина боковых групп полимеров, т.е. гидрофобных «хвостов», должна более или менее соответствовать длине, преобладающей фракции n-парафинов, содержащихся в нефти. Для нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак оптимальной длиной «гидрофобного хвоста» полимерной присадки является гексадецил-октодецильный радикал неразветвленного строения с количеством атомов углерода C16–C18 соответственно.

#### 3.4.5 Изучение реологических свойств нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об. %)

Характер течения парафинистых нефтей при температуре относительно близкой к температурам застывания и потери текучести или ниже можно отнести к пластичным или псевдопластичным жидкостям, а при высоких температурах эти же нефти будут относиться к ньютоновским жидкостям. Такая особенность в реологии нефти тесно связана с высоким содержанием парафиновых углеводородов. При высоких температурах основная масса парафинов находится в растворенном состоянии, и в этих условиях нефть является ньютоновской жидкостью. При температурах близких к ТПТ, кристаллы парафинов различных форм и размеров препятствуют течению слоев жидкости относительно друг друга, и с увеличением скоростей сдвига происходит постепенное выравнивание ассиметричных молекул вдоль направления течения, тем самым снижается эффективная вязкость и наблюдается неньютоновский характер жидкости.

Из рисунков 58, 59 видно, что нефть месторождения Мангышлак в зависимости от температуры способна проявлять свойства как псевдопластичной, так и ньютоновской жидкости. Причем переход из

НЬЮТОНОВСКОГО СОСТОЯНИЯ В НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ПРОИСХОДИТ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР МЕЖДУ 30 И 35°C.

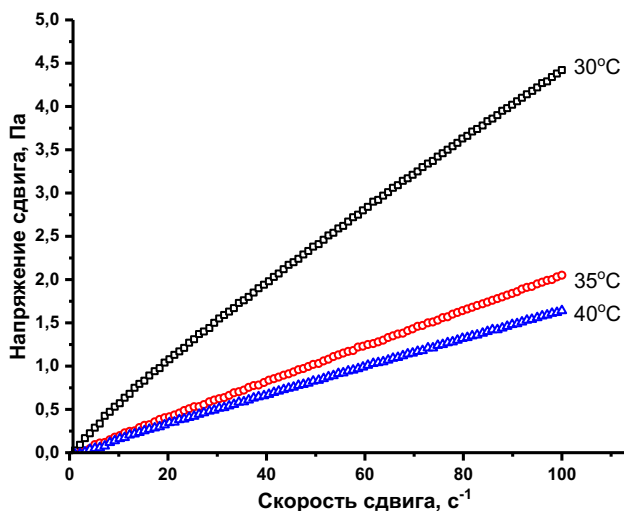


Рисунок 58 – Зависимость напряжения сдвига от изменения скорости сдвига для нефти месторождения Мангышлак при различных температурах

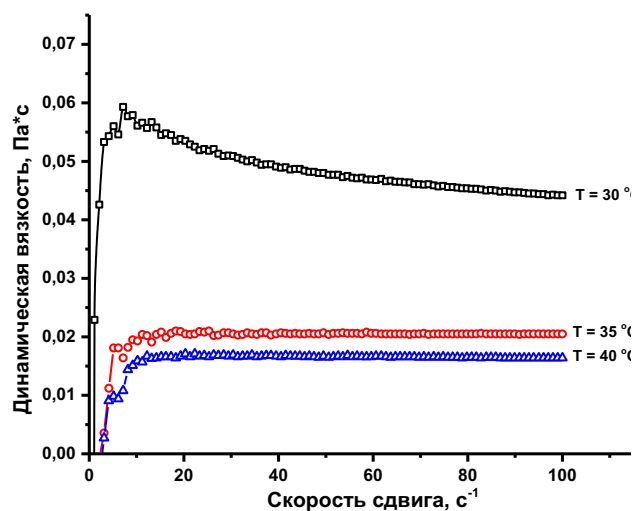


Рисунок 59 – Зависимость динамической вязкости от изменения скорости сдвига для нефти месторождения Мангышлак при различных температурах

На рисунках 60, 61 представлены реологические кривые течения товарной нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об. %). Данная нефть в области температур близких к ТПТ проявляет в основном ньютоновский характер течения. По-видимому, это связано с групповым составом нефти, так как меньшее содержание парафинов и большее содержание асфальтеновых углеводородов способствует переходу коагулированных частиц дисперсной фазы нефти в коллоидный раствор. Данное утверждение согласуется с результатами измерений ТПТ нефтей.

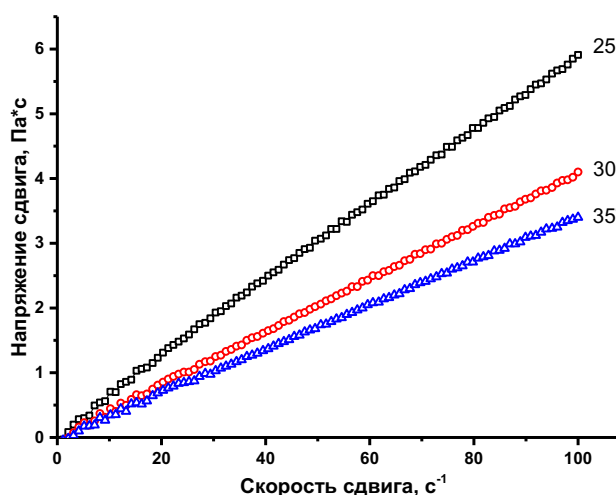


Рисунок 60 – Зависимость напряжения сдвига от изменения скорости сдвига для товарной нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об. %)

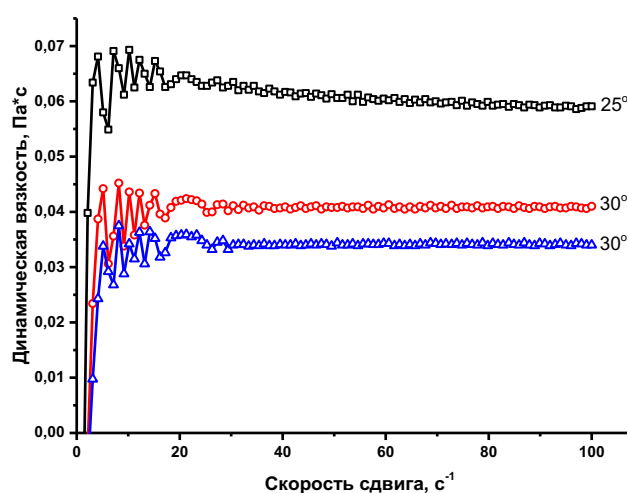


Рисунок 61 – Зависимость динамической вязкости от изменения скорости сдвига для товарной нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об. %)

### 3.4.6 ИК-Фурье спектроскопический анализ нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%)

ИК-Фурье спектры нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) приведены на рисунках 62, 63. По этим спектрам можно определить являются ли данные нефти метано-нафтеновыми или нафтено-ароматическими. В ИК-спектрах мерой содержания аренов служит площадь  $S_1$  при полосе поглощения  $1610\text{ см}^{-1}$  (колебания  $\text{C}=\text{C}$  ароматического кольца), а мерой содержания алканов площадь  $S_2$  при полосе поглощения  $725\text{ см}^{-1}$  (колебания  $\text{C}-\text{C}$  в насыщенных цепях). По формуле 5 вычисляют параметр  $A$ , который является показателем ароматичности нефтей.

$$A = \frac{S_1}{S_2} \quad 5$$

где параметр  $A$  для метановых нефтей  $<0,35$ , для метано-нафтеновых  $0,6 < A < 1,2$ , для нафтено-ароматических  $1,2 < A < 3,5$ .

В таблице 14 указаны площади пиков  $S_1$ ,  $S_2$  для нефтей Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак.

Таблица 14 – Тип нефтей, рассчитанный по ИК-спектрам

Нефть	$S_1, \text{ см}^{-1}$	$S_2, \text{ см}^{-1}$	$A$
Мангышлак	1,520	2,921	0,52
Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%)	2,362	3,099	0,76

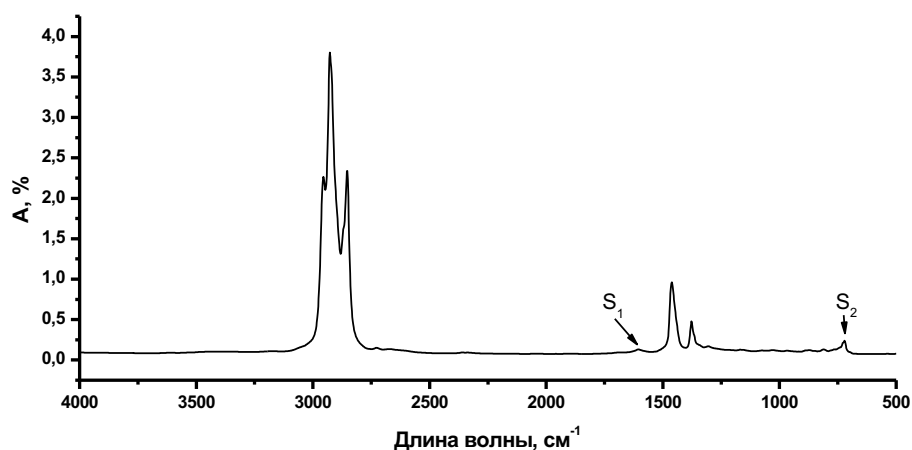


Рисунок 62 – ИК-Фурье спектр нефти месторождения Мангышлак

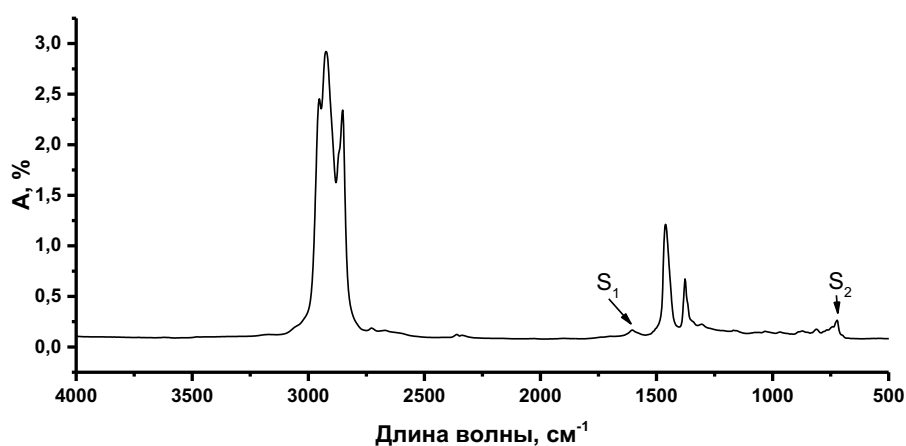


Рисунок 63 – ИК-Фурье спектр нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%)

Из ИК-спектрофотометрического анализа следует, что нефть Мангышлак является близкой по типу к метано-нафтеновой, а нефтесмесь Бузачи-Мангышлак (67:33 об. %) определенно относится к метаново-нафтеновым. Эти выводы находятся в удовлетворительном согласии с данными газо-жидкостной хроматографией и с результатами компонентного состава исследованных нефтей.

#### 3.4.7 Определение кислотного числа нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об. %)

Значение кислотного числа нефти является мерой содержания в нефтепродуктах соединений кислотного характера, например, нафтеновые кислоты, жирные и ароматические кислоты, концентрация которых в нефтях очень низкая. Кислотное число нефти определяется прямым потенциометрическим титрованием навески нефти щелочью в органическом растворителе. Иными словами, кислотным числом является количество мг гидроксида кальция, которое расходуется на нейтрализацию 1 г. анализируемого вещества.

Для каждого титрования брали образцы сырой необработанной нефти массой ~1 г. Образцы нефти растворяли в растворителе, состоящий из 50% толуола, 49,4% изопропилового спирта и 0,6% деионизованной воды. Общий объем раствора составлял 40 мл. Для увеличения чувствительности потенциометрического титрования использовали активную добавку (1 мл 0,02М раствор стеариновой кислоты), приготовленную в вышеописанном растворителе. В качестве титранта использовали свежеприготовленный раствор гидроксида калия в изопропиловом спирте с концентрацией 0,05М. Температура титрования составляла 25°C, скорость титрования 0,1 мл/мин.

Кислотное число рассчитывали по формуле 6:

$$AN = \frac{(V_i - V_b) \cdot M \cdot MW}{W} \quad 6$$

где  $AN$  – кислотное число (мг КОН/г нефти),  $V_i$  – объем титранта в точке эквивалентности, израсходованного на титрование образца нефти (мл),  $V_b$  – объем титранта в точке эквивалентности, израсходованного на титрование растворителя (мл),  $M$  – молярная концентрация раствора гидроксида калия (моль/л),  $MW$  – молекулярная масса раствора гидроксида калия (56,1 г/моль),  $W$  – масса образца нефти (г).

На рисунках 64, 65 представлены кривые титрования нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак. Для нефти Мангышлак кислотное число равно 0,36 мг/г, а для нефти Бузачи-Мангышлак – 0,56 мг/г. Полученные результаты совпадают с данными хроматографического анализа, нефть Бузачи-Мангышлак имеет большее значение кислотного числа, т.к. в ней содержится большее количество асфальтенов, которое в свою очередь является основным источником нефтяных кислот.

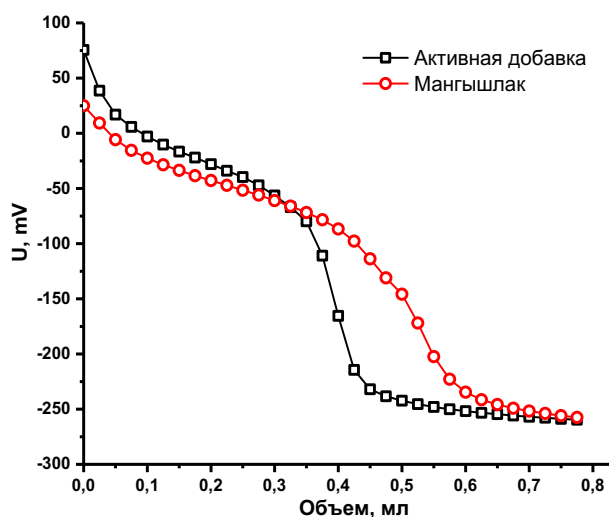


Рисунок 64 – Кривая потенциометрического титрования нефти месторождения Мангышлак

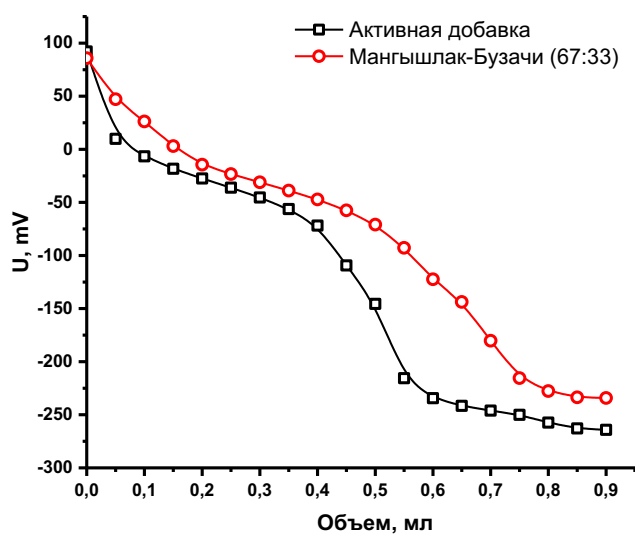


Рисунок 65 – Кривая потенциометрического титрования нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67-33 об.%)

### 3.4.8 Определение содержания серы в нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%)

Определение содержания серы в нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) проводилось согласно ASTM D 2622-05. Сущность метода заключается в том, что образец испытуемой нефти помещается в камеру облучаемую рентгеновскими лучами с непрерывным регистрированием интенсивности пика линии серы  $K_{\alpha}$  при длине волны 5,373 Å в атмосфере инертного газа – гелия. Для установления концентрации серы в % по массе, полученные данные сопоставляют с калибровочной кривой.

На рисунках 66, 67 показаны рентгеновские спектрограммы образцов нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак соответственно

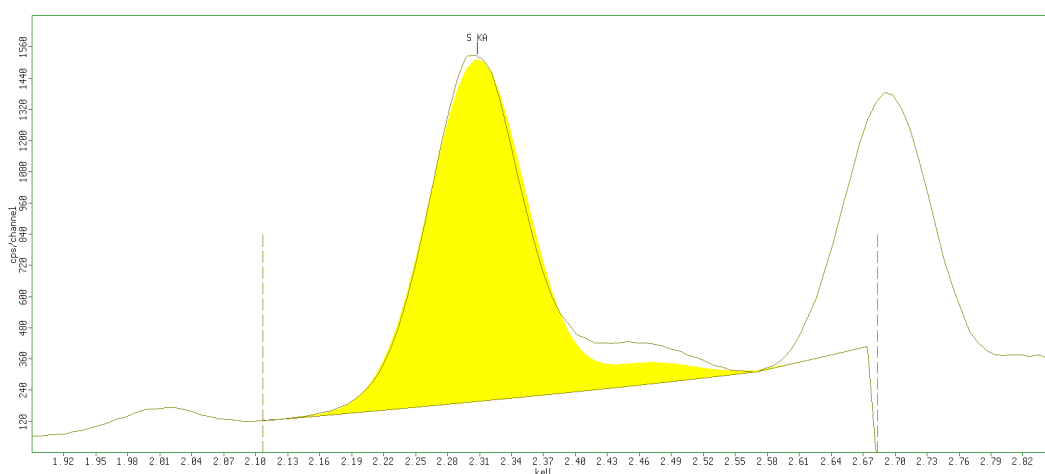


Рисунок 66 – Рентгено-спектрограмма нефти месторождения Мангышлак

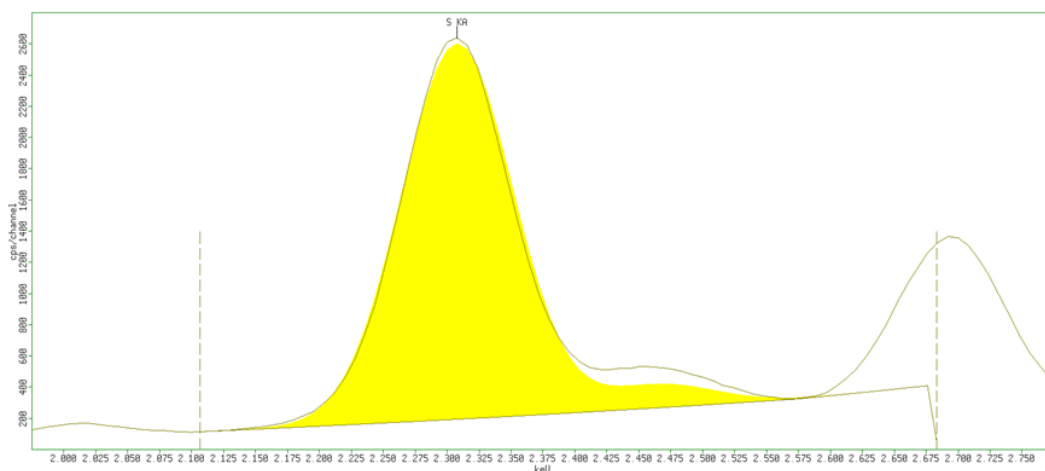


Рисунок 67– Рентгено-спектрограмма нефтесмеси Бузачи-Мангышлак

Содержание серы для нефти Мангышлак равно 0,548 масс.% (соответствует классу малосернистых нефтей <0,60 %), а для нефтесмеси Бузачи-Мангышлак – 1,097 масс.% (соответствует классу сернистых нефтей 0,61 – 1,80 %). Разница в содержании серы связана с большим содержанием гетероатомных соединений в асфальтенах.

### 3.5 Исследование депрессорных свойств комбинированных полимерных присадок серии КРО

Для определения эффективности комбинированных полимерных присадок присадок в снижении ТПТ нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) проводили следующую серию экспериментов: образец нефти, помещенный в закрытую колбу с винтовой крышкой, нагревали до температуры 60°C и термостатировали в течение 30 минут, затем вводили в нефть нагретый раствор присадки (концентрация активного вещества составляла 100, 200, 500 и 1000 ppm) и дополнительно термостатировали нефть в течение 20 минут при периодически интенсивном встряхивании. После этого обработанную нефть охлаждали на воздухе и измеряли температуру потери текучести согласно ГОСТ 32463-2013. Результаты скрининг теста представлены в таблицах 15, 16.

Таблица 15 – Результаты тестирования полимерных присадок в отношении нефти Мангышлак (ТПТ = +27, °C)

Вид присадки	Температура потери текучести, °C							
	100 ppm		200 ppm		500 ppm		1000 ppm	
	ТПТ	Δ	ТПТ	Δ	ТПТ	Δ	ТПТ	Δ
КРО-1	+21	6	+18	9	+9	18	+9	18
КРО-2	+21	6	+15	12	+15	12	+9	18
КРО-3	+27	0	+27	0	+21	6	+3	24

Таблица 16 – Результаты тестирования полимерных присадок в отношении нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (ТПТ = +21, °C)

Вид присадки	Температура потери текучести, °C							
	100 ppm		200 ppm		500 ppm		1000 ppm	
	ТПТ	Δ	ТПТ	Δ	ТПТ	Δ	ТПТ	Δ
КРО-1	+3	18	-9	30	-9	30	-15	36
КРО-2	+3	18	-3	24	-9	30	-15	36
КРО-3	0	21	-6	27	-9	30	-18	39

Для мангышлакской нефти максимальная депрессия (Δ) составляет 24°C при концентрации КРО-3 1000 ppm. Для нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) максимальная депрессия (Δ) составляет 39°C при концентрации КРО-3 1000 ppm. Большее значение депрессии в случае нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) связано с тем, что в нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) содержится больше асфальтенов и меньше парафинов по сравнению с нефтью месторождения Мангышлак.



Присутствие полимерных присадок определенным образом влияет на структуру и морфологию парафинов. В зависимости от условий кристаллизации парафины имеют игольчатую или пластинчатую форму. Пластинчатая форма кристаллов характерна при кристаллизации парафинов из растворов слабой или средней концентрации, а игольчатые кристаллы образуются из растворов с высокой концентрацией парафинов.

На рисунках 68-70 представлены микрофотографии нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67-33 об.%) в отсутствие и присутствии полимерных присадок.

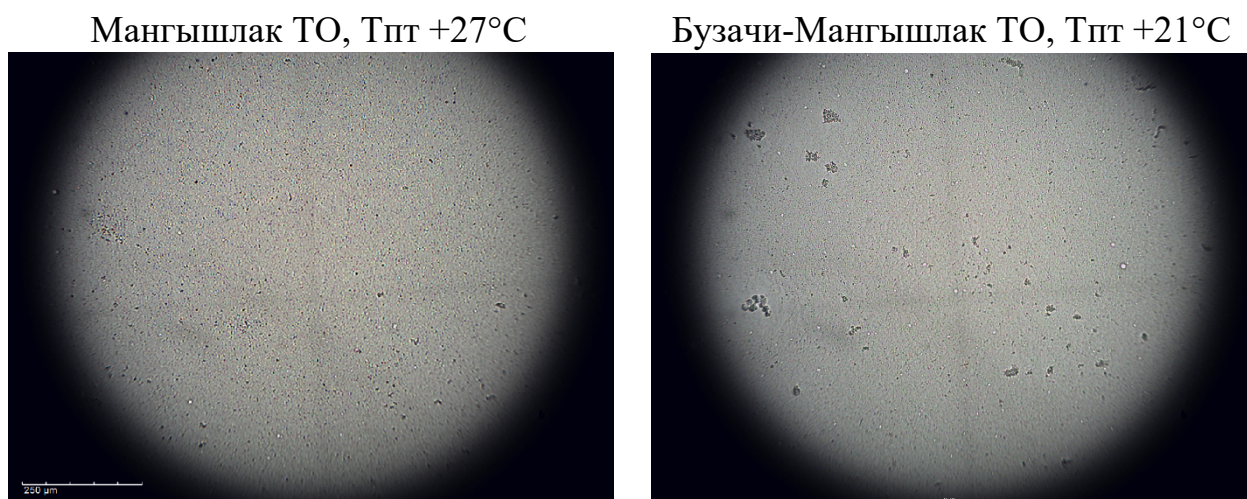


Рисунок 68 – Микрофотографии термообработанной (ТО) нефти Мангышлак и Бузачи-Мангышлак (67-33 об.%) без добавки депрессорных присадок

Из рисунка 68 отчетливо видно, что при температурах, соответствующих ТПТ нефти образуются сплошные мелкодисперсные системы, состоящие из большого количества кристаллов парафинов. Межпространственные расстояния между этими кристаллами составляют  $<3$  мкм. Это приводит к желированию нефти и потери течения, т.е. потери свободного смещения одного слоя жидкости относительно другого. При добавлении полимерных присадок в нефть происходит укрупнение кристаллов парафинов за счет адсорбции и/или сокристаллизации молекул парафинов на макромолекулярных мицеллах (рисунки 69, 70). Сформированные кристаллы, имеющие пластинчатую структуру, улучшают агрегативную устойчивость и реологические параметры. Данные агрегаты расположены относительно друг друга на большом расстоянии, и не препятствуют течению нефти.

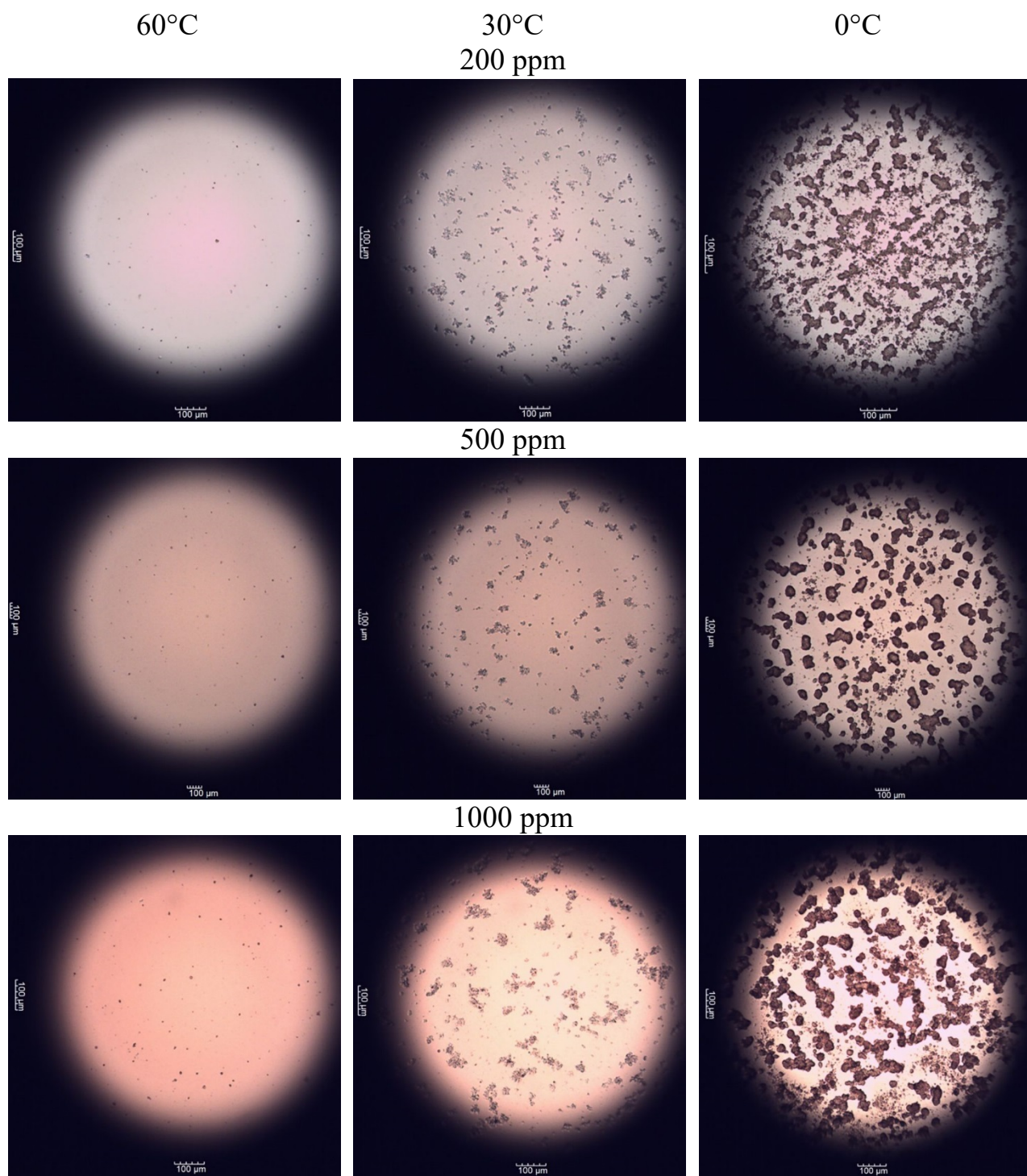


Рисунок 69 – Микрофотографии нефти месторождения Мангышлак с добавлением различных концентраций полимерных депрессантов

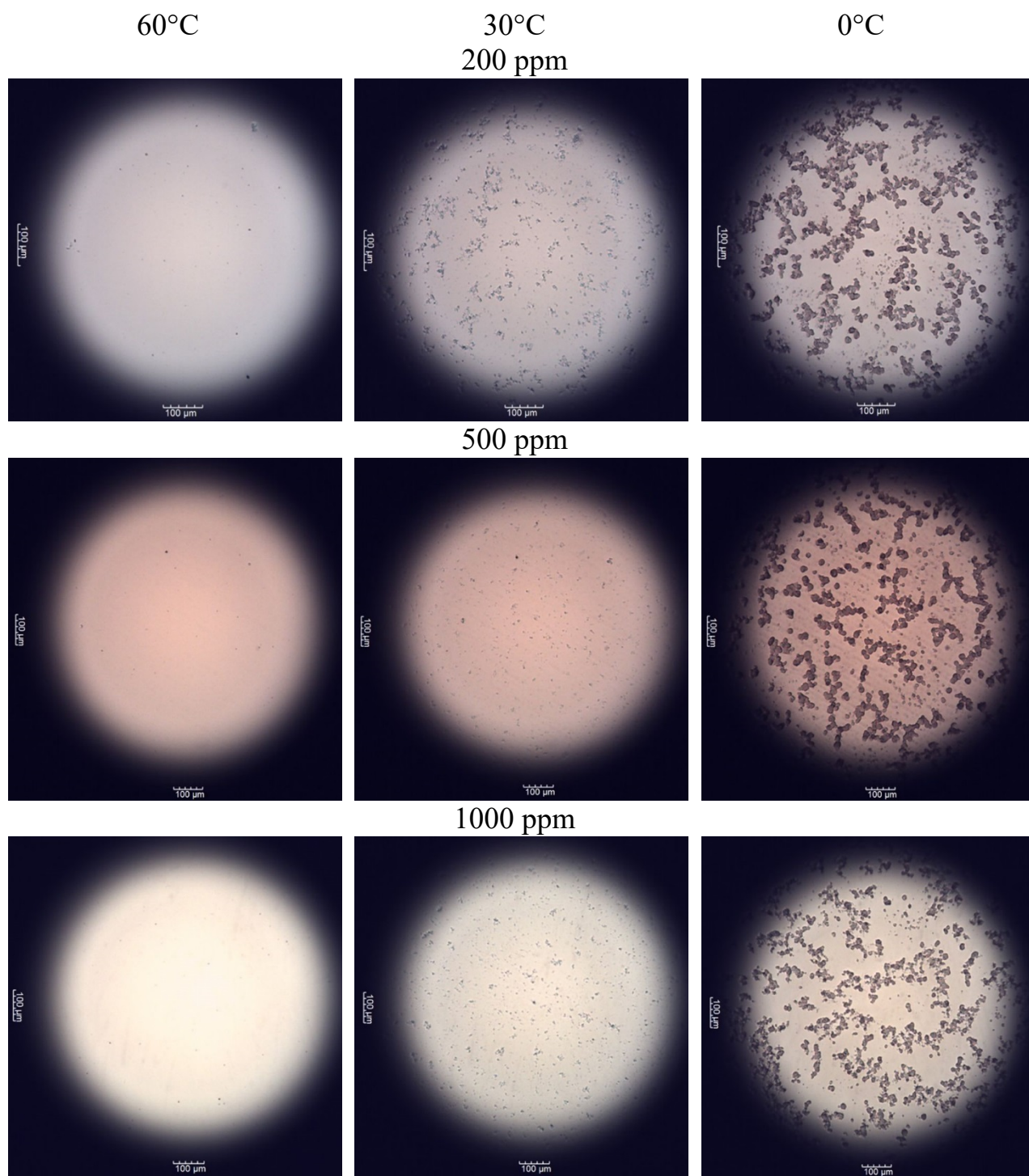


Рисунок 70 – Микрофотографии нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67-33 об.%) с добавлением различных концентраций полимерных депрессантов

Исходя из приведенных выше результатов можно заключить, что депрессанты эффективно снижают ТПТ нефти и изменяют морфологию парафинов. Ввод присадки должен осуществляться при температурах, когда основная масса парафинов находится в жидком (расплавленном, растворенном) состоянии. Обычно для большинства нефтей данный диапазон температур лежит в области 60-80°C.

### 3.6 Влияние депрессорных присадок на вязкостные свойства нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67-33 об.%)

Динамическая и кинематическая вязкость, а также и плотность нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67-33 об.%) определена в присутствии полимерных добавок КРО-1, КРО-2 и КРО-3 при концентрациях 100, 200, 500 и 1000 ppm (таблицы 17-22).

Таблица 17 – Значения динамической и кинематической вязкости и плотности нефти месторождения Мангышлак в присутствии полимерной присадки КРО-1

Концентрации присадки, ppm	Динамическая вязкость, мПа*с	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	Плотность, г/см <sup>3</sup>
T = 30 °C			
Без присадки	40,604	46,262	0,8777
100	22,119	25,900	0,8550
200	24,567	28,738	0,8548
500	22,547	26,381	0,8547
1000	21,539	25,222	0,8540
T = 35 °C			
Без присадки	32,974	37,708	0,8745
100	18,604	21,858	0,8510
200	19,336	22,716	0,8512
500	19,554	22,966	0,8477
1000	18,932	22,245	0,8511
T = 40 °C			
Без присадки	26,565	30,484	0,8715
100	16,057	18,939	0,8480
200	15,919	18,770	0,8460
500	16,301	19,230	0,8477
1000	16,320	19,251	0,8478

Таблица 18 – Значения динамической и кинематической вязкости и плотности нефти месторождения Мангышлак в присутствии полимерной присадки КРО-2

Концентрации присадки, ppm	Динамическая вязкость, мПа*с	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	Плотность, г/см <sup>3</sup>
T = 30 °C			
Без присадки	40,604	46,262	0,8777
100	23,019	26,947	0,8542
200	29,981	35,091	0,8543
500	24,095	28,994	0,8546
1000	21,570	25,267	0,8537
T = 35 °C			
Без присадки	32,974	37,708	0,8745

100	18,647	21,914	0,8511
200	20,476	24,056	0,8510
500	19,482	22,888	0,8512
1000	18,467	21,715	0,8504
T = 40 °C			
Без присадки	26,565	30,484	0,8715
100	15,462	18,240	0,8476
200	15,666	18,493	0,8471
500	16,488	19,432	0,8485
1000	15,667	18,499	0,8469

Таблица 19 – Значения динамической и кинематической вязкости и плотности нефти месторождения Мангышлак в присутствии полимерной присадки КРО-3

Концентрации присадки, ppm	Динамическая вязкость, мПа*с	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	Плотность, г/см <sup>3</sup>
T = 30 °C			
Без присадки	40,604	46,262	0,8777
100	27,300	31,945	0,8546
200	30,321	35,489	0,8544
500	25,491	29,807	0,8552

Продолжение таблицы 19

1000	21,493	25,187	0,8509
T = 35 °C			
Без присадки	32,974	37,708	0,8745
100	20,377	23,942	0,8511
200	20,905	24,555	0,8514
500	19,775	22,992	0,8508
1000	18,742	22,037	0,8505
T = 40 °C			
Без присадки	26,565	30,484	0,8715
100	16,101	18,985	0,8481
200	16,255	19,172	0,8478
500	15,219	18,476	0,8467
1000	15,607	18,434	0,8467

Таблица 20 – Значения динамической и кинематической вязкости и плотности нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67-33 об.%) в присутствии полимерной присадки КРО-1

Концентрации присадки, ppm	Динамическая вязкость, мПа*с	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	Плотность, г/см <sup>3</sup>
T = 25 °C			
Без присадки	60,237	68,738	0,8804
100	59,847	68,023	0,8798

200	53,745	61,071	0,8801
500	37,797	43,990	0,8763
1000	39,766	44,609	0,8764
T = 30 °C			
Без присадки	51,162	58,324	0,8772
100	50,636	57,738	0,8770
200	42,229	48,164	0,8768
500	33,431	38,280	0,8734
1000	31,546	36,121	0,8734

Продолжение таблицы 20

T = 35 °C			
Без присадки	40,159	45,917	0,8746
100	39,885	45,628	0,8741
200	34,650	39,659	0,8737
500	27,577	31,679	0,8705
1000	26,582	30,550	0,8702

Таблица 21 – Значения динамической и кинематической вязкости и плотности нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67-33 об.%) в присутствии полимерной присадки КРО-2

Концентрации присадки, ppm	Динамическая вязкость, мПа*с	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	Плотность, г/см <sup>3</sup>
T = 25 °C			
Без присадки	60,237	68,738	0,8804
100	60,205	68,430	0,8798
200	52,523	59,704	0,8798
500	39,994	45,647	0,8762
1000	39,452	45,027	0,8762
T = 30 °C			
Без присадки	51,162	58,324	0,8772
100	46,648	53,210	0,8767
200	42,082	48,017	0,8764
500	33,030	37,846	0,8728
1000	31,636	36,242	0,8729
T = 35 °C			
Без присадки	40,159	45,917	0,8746
100	38,368	43,934	0,8733
200	35,044	40,123	0,8734
500	27,297	31,392	0,8696
1000	26,112	30,021	0,8698

Таблица 22 – Значения динамической и кинематической вязкости и плотности нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67-33 об.%) в присутствии полимерной присадки КРО-3

Концентрации присадки, ppm	Динамическая вязкость, мПа*с	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Т = 25 °С			
Без присадки	60,237	68,738	0,8804
100	60,143	68,360	0,8798
200	52,677	59,882	0,8797
500	39,593	45,207	0,8758
1000	38,114	43,515	0,8759
Т = 30 °С			
Без присадки	51,162	58,324	0,8772
100	47,933	55,445	0,8764
200	41,712	47,556	0,8764
500	32,762	37,546	0,8726
1000	30,610	35,075	0,8727
Т = 35 °С			
Без присадки	40,159	45,917	0,8746
100	40,463	46,319	0,8739
200	33,621	38,503	0,8732
500	27,438	31,551	0,8696
1000	25,300	29,097	0,8695

Из полученных данных видно, что при использовании полимерного депрессанта серии КРО с концентрацией 100 ppm для нефти Мангышлак в исследуемом диапазоне температур снижение вязкости составляет 32 – 45%. Дальнейшее увеличение концентрации полимерной добавки не приводит к значительным изменениям вязкости, т.к. поверхность молекул парафиновых углеводородов уже модифицирована присадками в процессе образования кристаллов парафинов.

В отношении нефтесмеси Бузачи-Мангышлак аналогичная концентрация депрессора не способствует снижению вязкости, и чтобы добиться высокой эффективности необходимо использовать более концентрированные добавки 500 – 1000 ppm (снижение вязкости на 34 – 40 %). Также особую роль играет меньшее содержание парафиновых углеводородов в нефтесмеси Бузачи-Мангышлак по сравнению с нефтью Мангышлак.

### 3.7 Исследование реологических свойств нефтей в присутствии полимерных присадок

Способность полимерных депрессантов модифицировать поверхность кристаллов парафинов также отражается в изменении реологического поведения нефтей. Для нефти месторождения Мангышлак малые концентрации

полимерных добавок существенно снижают динамическую вязкость и напряжение сдвига, в особенности при температурах близких к ТПТ (Приложение А). При этом происходит изменение псевдопластичного характера течения жидкости на ньютоновский. Данная нефть при температуре несколько выше температуры начала кристаллизации нормальных алканов обладает четко выраженной структурной вязкостью. Ассоциаты алканов и макромолекул депрессоров препятствуют образованию разветвленной структуры в жидкой углеводородной системе, тем самым способствуя снижению динамической вязкости. Однако улучшение реологических параметров происходит только при температурах близких к ТПТ. При температурах выше ТПТ на 10°C и более, большая часть парафинистых соединений находятся в растворенном состоянии и не склонны к кристаллизационным процессам. Так, при температуре 36,8°C алканы нормального строения до C<sub>20</sub>H<sub>44</sub> (большая часть парафиновых веществ в нефти Мангышлак) находятся в расплавленном состоянии и не оказывают значительного влияния на реологический характер нефти. Поэтому при температурах 35°C и 40°C (Приложение 1) для нефти Мангышлак не наблюдается значительных изменений.

Для нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67-33 об.%) малые концентрации полимерных добавок не приводит к существенному снижению динамической вязкости и напряжения сдвига (рисунки 46-55). Постепенное улучшение реологических параметров имеет место при увеличении концентраций полимерных депрессантов. Наибольший эффект заметен при температурах близких к ТПТ. Разница в поведении нефти Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак по отношению к малым добавкам полимерных присадок, по-видимому, объясняется разностью группового состава двух типов нефти и их углеводородного распределения. Важно отметить, что нефтесмесь Бузачи-Мангышлак способна сохранять текучесть до -18°C (депрессия составляет 39°C), т.е при температурах ниже первоначальной ТПТ проявляется положительный эффект на реологические параметры нефти.

В данной серии экспериментов исследовано влияние композиционных присадок на основе гидрофобно-модифицированных полимеров серии КРО и ЭВА на реологическое поведение нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак при варьировании концентрации присадок в пределах от 100 до 1000 ppm и температурном интервале от 25 до 40 °C. Полученные результаты представлены в Приложении 1.

### 3.8 Влияние депрессорных присадок на процесс выделения АСПО методом «холодного стержня»

Процесс формирования АСПО достаточно сложен и механизм их отложения в резервуарах и на внутренней поверхности нефтепроводов не выяснен до конца. АСПО растворяются в нефти только при определенных температурах и большую роль в растворении АСПО играют легкие фракции нефти. При хранении нефти в резервуарах происходит постепенное остывание за



счет тепловых потерь и погодных условий. Во время хранения нефти при атмосферном давлении происходит постепенное выделение растворенных газов, вследствие чего также происходит снижение растворяющей способности нефти.

Исходя из результатов депрессорной активности полимерных присадок, оптимальная концентрация добавки составляет 500 ppm. Данная концентрация обеспечивает высокие значения депрессии для обоих типов нефтей и экономически приемлемый расход реагентов. Более того, на территории Казахстана, а также РФ промышленно-применяемая концентрация полимерных присадок составляет 200-500 ppm.

В таблицах 23, 24 и рисунке 71 представлены результаты тестирования полимерных присадок в лабораторных условиях на модельном резервуаре в отношении нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак.

Таблица 23 – Ингибирование выделения АСПО из нефти месторождения Мангышлак полимерными присадками КРО-1 и КРО-2

Депрессорная присадка	Без присадки	Без присадки	КРО-1*	КРО-1*	КРО-2*	КРО-2*
Температура резервуара, °С	30	35	30	35	30	35
Температура стержня, °С	5	5	5	5	5	5
Объем нефти, мл	250	250	251	249	252	255
Масса АСПО, г	51,92	10,89	7,20	8,85	8,18	7,54
Содержание АСПО в нефти, мг/г**	244	51	29	35	32	30
Эффективность***, E, %	–	–	86	19	84	31

\* – концентрация депрессорной присадки 500 ppm  
 \*\* – отношение массы АСПО к массе испытуемой нефти  
 \*\*\* –  $E = \frac{(m_{\text{АСПО без присадки}} - m_{\text{АСПО с депрессором}})}{m_{\text{АСПО без присадки}}} \cdot 100\%$

Таблица 24 – Ингибирование выделения АСПО из нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67-33 об.%) полимерными присадками КРО-1 и КРО-2

Депрессорная присадка	Без присадки	Без присадки	КРО-1*	КРО-1*	КРО-2*	КРО-2*
Температура резервуара, °С	30	35	30	35	30	35
Температура стержня, °С	5	5	5	5	5	5
Объем нефти, мл	241	238	245	249	252	255
Масса АСПО, г	16,37	10,24	~1	~1	нет	нет

Содержание АСПО в нефти, мг/г	68	43	4	4	–	–
Эффективность**, %	–	–	99	99	~100	~100
* – концентрация депрессорной присадки 500 ppm						
** – отношение массы АСПО к массе испытуемой нефти						



Рисунок 71 – Выделение АСПО из нефти на «холодном стержне»

При использовании комбинированных депрессорных присадок для нефтесмеси Бузачи-Мангышлак эффективность ингибирования АСПО достигает 99-100%. Это объясняется синергетическим эффектом комбинированных присадок и большого содержания асфальтенов, способствующих диспергированию парафинов. Для нефти Мангышлак максимальная эффективность ингибирования АСПО наблюдается в области температур близких к ТПТ.

### 3.9 Исследование температуры потери текучести нефтей и нефтесмесей в присутствии полимерных присадок на модельном нефтепроводе

Нефть месторождения Мангышлак и нефтесмесь Бузачи-Мангышлак являются наиболее подходящими объектами для лабораторных испытаний на модельном трубопроводе вследствие относительно высокой температуры потери текучести термообработанной нефти, а также высокого содержания асфальтенов, смол и парафинов.

Для осаждения АСПО на внутренней поверхности охлаждаемого участка модельного трубопровода, подогретую до 35 °С нефть в объеме 15 литров заливали в термостатируемый резервуар. В резервуаре нефть нагревали до такой температуры, чтобы в результате теплообмена со стенками трубопровода

температура нефти не смогла опуститься ниже ТПТ нефти. С учетом удельных теплоемкостей нефти (1,8 кДж/кг·К) [110] и железа (0,46 кДж/кг·К) рассчитана оптимальная температура нагрева нефти, равная 50 °С. При такой степени нагрева конечная температура нефтепровода в результате теплообмена с материалом нефтепровода составляет порядка 45 °С, а теплообменом нефтепровода с воздухом можно пренебречь.

Сначала выделение АСПО из нефти осуществлялось без добавки полимерных депрессантов («холостой опыт»). Затем, при тех же условиях эксперимента проведена обработка нефти присадкой с последующим выделением АСПО из нефти. По разнице масс АСПО, полученных до и после обработки депрессантом, определена депрессирующая эффективность присадки в динамических условиях.

В таблице 25 приведены результаты экспериментов в динамическом режиме. Очистка внутренней полости модельного нефтепровода от АСПО проведена с помощью гидрогелевого «скребка», разработанного в ЧУ «Институт полимерных материалов и технологий». На рисунке 72 показан процесс загрузки композиционного гидрогелевого скребка в камеру пуска и извлечение осажденных АСПО из внутренней полости охлаждаемого участка трубопровода.

Таблица 25 – Выделение АСПО на модельном трубопроводе в динамическом режиме

Наименование присадки	Температура нефти, °С	Температура охлаждаемого участка, °С	Время циркуляции нефти, мин	Масса выделившихся АСПО, гр
Без присадки	+35	+5	480	56,2
КРО-2, 500 ppm	+35	+5	480	~ 1



Рисунок 72 – Загрузка гидрогелевого «скребка» в камеру пуска модельного трубопровода и извлечение АСПО

Как следует из данных таблицы 25, в присутствии полимерной присадки КРО-2 с концентрацией 500 ppm количество выделившихся АСПО составляет 1г. Тогда как в отсутствие полимерной присадки во внутренней стенке модельного нефтепровода осаждается 56,2 г. АСПО. Это свидетельствует о высокой эффективности ингибирования АСПО полимерными присадками.

### 3.10 Проведение совместно с НТЦ АО «КазТрансОйл» испытаний присадок серии КРО

Целью проведения исследований и испытаний присадок для нефти/нефтепродуктов, которые применяются на трубопроводах Казахстана, является установление способов увеличения пропускной способности трубопроводов, снижения давления, уменьшения температуры текучести и застывания, а также повышения энергоэффективности.

При выполнении испытаний учитываются требования следующих документов:

- ГОСТ 12.2.049-80 «Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие эргономические требования»;
- РД 3930-295-79 «Требования и методика применения присадок (депрессантов) при транспортировании нефти и нефтепродуктов по трубопроводам АО «КазТрансОйл»;
- ОТТ-23.080.00-КТН-049-10 «Магистральный трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов. Депрессанты. Общие технические требования»;

Экспериментальный стенд представляет собой техническое устройство для воспроизведения условий исследований и испытаний присадок (депрессантов) на нефти/нефтепродукте и относится к испытательному оборудованию в соответствии с ГОСТ 20287-91. Принцип действия экспериментального стенда основан на регистрации параметров режима течения (давлений и температуру текучести от времени) нефти/нефтепродуктов в измерительном участке трубопровода экспериментального стенда до и после введения присадки. По результатам измерений строится график изменения эффективности исследуемой присадки на свойства нефти/нефтепродукта.

Экспериментальный стенд (рисунок 71) предназначен для проведения исследований и испытаний присадок на нефти/нефтепродукте вязкостью до  $100 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с (100 сСт), плотностью до 950 кг/м<sup>3</sup>, при температурах нефти/нефтепродуктов от 30 °С до - 40 °С.



Рисунок 33 – Модельный стенд НТЦ АО «КазТрансОйл» для проведения испытаний присадок (депрессантов) в нефти/нефтепродуктов

Подробная схема экспериментального стенда и принцип его действия приведена в Приложении Б. Перечень элементов экспериментального стенда может быть дополнен по результатам его предварительных испытаний что позволяет воспроизводить максимально приближенные условия к реальности.

Испытания присадок серии КРО проводили следующим образом: сначала нефтесмесь нагревали до 60°C и термостатировали в течение 15 минут, затем в нее вводили присадку с концентрацией 200, 500 и 1000 ppm, и дополнительно термостатировали нефть в течение 15 минут. После этого обработанную нефть охлаждали на воздухе до 30°C и измеряли температуру потери текучести. Результаты экспериментов представлены в таблице 26.

Таблица 26 – Влияние реагентов сери КРО на температуру потери текучести нефтесмеси Бузачи-Мангышлак 67-33% (ТПТ термообратанной нефти +21 °С)

Наименование реагента	Температура потери текучести, °С		
	Концентрация, ppm		
	200	500	1000
КРО-1	- 6	-9	-12
КРО-2	-3	-9	-15
КРО-3	-6	-9	-15

Из представленных данных видно, что разработанные нами образцы депрессантов проявляют высокую эффективность, так как ввод данных присадок в нефть приводит к понижению температуры потери текучести модельной нефтесмеси до -12 и -15 °С.

Акт проведения испытания депрессорных присадок серии КРО совместно с НТЦ «КазТрансОйл» приведен в Приложении В.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Путем конденсации ацетоуксусного эфира с различными алкиламинами – додецил-, тетрадецил-, гексадецил- и октадециламиноном ( $C_{12}$  –  $C_{18}$ ) получены этил алкил(амино)кродонаты (КРО12 – КРО18). Структура алкил(амино)кродонатов и их полимеров установлена методами ЯМР  $^{13}C$ ,  $^1H$ , хроматомасс спектроскопии и ИК-Фурье спектроскопии.

2 Показано, что в водном растворе КОН и ДМСО гидрофобно-модифицированные полимеры проявляют полиэлектролитный характер, вязкость увеличивается с разбавлением. Размеры коллоидных частиц полимеров лежат в пределах 300-1500 нм. Дзета-потенциал макромолекул как в водном растворе КОН, так и в ДМСО имеет отрицательное значение из-за присутствия отрицательно заряженных карбоксильных групп. Установлено, что изоэлектрические точки (ИЭТ) гидрофобно-модифицированных полимеров расположены в кислой области и лежат в интервалах рН 2.4-3.4 и 2.7-2.9.

3 Определены гидродинамические и конформационные свойства полученных гидрофобно-модифицированных полимеров в органических растворителях и водных растворах. Методом ПЭМ показано, что коллоидные частицы гидрофобно-модифицированных полимеров в водном растворе КОН имеют сферидальную и тубулярную форму с размерами 100-150 нм и 200-300 нм.

4 Получены опытные образцы депрессорных присадок, определены оптимальные условия их растворения в органических растворителях, с последующей возможностью введения в нефтесмесь.

5 Разработан и создан модельный резервуар и нефтепровод для тестирования эффективности действия полимерных присадок в комбинации с коммерчески производимыми присадками. Исследованы физико-химические свойства нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак. Определены вязкостные свойства и компонентный состав нефтей. Показано, что по плотности нефть месторождения Мангышлак относится к среднему классу ( $\rho = 0,8566$  г/см<sup>3</sup>), а товарная нефтесмесь Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) – к классу тяжелых нефтей ( $\rho = 0,8839$  г/см<sup>3</sup>). Оба типа нефти относятся к классу высоковязких нефтей и характеризуются высокими значениями температуры потери текучести (ТПТ). Нефть месторождения Мангышлак содержит больше парафинов и меньше асфальтенов, чем нефтесмесь Бузачи-Мангышлак.

6 Методом хроматографического анализа определено содержание парафинов и их распределение по углеводородному составу. Показано, что в составе мангышлакской нефти преобладают алканы нормального строения с длиной цепи  $C_{12}$  –  $C_{17}$  атомов углерода, а в нефтесмеси Бузачи-Мангышлак – н-алканы  $C_{13}$  –  $C_{16}$ . По результатам ИК-Фурье анализа нефть месторождения Мангышлак относится к метано-нафтеновым нефтям, а нефть Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) – к метаново-нафтеновым. Определено кислотное число и содержание серы в мангышлакской нефти и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак, по содержанию серы они относятся к сернистым и малосернистым.

7 Изучено влияние комбинированных полимерных присадок серии КРО на температуру потери текучести (ТПТ) сырых нефтей. При концентрации присадки (КРО-3) 1000 ppm максимальная депрессия для мангышлакской нефти составляет 24°C (ТПТ = +3°C), а для нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (67:33 об.%) (ТПТ = -18°C) она равна 39°C. Полимерные депрессанты значительно улучшают реологические параметры жидкостей в результате модификации поверхности парафиновых кристаллов и снижения эффективной вязкости.

8 Результаты тестирования полимерных депрессантов из серии КРО на модельном резервуаре и нефтепроводе показали, что добавка 500 ppm присадок позволяет значительно снизить количество выделяемых АСПО. Результаты исследования влияния полимерных депрессантов из серии КРО на реологические характеристики нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак показали, что наиболее оптимальной концентрацией присадок является 500 ppm при температуре ввода 35°C.

9 На экспериментальном стенде, предоставленном НТЦ АО «КазТрансОйл», проведены опытно-промышленные испытания (ОПИ) полимерной присадки серии КРО в комбинации с промышленно-выпускаемой присадкой ЭВА. Разработана методика приготовления полимерных присадок и их ввода в нефтепровод. По результатам ОПИ подготовлены рекомендации по использованию полимерных присадок для НТЦ АО «КазТрансОйл».

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Проблемы трубопроводного транспорта высокопарафинистых нефтей Казахстана: Аналитический обзор. / Алдыяров Т.К., Фролова В.А., Кожабеков С.С., Даришева А.М., Кудайбергенов С.Е. – Алматы: КазгосИНТИ, 2004. – 4 с.
2. Asphaltenes Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils. / Jorge, Ancheyta, Fernando, Trejo, Mohan Singh Rana: CRC Press, 2010. – 461 с.
3. Liao Z. W., Zhao J., Creux P., Yang C. P. Discussion on the Structural Features of Asphaltene Molecules // *Energy & Fuels*. – 2009. – Т. 23, № 12. – С. 6272-6274.
4. Tanaka R., Sato E., Hunt J. E., Winans R. E., Sato S., Takanohashi T. Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering // *Energy & Fuels*. – 2004. – Т. 18, № 4. – С. 1118-1125.
5. Demirbas A. Recovery of Gasoline and Diesel Range Hydrocarbons From Waste Vegetable Oils // *Petroleum Science and Technology*. – 2015. – Т. 33, № 19. – С. 1703-1711.
6. Химия высокомолекулярных соединений нефти. / Ю.В. П. – Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1980. – 32 с.
7. James G. Speight. Hydrocarbons from Petroleum // *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes* / Speight J. G. Gulf Professional Publishing, 2011. – С. 85-126.
8. Yang F., Zhao Y. S., Sjoblom J., Li C. X., Paso K. G. Polymeric Wax Inhibitors and Pour Point Depressants for Waxy Crude Oils: A Critical Review // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2015. – Т. 36, № 2. – С. 213-225.
9. Wei B. Recent advances on mitigating wax problem using polymeric wax crystal modifier // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2015. – Т. 5, № 4. – С. 391-401.
10. Реология нефтей и нефтесмесей (транспортируемых АО "КазТрансОйл"). / Алдыяров Т. К., Махмотов Е. С., Дидух А. Г., Габсаттарова Г. А., Боранбаева Л. Е. – Алматы: Дала, 2012.
11. Kudaibergenov S. E., Didukh A. G., Ibraeva Z. E., Vimendina L. A., Rullens F., Devillers M., Laschewsky A. A regular, hydrophobically modified polyampholyte as novel pour point depressant // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – Т. 98, № 5. – С. 2101-2108.
12. Jennings D. W., Breitigam J. Paraffin Inhibitor Formulations for Different Application Environments: From Heated Injection in the Desert to Extreme Cold Arctic Temperatures // *Energy & Fuels*. – 2010. – Т. 24, № 4. – С. 2337-2349.
13. Zhang Y., Gong J., Ren Y. F., Wang P. Y. Effect of Emulsion Characteristics on Wax Deposition from Water-in-Waxy Crude Oil Emulsions under Static Cooling Conditions // *Energy & Fuels*. – 2010. – Т. 24, № 2. – С. 1146-1155.
14. Speight J. G. Chapter 7 - Wax Deposition and Fouling // *Fouling in Refineries* / Speight J. G. – Boston: Gulf Professional Publishing, 2015. – С. 155-173.
15. Hsu J. J. C., Santamaria M. M., Brubaker J. P. Wax Deposition of Waxy Live Crudes Under Turbulent Flow Conditions // *Book Wax Deposition of Waxy Live*



Crudes Under Turbulent Flow Conditions / Editor. – New Orleans, Louisiana: Society of Petroleum Engineers, 1994. – С. 14.

16. Manzhay V. N. Effect of anti-turbulent additives on the flow of hydrocarbon fluids at low temperatures (Russian) // Oil Industry Journal. – 2018. – Т. 2018, № 03. – С. 92-96.

17. Jessen F. W., Howell J. N. Effect of Flow Rate on Paraffin Accumulation in Plastic, Steel, and Coated Pipe // Book Effect of Flow Rate on Paraffin Accumulation in Plastic, Steel, and Coated Pipe / Editor Society of Petroleum Engineers, 1958. – С. 5.

18. Azevedo L. F. A., Teixeira A. M. A critical review of the Modeling of wax deposition mechanisms // Petroleum Science and Technology. – 2003. – Т. 21, № 3-4. – С. 393-408.

19. Кудайбергенов, С.Е., Бимендина Л.А., Койжайганова Р.Б. Способ получения полимеров // Book Способ получения полимеров / Editor. – Kazakhstan, 11.09.2003.

20. Zhang F., Ouyang J., Feng X., Zhang H., Xu L. Paraffin Deposition Mechanism and Paraffin Inhibition Technology for High-carbon Paraffin Crude Oil From the Kazakhstan PK Oilfield // Petroleum Science and Technology. – 2014. – Т. 32, № 4. – С. 488-496.

21. Gan Y. F., Cheng Q. L., Wang Z. H., Yang J. W., Sun W., Liu Y. Molecular dynamics simulation of the microscopic mechanisms of the dissolution, diffusion and aggregation processes for waxy crystals in crude oil mixtures // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – Т. 179. – С. 56-69.

22. Mahir L. H. A., Favero C. V. B., Ketjuntawa T., Fogler H. S., Larson R. G. Mechanism of Wax Deposition on Cold Surfaces: Gelation and Deposit Aging // Energy & Fuels. – 2019. – Т. 33, № 5. – С. 3776-3786.

23. Boek E. S., Yakovlev D. S., Headen T. F. Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation // Energy & Fuels. – 2009. – Т. 23, № 3-4. – С. 1209-1219.

24. Chen X. J., Hou L., Li W. C., Li S. Y., Chen Y. J. Molecular dynamics simulation of magnetic field influence on waxy crude oil // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Т. 249. – С. 1052-1059.

25. Cheng Q., Pan C., Zhao Y., Liu Y., Sun W., Gan Y. F. Phenomenological study on heat and mass coupling mechanism of waxy crude oil pipeline transport process // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2017. – Т. 38, № 9. – С. 1276-1284.

26. Duffy D. M., Rodger P. M. Modeling the activity of wax inhibitors: A case study of poly(octadecyl acrylate) // Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Т. 106, № 43. – С. 11210-11217.

27. Duffy D. M., Moon C., Rodger P. M. Computer-assisted design of oil additives: hydrate and wax inhibitors // Molecular Physics. – 2004. – Т. 102, № 2. – С. 203-210.

28. Kriz P., Andersen S. I. Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization // Energy & Fuels. – 2005. – Т. 19, № 3. – С. 948-953.

29. Kane M., Djabourov M., Volle J. L., Lechaire J. P., Frebourg G. Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow // *Fuel*. – 2003. – T. 82, № 2. – C. 127-135.
30. Aiyejina A., Chakrabarti D. P., Pilgrim A., Sastry M. K. S. Wax formation in oil pipelines: A critical review // *International Journal of Multiphase Flow*. – 2011. – T. 37, № 7. – C. 671-694.
31. Burger E. D., Perkins T. K., Striegler J. H. Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline // *Journal of Petroleum Technology*. – 1981. – T. 33, № 06. – C. 1075-1086.
32. Merino-Garcia D., Corraera S. Cold flow: A review of a technology to avoid wax deposition // *Petroleum Science and Technology*. – 2008. – T. 26, № 4. – C. 446-459.
33. Banki R., Hoteit H., Firoozabadi A. Mathematical formulation and numerical modeling of wax deposition in pipelines from enthalpy-porosity approach and irreversible thermodynamics // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2008. – T. 51, № 13-14. – C. 3387-3398.
34. Dong L., Xie H., Zhang F. Chemical Control Techniques for the Paraffin and Asphaltene Deposition // *Book Chemical Control Techniques for the Paraffin and Asphaltene Deposition* / Editor. – Houston, Texas: Society of Petroleum Engineers, 2001. – C. 11.
35. Piroozian A., Hemmati M., Ismail I., Manan M. A., Bayat A. E., Mohsin R. Effect of emulsified water on the wax appearance temperature of water-in-waxy-crude-oil emulsions // *Thermochimica Acta*. – 2016. – T. 637. – C. 132-142.
36. Struchkov I. A., Rogachev M. K. Wax precipitation in multicomponent hydrocarbon system // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2017. – T. 7, № 2. – C. 543-553.
37. Jennings D. W., Weispfennig K. Experimental solubility data of various n-alkane waxes: effects of alkane chain length, alkane odd versus even carbon number structures, and solvent chemistry on solubility // *Fluid Phase Equilibria*. – 2005. – T. 227, № 1. – C. 27-35.
38. Li H., Gong J. The Effect of Pressure On Wax Disappearance Temperature And Wax Appearance Temperature of Water Cut Crude Oil // *Book The Effect of Pressure On Wax Disappearance Temperature And Wax Appearance Temperature of Water Cut Crude Oil* / Editor. – Beijing, China: International Society of Offshore and Polar Engineers, 2010. – C. 5.
39. Mashhadi Meighani H., Ghotbi C., Jafari Behbahani T. A modified thermodynamic modeling of wax precipitation in crude oil based on PC-SAFT model // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – T. 429. – C. 313-324.
40. Semenov A. Wax-Deposition Forecast // *SPE Production & Operations*. – 2012. – T. 27, № 04. – C. 371-375.
41. Lei Y., Han S., Zhang J. Effect of the dispersion degree of asphaltene on wax deposition in crude oil under static conditions // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – T. 146. – C. 20-28.

42. Schuster D. S., Irani C. A. Understanding the Pour Point depression Mechanism II. Microfiltration Analysis of Crude Oils // American Chemical Society Division of Fuel Chemistry. – 1985.
43. Adams J. J., Tort F., Schabron J. F., Loveridge J. L., Rovani J., Baig K. Evaluation of Wax Inhibitor Performance through Various Techniques // Energy & Fuels. – 2018. – T. 32, № 12. – C. 12151-12165.
44. Senra M., Panacharoensawad E., Kraiwattanawong K., Singh P., Fogler H. S. Role of n-alkane polydispersity on the crystallization of n-alkanes from solution // Energy & Fuels. – 2008. – T. 22, № 1. – C. 545-555.
45. Tinsley J. F., Jahnke J. P., Dettman H. D., Prud'homme R. K. Waxy Gels with Asphaltenes 1: Characterization of Precipitation, Gelation, Yield Stress, and Morphology // Energy & Fuels. – 2009. – T. 23, № 3-4. – C. 2056-2064.
46. Tinsley J. F., Jahnke J. P., Adamson D. H., Guo X., Amin D., Kriegel R., Saini R., Dettman H. D., Prud'homme R. K. Waxy Gels with Asphaltenes 2: Use of Wax Control Polymers // Energy & Fuels. – 2009. – T. 23, № 3-4. – C. 2065-2074.
47. Chi Y. D., Yang J. H., Sarica C., Daraboina N. A Critical Review of Controlling Paraffin Deposition in Production Lines Using Chemicals // Energy & Fuels. – 2019. – T. 33, № 4. – C. 2797-2809.
48. Chi Y. D., Daraboina N., Sarica C. Investigation of inhibitors efficacy in wax deposition mitigation using a laboratory scale flow loop // Aiche Journal. – 2016. – T. 62, № 11. – C. 4131-4139.
49. Ashbaugh H. S., Radulescu A., Prud'homme R. K., Schwahn D., Richter D., Fetters L. J. Interaction of paraffin wax gels with random crystalline/amorphous hydrocarbon copolymers // Macromolecules. – 2002. – T. 35, № 18. – C. 7044-7053.
50. Yi S., Zhang J. Shear-Induced Change in Morphology of Wax Crystals and Flow Properties of Waxy Crudes Modified with the Pour-Point Depressant // Energy & Fuels. – 2011. – T. 25, № 12. – C. 5660-5671.
51. Chanda D., Sarmah A., Borthakur A., Rao K. V., Subrahmanyam B., Das H. C. Combined effect of asphaltenes and flow improvers on the rheological behaviour of Indian waxy crude oil // Fuel. – 1998. – T. 77, № 11. – C. 1163-1167.
52. Jennings D. W., Newberry M. E. Application of Paraffin Inhibitor Treatment Programs in Offshore Developments // Book Application of Paraffin Inhibitor Treatment Programs in Offshore Developments / Editor. – Houston, Texas, USA: Offshore Technology Conference, 2008. – C. 13.
53. Al-Sabagh A. M., El-Din M. R. N., Morsi R. E., Elsabee M. Z. Styrene-maleic anhydride copolymer esters as flow improvers of waxy crude oil // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2009. – T. 65, № 3-4. – C. 139-146.
54. Al-Sabagh A. M., El-Hamouly S. H., Khidr T. T., El-Ghazawy R. A., Higazy S. A. Preparation the Esters of Oleic Acid-Maleic Anhydride Copolymer and Their Evaluation as Flow Improvers for Waxy Crude Oil // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2013. – T. 34, № 11. – C. 1585-1596.
55. Ashbaugh H. S., Fetters L. J., Adamson D. H., Prud'homme R. K. Flow improvement of waxy oils mediated by self-aggregating partially crystallizable diblock copolymers // Journal of Rheology. – 2002. – T. 46, № 4. – C. 763-776.

56. Ashbaugh H. S., Guo X. H., Schwahn D., Prud'homme R. K., Richter D., Fetters L. J. Interaction of paraffin wax gels with ethylene/vinyl acetate co-polymers // *Energy & Fuels*. – 2005. – T. 19, № 1. – C. 138-144.
57. Manka J. S., Ziegler K. L. Factors Affecting the Performance of Crude Oil Wax-Control Additives // *Book Factors Affecting the Performance of Crude Oil Wax-Control Additives* / Editor. – Oklahoma City, Oklahoma: Society of Petroleum Engineers, 2001. – C. 7.
58. Machado A. L. C., Lucas E. F., Gonzalez G. Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2001. – T. 32, № 2-4. – C. 159-165.
59. *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry.* / Kelland M. A.: Boca Raton CRC Press, 2009. – 400 c.
60. Semikhina L. P., Nelyubov D. V., Vazhenin D. A. Effect of the structure of pour-point depressant additives on the deposition of solid petroleum hydrocarbons // *Petroleum Chemistry*. – 2015. – T. 55, № 7. – C. 575-577.
61. Li N., Mao G., Shi X., Tian S., Liu Y. Advances in the research of polymeric pour point depressant for waxy crude oil // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2018. – T. 39, № 8. – C. 1165-1171.
62. Chen W. H., Zhao Z. C., Yin C. Y. The interaction of waxes with pour point depressants // *Fuel*. – 2010. – T. 89, № 5. – C. 1127-1132.
63. Pedersen K. S., Ronningsen H. P. Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point, and viscosity of waxy crude oils // *Energy & Fuels*. – 2003. – T. 17, № 2. – C. 321-328.
64. Radulescu A., Fetters L. J., Richter D., Springer-Verlag B. Polymer-driven wax crystal control using partially crystalline polymeric materials // *Wax Crystal Control: Nanocomposites, Stimuli-Responsive Polymers*. – 2008. – T. 210. – C. 1-100.
65. Radulescu A., Schwahn D., Stellbrink J., Kentzinger E., Heiderich M., Richter D., Fetters L. J. Wax crystallization from solution in hierarchical morphology templated by random poly(ethylene-co-butene) self-assemblies // *Macromolecules*. – 2006. – T. 39, № 18. – C. 6142-6151.
66. Patton C. C., Casad B. M. Paraffin Deposition from Refined Wax-Solvent Systems // *Society of Petroleum Engineers Journal*. – 1970. – T. 10, № 01. – C. 17-24.
67. Wang K. S., Wu C. H., Creek J. L., Shuler P. J., Tang Y. C. Evaluation of effects of selected wax inhibitors on wax appearance and disappearance temperatures // *Petroleum Science and Technology*. – 2003. – T. 21, № 3-4. – C. 359-368.
68. Qian J. W., Qi G. R., Han D. L., Yang S. L. Influence of incipient chain dimension of EVA flow improver on the rheological behaviour of crude oil // *Fuel*. – 1996. – T. 75, № 2. – C. 161-163.
69. Didukh A. G., Koizhaiganova R. B., Bimendina L. A., Kudaibergenov S. E. Synthesis and characterization of novel hydrophobically modified polybetaines as pour point depressants // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – T. 92, № 2. – C. 1042-1048.

70. Koizhaiganova R. B., Sigitov V. B., Bimendina L. A., Kudaibergenov S. E. Synthesis and characterization of novel linear and crosslinked polyelectrolytes derived from the acetoacetic ester and acrylic acid // *Polymer Bulletin*. – 2005. – T. 53, № 3. – C. 161-168.
71. Kudaibergenov S. E., Bimendina L. A., Yashkarova M. G. Preparation and characterization of novel polymeric betaines based on aminocrotonates // *Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry*. – 2007. – T. 44, № 7-9. – C. 899-912.
72. Atta A. M., Al-Shafy H. I., Ismail E. A. Influence of Ethylene Acrylic Alkyl Ester Copolymer Wax Dispersants on the Rheological Behavior of Egyptian Crude Oil // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2011. – T. 32, № 9. – C. 1296-1305.
73. Guo X. H., Pethica B. A., Huang J. S., Prud'homme R. K. Crystallization of long-chain n-paraffins from solutions and melts as observed by differential scanning calorimetry // *Macromolecules*. – 2004. – T. 37, № 15. – C. 5638-5645.
74. Duffy D. M., Rodger P. M. Wax inhibition with poly(octadecyl acrylate) // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – T. 4, № 2. – C. 328-334.
75. Zhang J. L., Wu C. J., Li W., Wang Y. P., Cao H. DFT and MM calculation: the performance mechanism of pour point depressants study // *Fuel*. – 2004. – T. 83, № 3. – C. 315-326.
76. Wu C. J., Zhang J. L., Li W., Wu N. Molecular dynamics simulation guiding the improvement of EVA-type pour point depressant // *Fuel*. – 2005. – T. 84, № 16. – C. 2039-2047.
77. Tinsley J. F., Prud'homme R. K., Guo X. H., Adamson D. H., Callahan S., Amin D., Shao S., Kriegel R. M., Saini R. Novel laboratory cell for fundamental studies of the effect of polymer additives on wax deposition from model crude oils // *Energy & Fuels*. – 2007. – T. 21, № 3. – C. 1301-1308.
78. Lindeman O. E., Allenson S. J. Theoretical Modeling of Tertiary Structure of Paraffin Inhibitors // *Book Theoretical Modeling of Tertiary Structure of Paraffin Inhibitors / Editor*. – The Woodlands, Texas: Society of Petroleum Engineers, 2005. – C. 5.
79. Marie E., Chevalier Y., Eydoux F., Germanaud L., Flores P. Control of n-alkanes crystallization by ethylene-vinyl acetate copolymers // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – T. 290, № 2. – C. 406-418.
80. Kozhabekov S. S., Zhubanov A. A., Toktarbay Z. Study the rheological properties of waxy oil with modified pour point depressants for the South Turgai oil field in Kazakhstan // *Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles*. – 2019. – T. 74. – C. 10.
81. Ren Y. W., Chen Z. J., Du H., Fang L., Zhang X. D. Preparation and Evaluation of Modified Ethylene Vinyl Acetate Copolymer as Pour Point Depressant and Flow Improver for Jiangnan Crude Oil // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. – T. 56, № 39. – C. 11161-11166.
82. Rosdi M. R. H., Ariffin A. Evaluation of Flow Ability Response in EVA Emulsion Preparation with Different Vinyl Acetate Percentage by Intrinsic Viscosity

Measurement // 5th International Conference on Recent Advances in Materials, Minerals and Environment (Ramm) & 2nd International Postgraduate Conference on Materials, Mineral and Polymer (Mamip). – 2016. – T. 19. – C. 455-461.

83. Salyer I. O., Kenyon A. S. Structure and property relationships in ethylene–vinyl acetate copolymers // Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. – 1971. – T. 9, № 11. – C. 3083-3103.

84. Liang M., Ren S. S., Fan W. Y., Xin X., Shi J. T., Luo H. Rheological property and stability of polymer modified asphalt: Effect of various vinyl-acetate structures in EVA copolymers // Construction and Building Materials. – 2017. – T. 137. – C. 367-380.

85. Lee A Mcdougall, Albert Rossi, Max J Wisotsky. Crude oil recovery method using a polymeric wax inhibitor // Book Crude oil recovery method using a polymeric wax inhibitor / Editor. – US: US3693720A, 1971.

86. Oliveira L., Nunes R. C. P., Melo I. C., Ribeiro Y. L. L., Reis L. G., Dias J. C. M., Guimaraes R. C. L., Lucas E. F. Evaluation of the correlation between wax type and structure/behavior of the pour point depressant // Fuel Processing Technology. – 2016. – T. 149. – C. 268-274.

87. Lashkarbolooki M., Esmaeilzadeh F., Mowla D. Mitigation of Wax Deposition by Wax-Crystal Modifier for Kermanshah Crude Oil // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2011. – T. 32, № 7. – C. 975-985.

88. Jafari Ansaroudi H. R., Vafaie-Sefti M., Masoudi S., Behbahani T. J., Jafari H. Study of the Morphology of Wax Crystals in the Presence of Ethylene-co-vinyl Acetate Copolymer // Petroleum Science and Technology. – 2013. – T. 31, № 6. – C. 643-651.

89. MOTZ KAYE L, LATHAM ROGER A, STATZ ROBERT J. Low pour crude oil compositions // Book Low pour crude oil compositions / Editor. – EP0345008: EP0345008, 1989.

90. Borthakur A., Laskar N. C., Mazumdar R. K., Rao K. V., Subrahmanyam B. SYNTHESIS AND EVALUATION OF ALKYL FUMARATE VINYL-ACETATE COPOLYMERS IN COMBINATION WITH ALKYL ACRYLATES AS FLOW IMPROVERS FOR BORHOLLA CRUDE-OIL // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 1995. – T. 62, № 1. – C. 75-80.

91. Kuzmic A. E., Radosevic M., Bogdanic G., Srica V., Vukovic R. Studies on the influence of long chain acrylic esters polymers with polar monomers as crude oil flow improver additives // Fuel. – 2008. – T. 87, № 13-14. – C. 2943-2950.

92. El-Ghazawy R. A., Farag R. K. Synthesis and Characterization of Novel Pour Point Depressants Based on Maleic Anhydride-Alkyl Acrylates Terpolymers // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – T. 115, № 1. – C. 72-78.

93. Fang L., Zhang X., Ma J., Zhang B. Investigation into a Pour Point Depressant for Shengli Crude Oil // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – T. 51, № 36. – C. 11605-11612.

94. Zhang C. Q., Gao C. C., Gao F. F., Wang J., Zhang D. W., Wang Y., Xu D. W. Synthesis of comb bipolymers and their pour point depressing properties // Petroleum Science. – 2014. – T. 11, № 1. – C. 155-160.

95. Jean-Francois Brunelli, Stephane Fouquay. Acrylic copolymers as additives for inhibiting paraffin deposition in crude oils, and compositions containing same // Book Acrylic copolymers as additives for inhibiting paraffin deposition in crude oils, and compositions containing same / Editor. – US, 1997.
96. Wang K.-S., Wu C.-H., Creek J. L., Shuler P. J., Tang Y. Evaluation of Effects of Selected Wax Inhibitors on Wax Appearance and Disappearance Temperatures // Petroleum Science and Technology. – 2003. – T. 21, № 3-4. – С. 359-368.
97. Herbert W., Sigmar-Peter v. H., Michael F., Juliane, Balzer. New copolymers, mixtures thereof with poly(meth)acrylate esters and the use thereof for improving the cold fluidity of crude oils // Book New copolymers, mixtures thereof with poly(meth)acrylate esters and the use thereof for improving the cold fluidity of crude oils / Editor, 1993.
98. Wolfgang R., Claudia M., Wolfgang Z., Claus-Peter H., Stephan V. T. Copolymers of (meth) acrylic acid esters as flow improvers in oils // Book Copolymers of (meth) acrylic acid esters as flow improvers in oils / EditorUS5039432A, 1988.
99. Shmakova-Lindeman O. Paraffin inhibitors // Book Paraffin inhibitors / EditorUS20050215437A1, 2004.
100. Henricus Paulus Maria T., Christinus Cornelis v. d. K., Marinus Johannes R., Jian L. Polymeric flow improver additives // Book Polymeric flow improver additives / EditorUS5721201A, 1994.
101. Orazbekuly Y., Boiko G. I., Lubchenko N. P., Dergunov S. A. Novel high-molecular multifunctional reagent for the improvement of crude oil properties // Fuel Processing Technology. – 2014. – Т. 128. – С. 349-353.
102. Fan T., Buckley J. S. Acid Number Measurements Revisited // SPE Journal. – 2007. – Т. 12, № 04. – С. 496-500.
103. Blagikh Y. V., Sadakbayeva Z. K., Klivenko A. N., Nurakhmetova Z. A., Sigitov V. B., Kudaibergenov S. E. Development of composite hydrogel materials for cleaning the inner surface of pipelines // Bulletin of the University of Karaganda-Chemistry. – 2018. № 90. – С. 9-16.
104. Sadakbayeva Z. K., Zhumaly A. A., Blagikh Y. V., Nurahmetova Z. A., Klivenko A. N. Mechanically strong and flexible composite hydrogels for cleaning of internal surface of the pipeline // Central-Asian Material Science Journal. – 2015. № 2. – С. 71-79.
105. Кудайбергенов, С., Садакбаева Ж., Благих Е., Кливенко А., Жумалы А., Алдыяров Т., Дидух А., Габсаттарова Г., Насибуллин М. Разработка гелевых скребок для очистки внутренних поверхностей нефтепроводов // Book Разработка гелевых скребок для очистки внутренних поверхностей нефтепроводов / Editor. – г. Атырау, 2015. – С. 65-68.
106. Folkendt M. M., Weiss-Lopez B. E., Chauvel J. P., True N. S. Gas-phase proton NMR studies of keto-enol tautomerism of acetylacetone, methyl acetoacetate, and ethyl acetoacetate // The Journal of Physical Chemistry. – 1985. – Т. 89, № 15. – С. 3347-3352.

107. Koizhaiganova R. B., Kudaibergenov S. E., Geckeler K. E. A Novel Class of Betaine-Type Polyampholytes with Stimuli-Responsive and Complexing Properties // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2002. – Т. 23, № 17. – С. 1041-1044.

108. Seliverstova E. V., Ibrayev N. K., Shakhvorostov A. V., Nuraje N., Kudaibergenov S. E. Physicochemical Properties of Hydrophobically Modified Polymeric Betaines and of Their Langmuir-Blodgett Films // *Macromolecular Symposia*. – 2016. – Т. 363, № 1. – С. 36-48.

109. Shakhvorostov A. V., Nurakhmetova Z. A., Seilkhanov T. M., Nuraje N., Kudaibergenov S. E. Self-assembly of hydrophobic polybetaine based on (tridecyl)aminocrotonate and methacrylic acid // *Polymer Science Series C*. – 2017. – Т. 59, № 1. – С. 68-76.

110. Физико-Химические и Реологические Параметры Нефтей Республики Казахстан. / Махмотов Е. С., Сигитов В. Б., Исмурзин О. Б., Кондратьев В. В., Боранбаева Л. Е. – Алматы: KazTransOil, 2008. – 222 с.



## ПРИЛОЖЕНИЕ А

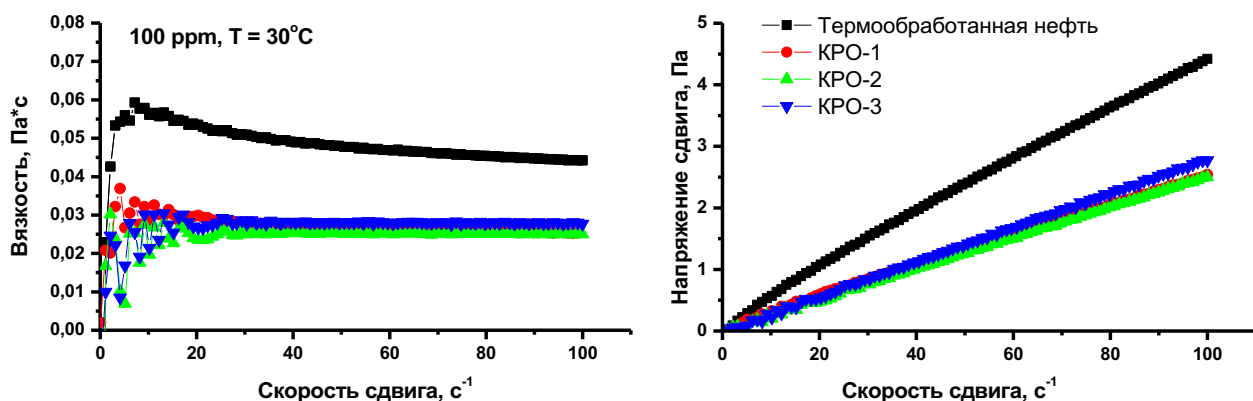


Рисунок 34 – Влияние присадки из серии КРО (100 ppm) на реологию нефти Мангышлак при температуре 30°C

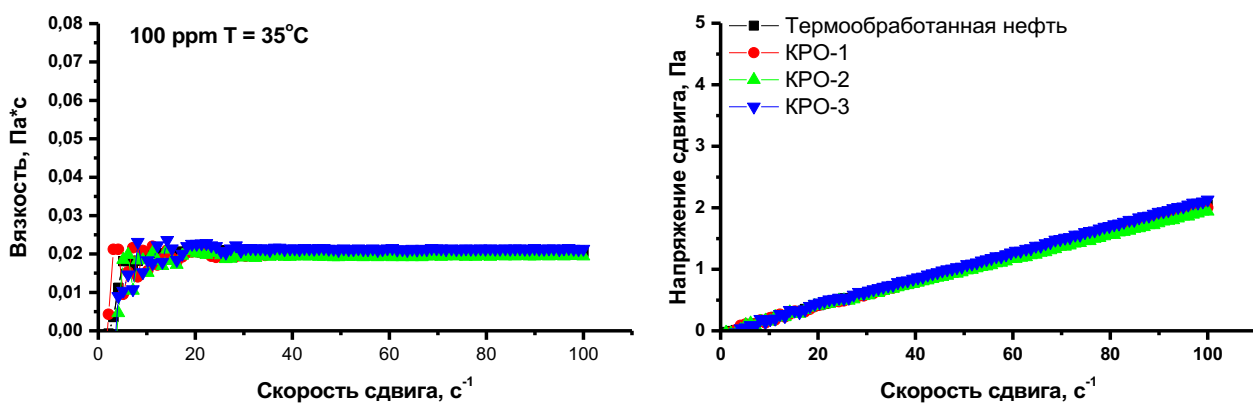


Рисунок 35 – Влияние присадки из серии КРО (100 ppm) на реологию нефти Мангышлак при температуре 35°C

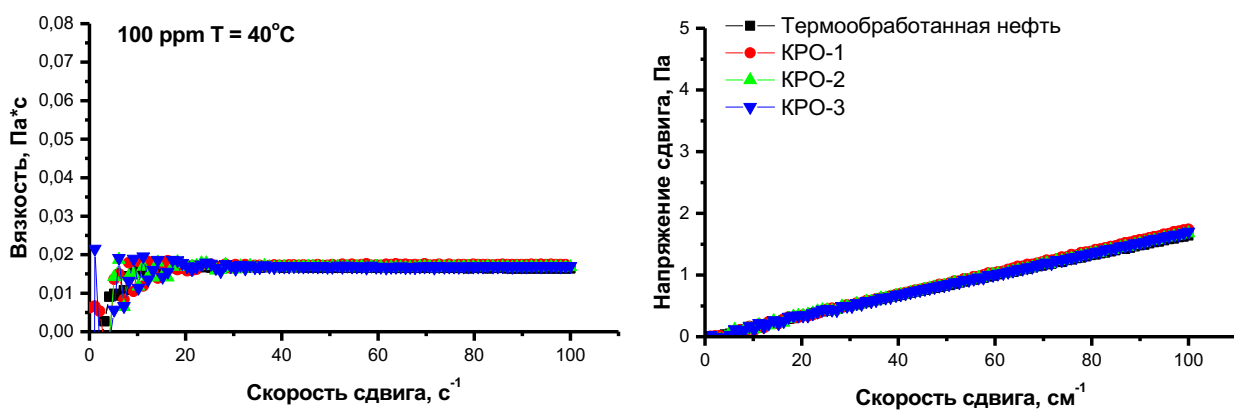


Рисунок 36 – Влияние присадки из серии КРО (100 ppm) на реологию нефти Мангышлак при температуре 40°C

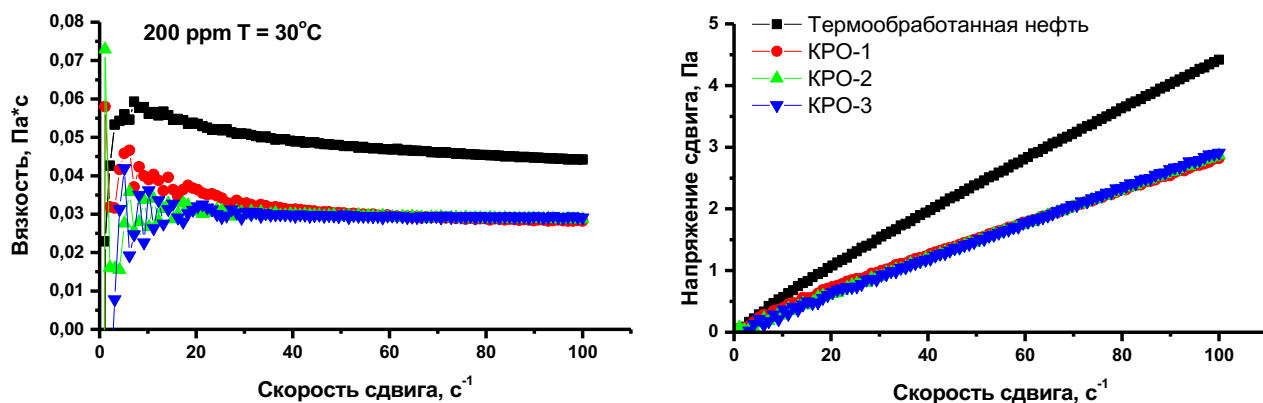


Рисунок 37 – Влияние присадки из серии КРО на реологию нефти Мангышлак при температуре 30°C (200 ppm)

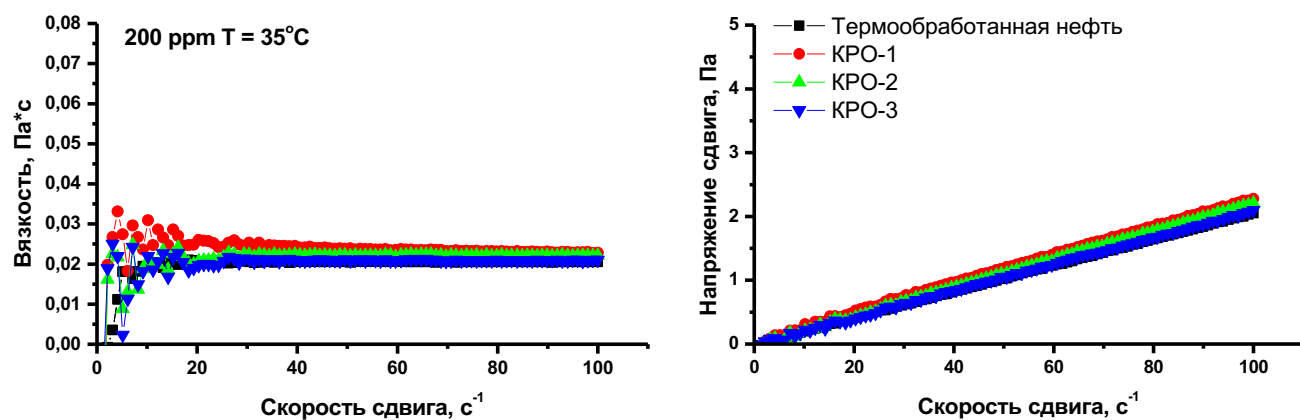


Рисунок 38 – Влияние присадки из серии КРО (200 ppm) на реологию нефти Мангышлак при температуре 35°C

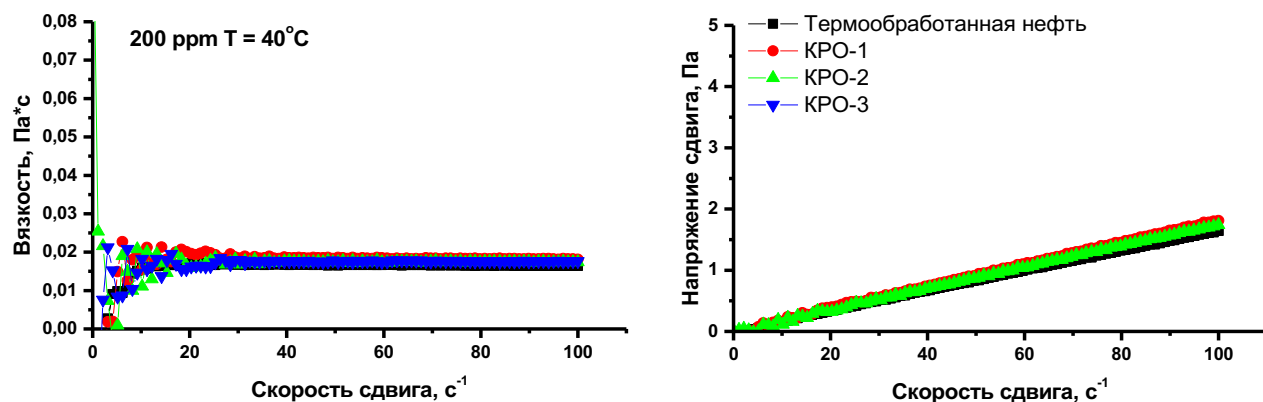


Рисунок 39 – Влияние присадки из серии КРО (200 ppm) на реологию нефти Мангышлак при температуре 40°C

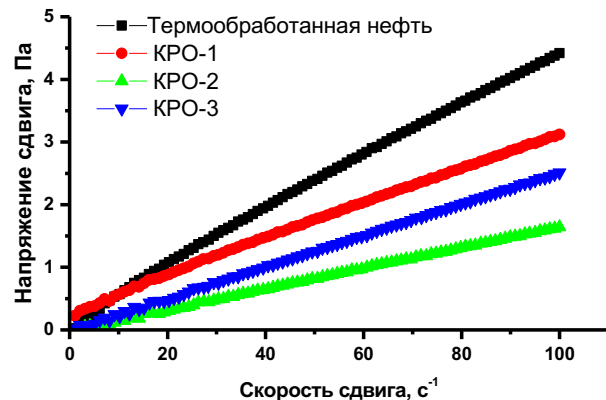
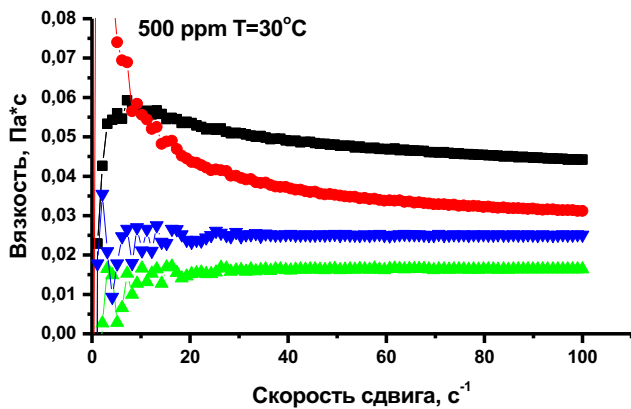


Рисунок 40 – Влияние присадки из серии КРО (500 ppm) на реологию нефти Мангышлак при температуре 30°C

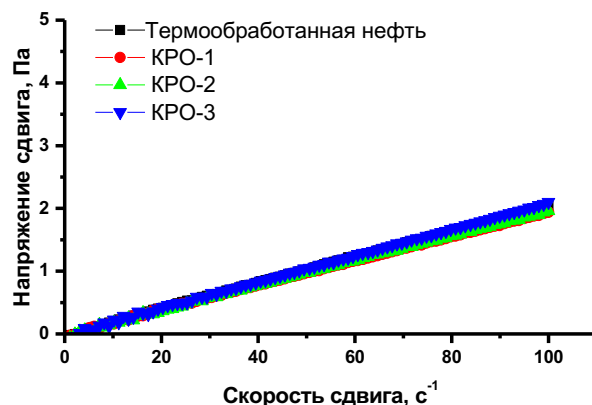
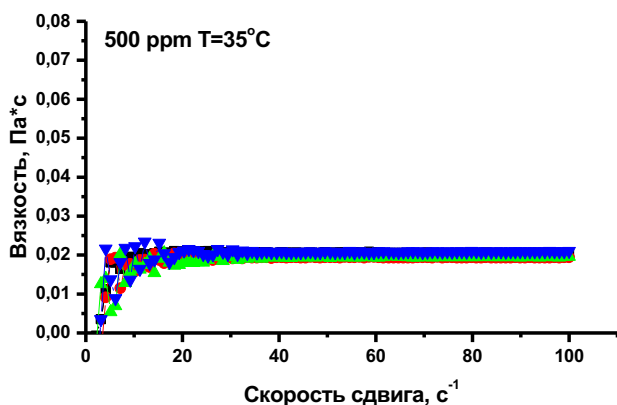


Рисунок 41 – Влияние присадки из серии КРО (500 ppm) на реологию нефти Мангышлак при температуре 35°C

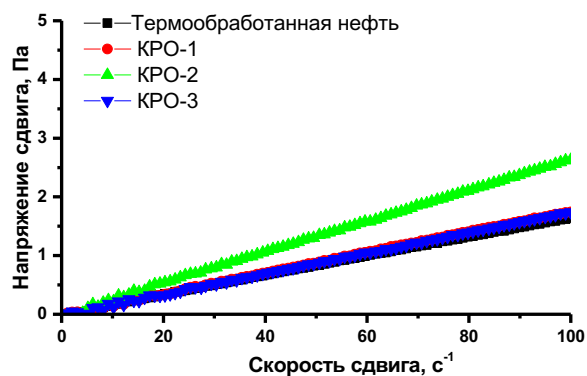
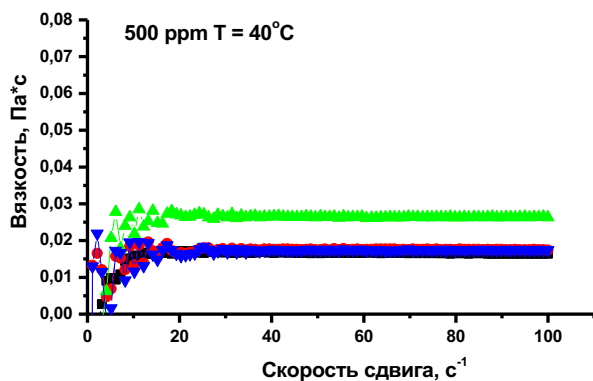


Рисунок 42 – Влияние присадки из серии КРО (500 ppm) на реологию нефти Мангышлак при температуре 40°C

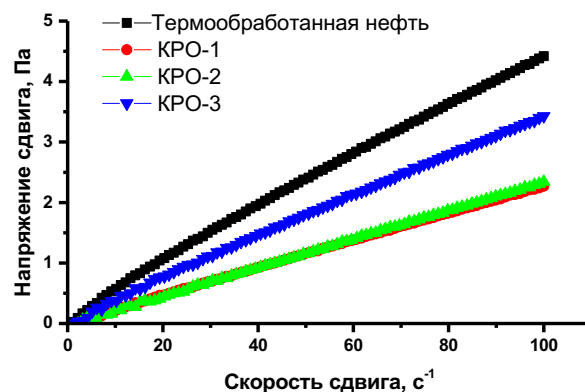
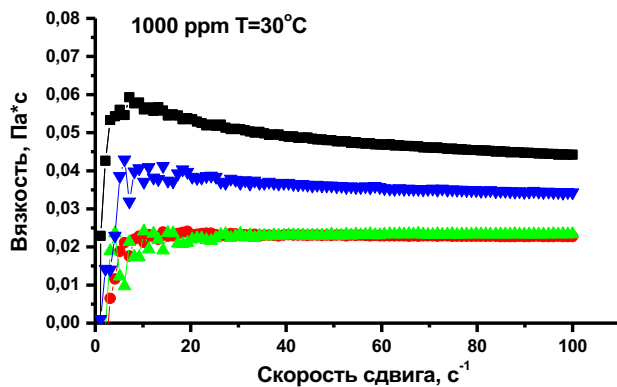


Рисунок 43– Влияние присадки из серии КРО (1000 ppm) на реологию нефти Мангышлак при температуре 30°C

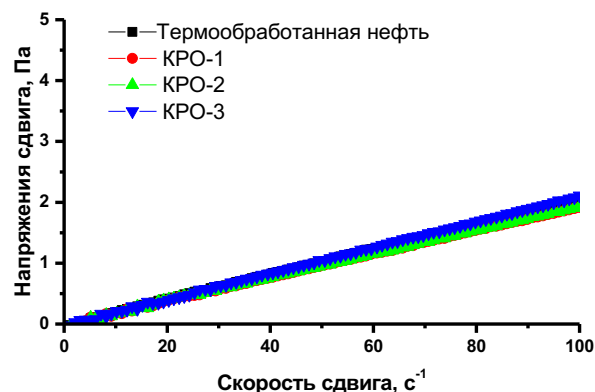
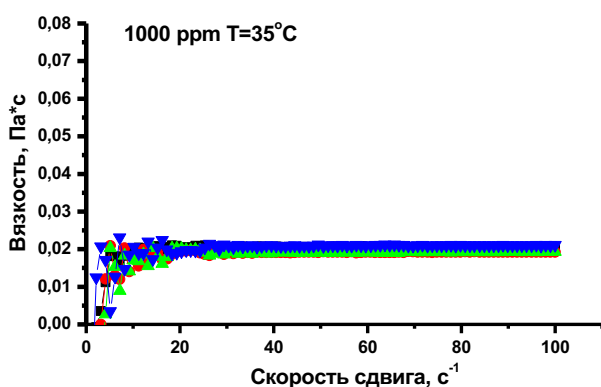


Рисунок 44 – Влияние присадки из серии КРО (1000 ppm) на реологию нефти Мангышлак при температуре 35°C

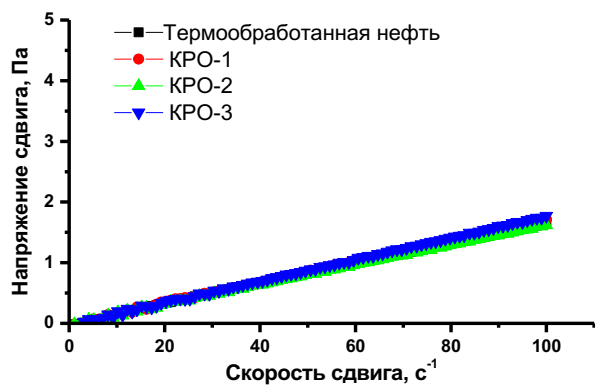
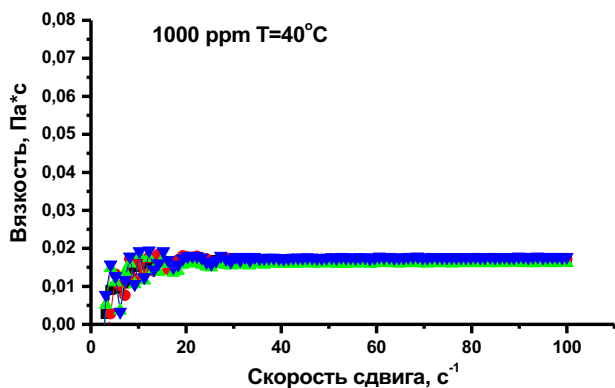


Рисунок 45 – Влияние присадки из серии КРО (1000 ppm) на реологию нефти Мангышлак при температуре 40°C

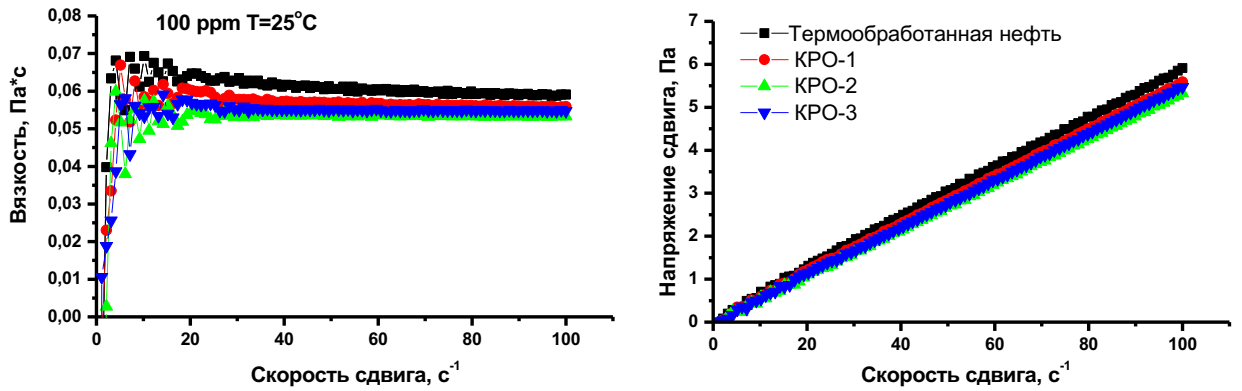


Рисунок 46 – Влияние присадки из серии КРО (100 ppm) на реологию нефтесмеси Бузачи-Мангышлак при температуре 25°C

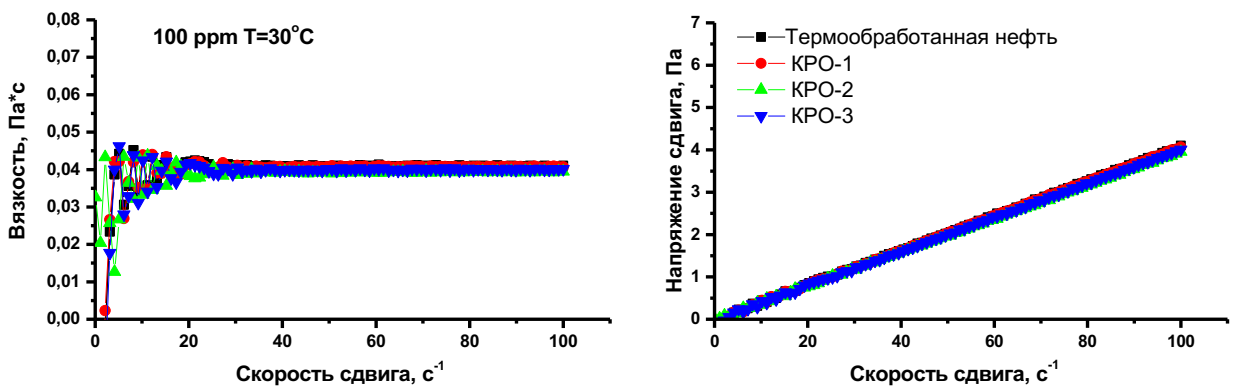


Рисунок 47 – Влияние присадки из серии КРО (100 ppm) на реологию нефтесмеси Бузачи-Мангышлак при температуре 30°C

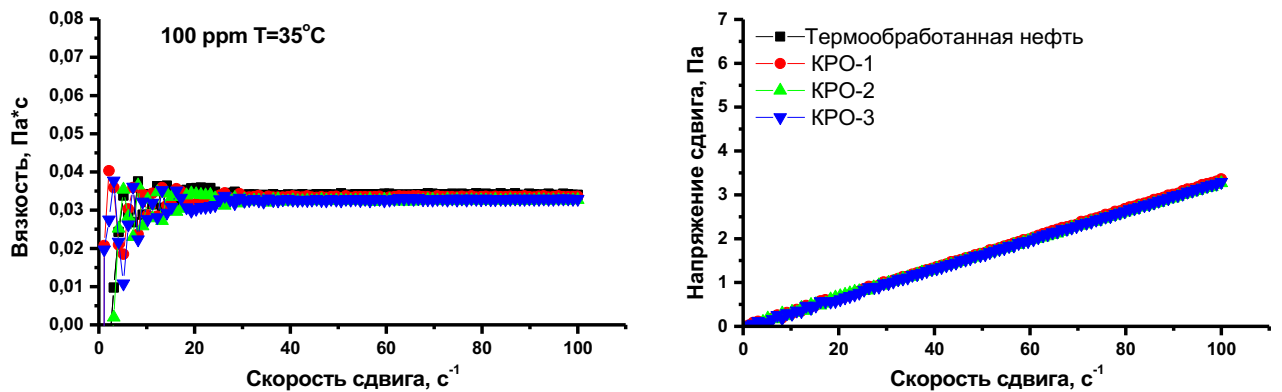


Рисунок 48 – Влияние присадки из серии КРО (100 ppm) на реологию нефтесмеси Бузачи-Мангышлак при температуре 35°C

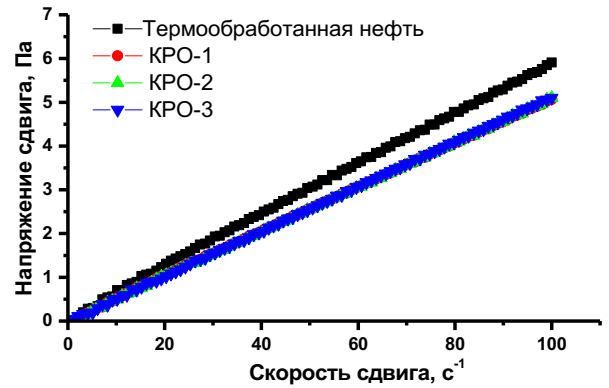
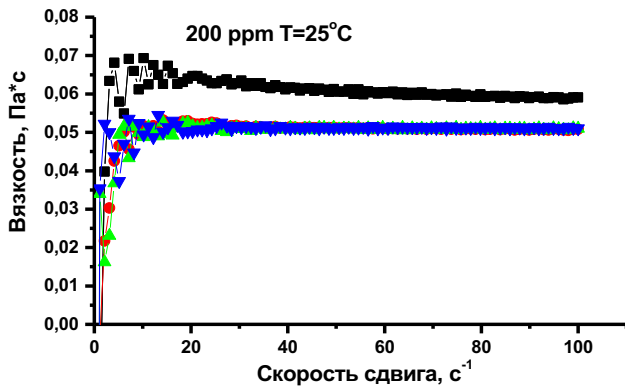


Рисунок 49– Влияние присадки из серии КРО (200 ppm) на реологию нефтесмеси Бузачи-Мангышлак при температуре 25°C

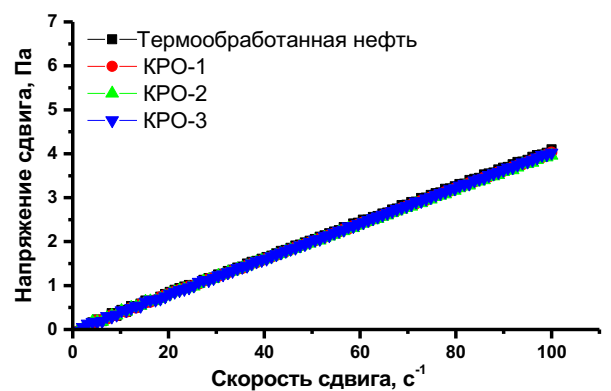
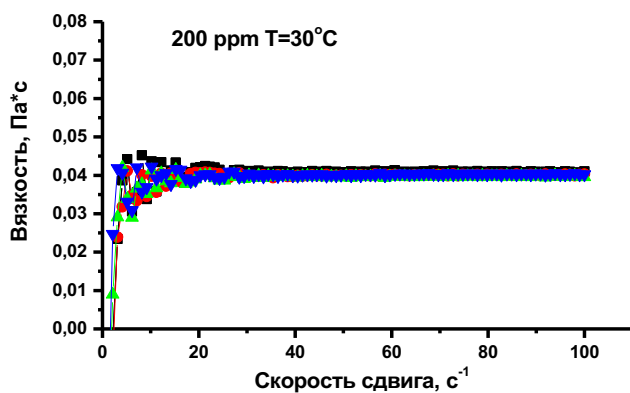


Рисунок 50 – Влияние присадки из серии КРО (200 ppm) на реологию нефтесмеси Бузачи-Мангышлак при температуре 30°C

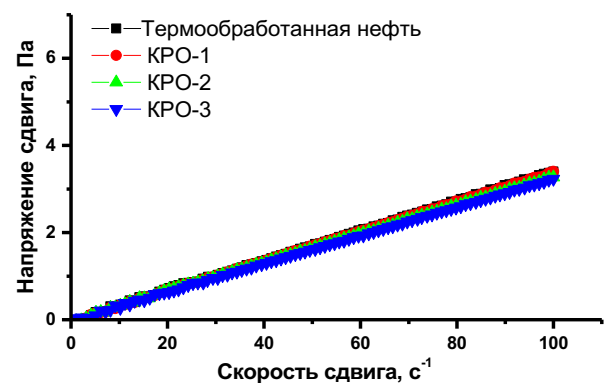
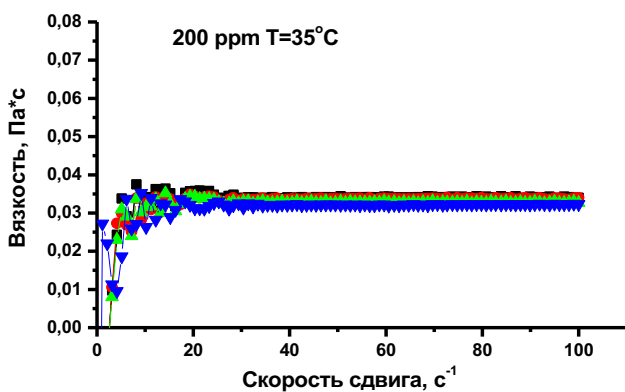


Рисунок 51 – Влияние присадки из серии КРО (200 ppm) на реологию нефтесмеси Бузачи-Мангышлак при температуре 35°C

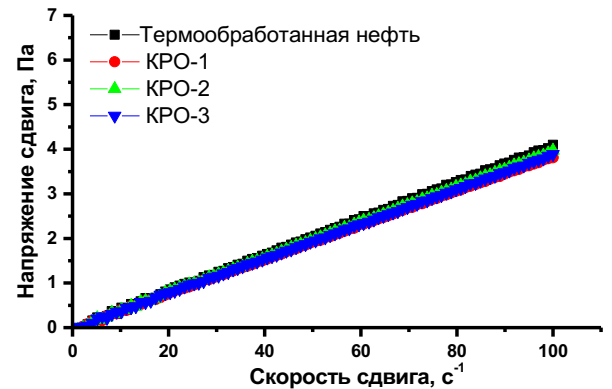
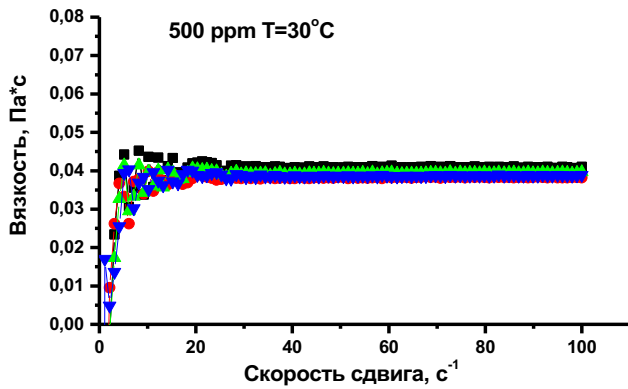


Рисунок 52 – Влияние присадки из серии КРО (500 ppm) на реологию нефтесмеси Бузачи-Мангышлак при температуре 30°C

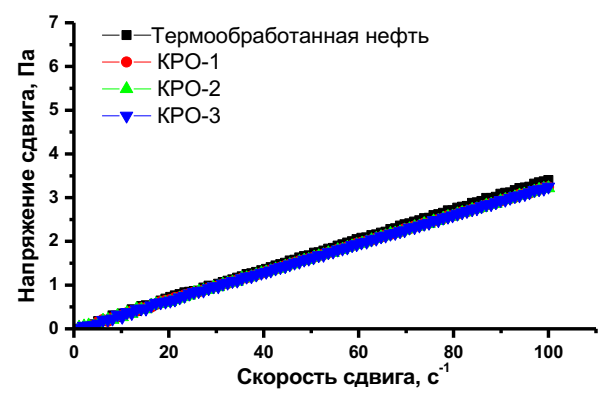
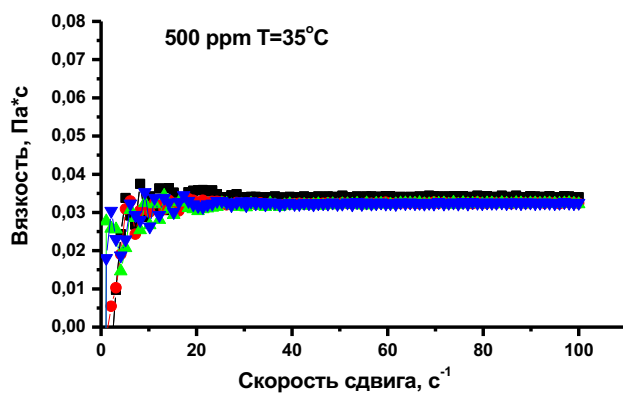


Рисунок 53 – Влияние присадки из серии КРО (500 ppm) на реологию нефтесмеси Бузачи-Мангышлак при температуре 35°C

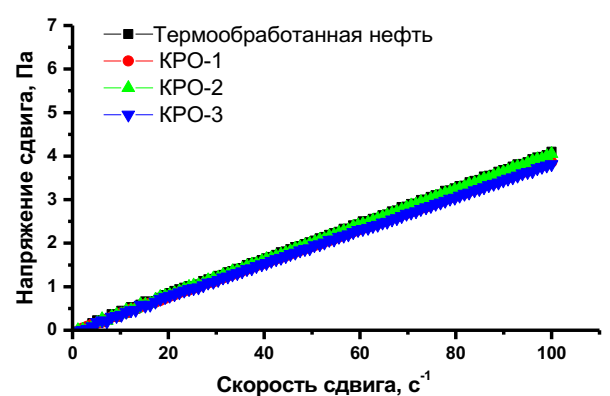
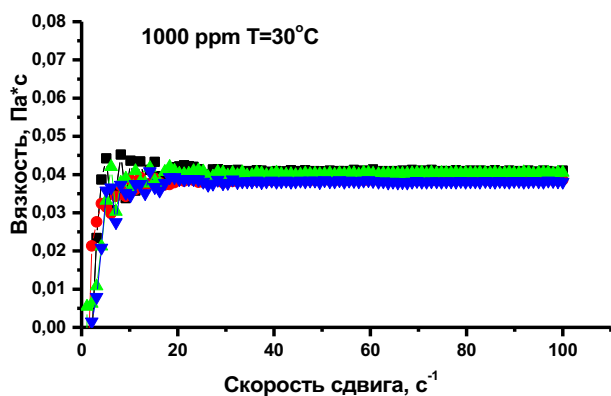


Рисунок 54 – Влияние присадки из серии КРО (1000 ppm) на реологию нефтесмеси Бузачи-Мангышлак при температуре 30°C

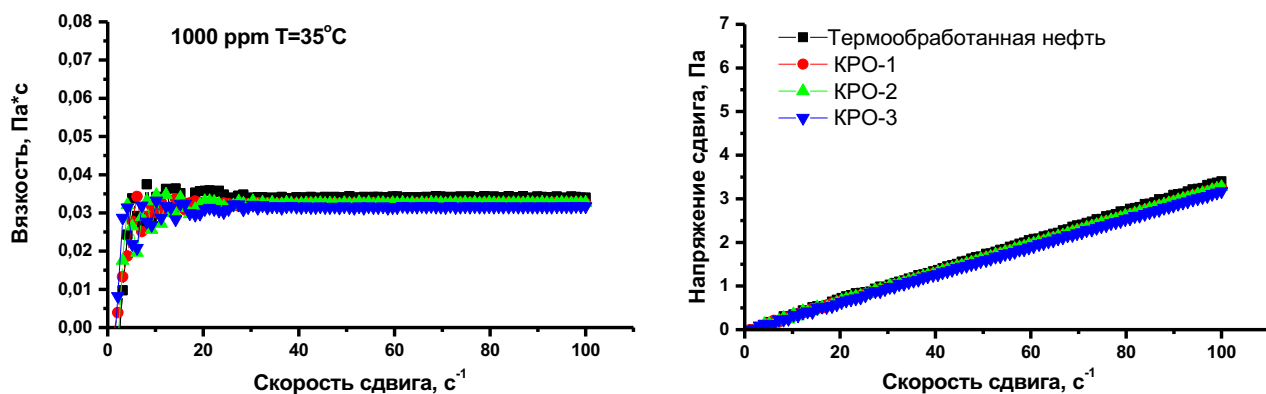


Рисунок 55 – Влияние присадки из серии КРО (1000 ppm) на реологию нефтесмеси Бузачи-Мангышлак при температуре 35°C

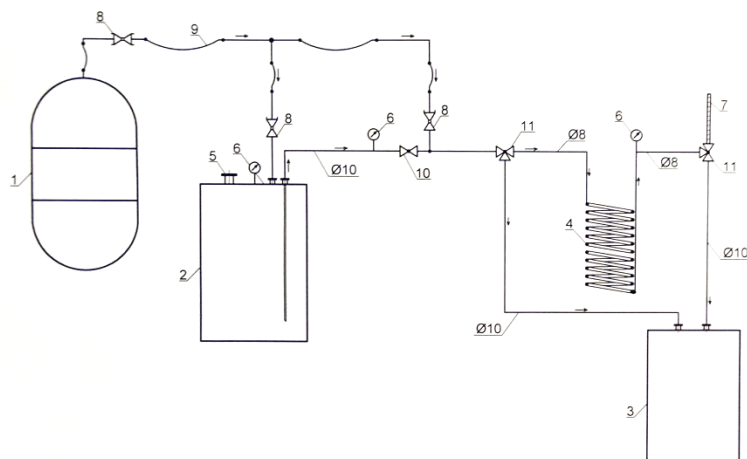
Таким образом, результаты исследования влияния полимерных депрессантов серии КРО на реологические характеристики нефти месторождения Мангышлак и нефтесмеси Бузачи-Мангышлак показали, что наиболее оптимальной концентрацией присадок является 500 ppm при температуре ввода 60°C.



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Принципиальная технологическая схема экспериментального стенда для проведения исследований и испытаний присадок для нефти и нефтепродуктов

Технологическая схема установки



Спецификация	
Поз	Наименование
1	Газовый балон (азот)
2	Емкость для нефти
3	Емкость для сбора нефти
4	Спираль модельного трубопровода
5	Патрубок для установки мешалки
6	Манометр
7	Измерительная трубка
8	Запорный кран для присоединение шланга Ду 15
9	Газовый шланг Ду 15
10	Кран Ду 10
11	Трехходовый кран

					Универсальный лабораторный стенд "Модельный трубопровод"	
Изм.	К.уч.	Лист	№рек	Подп.	Дата	Стадия
						Д
Утверждаю: Дилух А.						РП
Проверил: Борсибаева Л.Е.						
Разработал: Масибуллин М.Д.						
Технологическая схема установки						АО "Ка

1 – газовый баллон; 2 – емкость для нефти; 3 – емкость для сбора нефти;  
 4 – спираль модельного трубопровода; 5 – патрубок для установки мешалки;  
 6 – манометр давления; 7 – измерительная трубка; 8 – запорный кран для присоединения шланга, Ду 15; 9 – газовый шланг, Ду 15; 10 – кран, Ду 10; 11 – трехходовый кран

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Акт испытания присадок серии КРО



050000 Қазақстан, Алматы қ.  
Жібек жолы к-сі, 154  
Тел. +7 (727) 31-31-644  
E-mail: info@rdc.kaztransoil.kz

«ҚазТрансОйл»  
акционерлік  
қоғамы «Ғылыми-  
Техникалық  
Орталық» филиалы

Республика Казахстан, 050000  
г. Алматы, ул. Жибек жолы, 154  
Тел: +7 (727) 31-31-644  
E-mail: info@rdc.kaztransoil.kz

Филиал  
«Научно-Технический  
Центр» акционерного  
общества  
«КазТрансОйл»

Branch of Joint  
Stock Company  
«KazTransOil»  
«Scientific and  
Technical Centre»

154, Zhibek zholy str.  
050000 Almaty, Kazakhstan  
Tel. +7 (727) 31-31-644  
E-mail: info@rdc.kaztransoil.kz

6x № 19.16/1045  
от 22 09 2017г.

### ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № 9

от «22» сентября 2017 г.

Акт отбора образцов (паспорт, накладная) №1, 2 от «17» сентября 2017 г.

Заявитель: ЧУ «Институт полимерных материалов и технологий»

Наименование и обозначение образца продукции: присадка (депрессант  
серии КРО) для нефти

Количество образцов: 2

Дата поступления образца 17 сентября 2017 г.

Дата проведения испытания 17-21 сентября 2017 г.

Вид испытаний: тестирование присадок на модельном стенде НТЦ АО  
«КазТрансОйл»

Условия проведения испытаний: температура - 22,4 °С, давление - 102,3 кПа,  
относительная влажность - 83 %.

Депрессанты серии КРО, разработанные ЧУ «Институт полимерных материалов и технологий», при испытаниях на модельном стенде НТЦ АО «КазТрансОйл», показали снижение температуры потери текучести модельной нефтесмеси Бузачи-Мангышлак (вязкость до  $100 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  (100 сСт), плотность 875,3 кг/м<sup>3</sup>, температура застывания +18 °С).

Зам. директора по науке – руководитель ЦЛ  Дидух А.Г.

Руководитель ЛИНН

 Габдатов Г.А.

Научный сотрудник

 Насибулин М.Д.

Исполнитель

 Шахворостов А.В.