

МАРЕНОВ БЕКАЙДАР ТУЛЕГЕНУЛЫ

Получение композиционных депрессорных присадок с использованием хлопковых гудронов и соапстоков для транспортировки парафинистой нефти

6D072100 – Химическая технология органических веществ

Диссертация на соискание степени доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
доктор химических наук,
профессор Надиров Казим
Садыкович
ЮКУ им. М.Ауэзова
доктор технических наук,
профессор Рамазанова Эльмира
Эминовна
НИИ «Геотехнологические
проблемы нефти, газа и химия»
Азербайджанского
государственного университета
нефти и промышленности

Республика Казахстан
Шымкент, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
	ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	7
	ВВЕДЕНИЕ	8
1	АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	13
1.1	Трубопроводный транспорт Казахстанской нефти	13
1.2	Асфальтосмолопарафинистые отложения в условиях транспорта парафинистой нефти	18
1.3	Основные физические свойства нефти, влияющие на ее транспортировку	22
1.4	Депрессорные присадки и их использование для улучшения эксплуатационных свойств нефти	25
1.5	Механизм действия депрессорных присадок	32
1.6	Перспективные источники сырья для производства депрессорных присадок к парафинистой нефти	36
2	ПОДБОР СЫРЬЯ, ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК	42
2.1	Схема последовательности выполненных задач	42
2.2	Объекты исследования	43
2.2.1	Получение исходных жирных кислот и технического госсипола	43
2.2.2	Выбор исходных компонентов для получения депрессорных присадок	48
2.3	Методы исследования	50
3	РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИСАДОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЛОПКОВЫХ ГУДРОНОВ И СОАПСТОКОВ ДЛЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ ПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ	53
3.1	Технология получения депрессорных присадок на основе пропилен - этиленовых полимеров	53
3.1.1	Получение алкенилсукцинимиды	53
3.1.2	Технология получения депрессорной присадки «ГЭПАС»	55
3.2	Получение депрессорной присадки на основе малеинового ангидрида, линолевой кислоты и моноэтаноламина	60
3.3	Технология получения депрессорной присадки на основе эфиров жирных кислот	67
3.3.1	Получение эфиров жирных кислот	67
3.3.2	Получение состава депрессорной присадки БЭГ	71
3.4	Композиционная депрессорная присадка к высокопарафинистой нефти	79

3.5	Депрессорные композиты на основе сополимера этиленвинилацетата и технического госсипола	88
3.6	Экономическая эффективность и опытно-промышленные испытания реагентов-депрессаторов для парафинистой нефти	99
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	106
	ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт проведения опытно-промышленных испытаний	119
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент на полезную модель	121

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты: Закон Республики Казахстан «О науке» от 18.02.2011 г. № 407-IVЗРК; ГОСО РК 5.04.034-2011. Государственный общеобязательный стандарт образования Республики Казахстан. Послевузовское образование. Докторантура. Основные положения (изменения от 23 августа 2012 г. № 1080).

Типовое положение о диссертационном совете (п.14), утвержденное приказом Министра образования и науки Республики Казахстан от 31 марта 2011 года № 126, с изменениями, внесенными приказом МОН РК от 28.09.2018 года № 512.

Правила присуждения степеней, утвержденные приказом МОН РК от 31 марта 2011 года, с изменениями, внесенными приказом МОН РК № 512 от 28 сентября 2018 г.

Положение о диссертационном совете Южно-Казахстанского государственного университета, утвержденное Ученым советом ЮКГУ им. М. Ауэзова, протокол № 14 от 30.05.2019 г.

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

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

ГОСТ 51858-2000. Нефть. Общие технические условия.

ОСТ 18-114-73. Смола госсиполовая.

СНиП 2.05.06-85 (2000). Магистральные трубопроводы.

ГОСТ 914671 Соапсток светлых масел

ГОСТ 21314-75 Масла растительные. Производство.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяются следующие термины с соответствующими определениями:

Депрессорные присадки для нефти – вещества, вводимые в нефть (0,05-0,15) для снижения температуры застывания и улучшения текучести нефти в условиях низких температур

Хлопковый гудрон - однородная вязкотекучая масса от темно-коричневого до черного цвета. Содержит в своем составе свободные жирные кислоты (52-64%) , триглицериды, а также продукты конденсации и полимеризации госсипола

Соапсток – отход щелочной рафинации хлопкового масла, содержит от 30 до 60% жирных кислот, триглицеридов и значительное количество белковых веществ, слизистых и красящих веществ. Основными красящими веществами соапстока являются госсипол и его производные

Жирные кислоты - алифатические одноосновные карбоновые кислоты с открытой цепью, содержащиеся в этерифицированной форме в жирах, маслах и восках растительного и животного происхождения. Они, как правило, содержат неразветвленную цепь из четного числа атомов углерода (C4-24, включая карбоксильный углерод) и могут быть как насыщенными, так и ненасыщенными.

Госсипол технический - основное его составляет 2,2'-ди-3-метил-5-изопропил-1,6,7-триокси-8-нафталдегид, сложное, высокомолекулярное органическое соединение желтого цвета. Получают из хлопкового соапстока – отхода производства при рафинации хлопкового масла

Модификация полимеров - целенаправленное изменение определенных свойств во время синтеза или в результате переработки готовых полимеров с сохранением полезных качеств и добавлением новых положительных свойств

Наноккомпозит (полимерный наноккомпозит) - многокомпонентный материал, состоящий из пластичной полимерной основы (матрицы) и нанонаполнителя, обладающий новыми улучшенными свойствами

Синергия - суммирующий эффект взаимодействия двух или более факторов, характеризующийся тем, что их действие существенно превосходит эффект каждого отдельного компонента в виде их простой суммы

Нефть - природная маслянистая горючая жидкость со специфическим запахом, состоящая в основном из сложной смеси углеводородов различной молекулярной массы и некоторых других химических соединений

Компатибилизатор – связующий агент, усилитель адгезии

Сэвилен – сополимер этилена с винилацетатом, представляющий собой высокомолекулярное соединение, относящееся к полиолефинам

Парафины – маловязкая смесь твёрдых углеводородов (алканов) преимущественно нормального строения с 18-35 атомами углерода в молекуле, температурой плавления 45-65 °С и молекулярной массой 300—450

Этилен-пропиленовый сополимер - продукт, который образуется при промышленном производстве этилен-пропиленового каучука

Моноэтаноламин - аминспирт, является первичным амином и первичным спиртом. При взаимодействии со сложными эфирами и карбоновыми кислотами или их ангидридами моноэтаноламин превращается в соответствующие N-(2-гидрооксиэтил) амиды кислот

Толуол (метилбензол) - бесцветная жидкость с температурой кипения 110,6 и характерным сладковатым запахом, относится к аренам.

Полиизобутилен – полиолефин, используемый с малеиновым ангидридом для получения алкенилсукцинимидов

Алкенилсукцинимиды - представляют продукты, получаемые из низкомолекулярного полиизобутилена, малеинового ангидрида и моноэтаноламина

Малеиновый ангидрид (цис-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты) - органическое соединение с формулой $C_4H_2O_3$. Является прекурсором широкого спектра веществ органического синтеза, представляет собой бесцветные кристаллы с ромбической решеткой

Асфальтосмолопарафиновые отложения – смесь асфальтенов, смол и парафинов, которые отлагаются на внутренних стенках нефтепровода

Полиэтиленполиамин - является смесью соединений общей формулы $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$, где $n=1-5$. Темноокрашенная жидкость плотностью 950 - 1050 кг/м³, применяют в качестве отвердителя эпоксидных смол

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- ХГ – хлопковый гудрон
ТГ – технический госсипол
ПЭ – полиэтилен
АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения
ДП - депрессорные присадки
ЭП - Этиленпропиленовый сополимер
ЖК – жирные кислоты
ПИБ - полиизобутилен
СЭВА – сэвилен
ПАВ - поверхностно-активные вещества
УФО – ультрафиолетовое облучение
ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия
ММ - молекулярная масса
ТМО – термомеханическая обработка
АСИ - алкенилсукцинимиды
ЭВА - этиленвинилацетат
ГЭПАС – присадка на основе гудрона, этиленпропиленового сополимера и алкенилсукцинимиды
ЭП – этиленпропиленовый сополимер
ТНКП – температура начала кристаллизации парафина
ГЖХ - газожидкостная хроматография
ЭЖМА - эфир на основе жирных кислот и малеинового ангидрида
ЭЖК – этерифицированные жирные кислоты
БЭГ - состав депрессорной присадки на основе бутанола, эфиров, этаноламина и технического госсипола
ГЭПАС – присадка на основе гудрона этиленпропиленового сополимера и алкенилсукцинимиды
МА – малеиновый ангидрид

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика диссертационного исследования. В диссертации раскрывается проблема и показаны пути решения задач по получению новых химических реагентов для получения депрессорных присадок к парафинистым нефтям.

Актуальность темы исследования. В диссертационной работе рассматриваются вопросы получения депрессорных присадок и их композиции к парафинистым нефтям путем использования отходов масложирового производства – хлопковых гудронов и соапстоков, а также полимеров.

Вопросы транспортировки высокопарафинистой нефти сегодня являются актуальными, так как большинство нефтей, которые добываются на Казахских месторождениях, являются аномальными по некоторым физическим свойствам. Так, например, на Южно-Торгайской впадине практически все нефти, которые добываются на месторождениях Кызылординской области, являются эмульсионными и содержат значительное количество парафинов. Содержание парафинов в этих нефтях достигает 15-20%.

Трубопроводный транспорт парафинистой нефти в условиях резко континентального климата связан с определенными трудностями из-за сравнительно высокой температуры застывания этой нефти. Необходимо отметить, что нефтеперерабатывающие заводы, нефтебазы, нефтеналивные терминалы или места дальнейшего сбыта нефти находятся на определенных расстояниях от мест нефтепромыслов. При этом стоит задача быстрого и экономичного способа доставки добываемой нефти до пунктов хранения и переработки. В настоящее время транспортировка нефти осуществляется следующими способами: нефтепроводы, водный (танкеры), а также автомобильный и железнодорожный транспорт. Следует подчеркнуть, что на сегодня использование нефтепроводов является самым безопасным и экономически выгодным способом транспортировки нефти к местам переработки. Кроме того, при трубопроводном транспорте скорость перемещения нефти по трубопроводу значительно выше, чем при перевозке другими способами транспорта.

Однако, учитывая реологические особенности транспортируемой нефти, из-за значительного содержания парафинов при трубопроводном транспорте на практике вдоль трассы устанавливаются пункты подогрева нефти через каждые 50 или 100 км в зависимости от вязкости транспортируемой нефти. Использование тепловых методов в настоящее время в силу экологических и ряда других причин ограничено. В силу чего на смену тепловым приходят химические методы борьбы с отложениями парафинов.

В условиях увеличения объема добычи и транспортировки нефти с высоким содержанием парафинов на сегодня использование химических реагентов

является более эффективным и экономичным методом. Однако следует отметить, что химические реагенты депрессорного действия, добавляемые к высоковязкой нефти, при ее транспортировке являются, главным образом, относительно дорогими, в ряде случаев ухудшают качество товарной нефти. Из этого следует, что при транспортировке указанных нефтей, на сегодня наиболее эффективным является введение химических реагентов, предотвращающих или ингибирующих отложение парафинов при добыче нефти. В качестве таких реагентов используют различные депрессорные присадки. Преимущество депрессорных присадок заключается в том, что, помимо предотвращения парафиноотложения, они улучшают и низкотемпературные свойства нефти, что важно при дальнейшем ее транспортировании.

Таким образом, применяемые в настоящее время депрессорные реагенты для снижения парафиноотложения недостаточно эффективны, отличаются сложной технологией производства, относительно дороги, а для некоторых типов нефтей практически отсутствуют. В этой связи актуальной является задача разработки технологии получения новых депрессоров парафиноотложения для высокостывающих и высоковязких нефтей и расширение ресурсов сырья для этой цели. В данной диссертационной работе показано, что наряду с длинноцепочными разветвленными углеводородами и их полимерами, перспективным сырьем для получения новых присадок, а также композиции на их основе для нефти являются побочные продукты переработки хлопкового масла. Гудроны дистилляции жирных кислот, соапстоки и технический госсипол могут быть использованы совместно с углеводородами для получения ценных химических реагентов и композиции на их основе, обладающих депрессорными свойствами к нефти.

Цель и задачи исследования. Целью работы является разработка технологии получения присадок с использованием хлопковых гудронов и соапстоков для транспортировки парафинистой нефти.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- провести анализ проблем транспортировки парафинистой нефти и определить пути решения их путем получения новых, доступных реагентов депрессорного действия;

- выбрать объекты и методы, обеспечить материальную базу для исследований;

- разработать технологию получения депрессорной присадки на основе пропилен - этиленовых полимеров, малеинового ангидрида и линолевой кислоты;

- разработать технологию получения депрессорной присадки на основе эфиров жирных кислот, этаноламина, сэвилена и технического госсипола.

- получить депрессорные композиты на основе сополимера этиленвинилацетата и технического госсипола;

- выполнить расчет экономической эффективности и провести опытно-промышленные испытания полученных реагентов депрессорного действия.

Объекты исследования. Основными объектами исследований являлись высокопарафинистые нефти, хлопковые гудроны, соапстоки, жирные кислоты, сэвилен, моноэтаноламин, этиленпропиленовый сополимер, этиленвинилацетат. Исследовались свойства полученных депрессорных присадок, а также композитов на их основе: этиленпропиленовый сополимер; линолевая кислота - малеиновый ангидрид; гудрон - этиленпропиленовый сополимер-алкенилсукцинимид; бутиловый эфир, этаноламин-технический госсипол; этерифицированные жирные кислоты; этиленвинилацетат-технический госсипол.

Полученные на основе жирных кислот хлопковых гудронов и соапстоков депрессорные присадки добавлялись при определенных концентрациях к парафинистым нефтям, а также их нефтесмесям.

Предмет исследования. Технологий получения присадок на основе хлопковых гудронов и соапстоков, исследование их депрессорных свойств и возможности применения для транспортировки парафинистой нефти.

Методы исследования. Экспериментальная база исследований данной диссертационной работы включает в себя физические, физико-химические, химические методы исследований, призванные оценить свойства исходного сырья, полученных продуктов и полупродуктов. Используются такие методы как инфракрасная и ЯМР - спектроскопия, механические испытания, реологические испытания, световая микроскопия, вискозиметрия. Совокупность этих методов позволила получить взаимодополняющую информацию об изучаемых объектах. Таким образом, достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных методов анализа, математической обработкой результатов, лабораторными и опытно-промышленными испытаниями.

Научная новизна диссертационной работы:

- получен состав композиционной присадки на основе гудрона, этиленпропиленового сополимера и алкенилсукцинимида; установлено, что стабильность присадки сохраняется в течение 16 месяцев;

- найдены условия получения присадки на основе линолевой кислоты, установлено, что при синтезе депрессорной присадки линолевая кислота взаимодействует с малеиновым ангидридом по атому углерода кислоты с ненасыщенной связью с образованием промежуточного комплекса;

- предложена структура присадки, полученной на основе малеинового ангидрида и эфира жирной кислоты, а также композиции на ее основе, показано, что при добавке их в нефть в концентрации 0,05-0,06% вязкость и депрессия составляют, соответственно, 64-59 мм²/с и 9-16°С;

- установлено, что полученная композиционная депрессорная присадка на основе линолевой кислоты и технического госсипола при расходе 20-25 г на

тонну нефти снижает кинематическую вязкость до 5,3 сСт и отложение парафинов на 85-90%;

-получена композиционная депрессорная присадка «этиленвинилацетат/технический госсипол»; методами ДСК, УФ, ИК и ЯМР1Н спектроскопии предложена структура присадки, показано, что водородная связь образуется между карбонильной группой этиленвинилацетата и протоном гидроксильной группы госсипола в положении 1, данный реагент при концентрации 250 ppm в нефти вызывает депрессию на 10-12°C.

Практическая ценность работы. Полученные депрессорные присадки на основе хлопковых гудронов, соапстоков, сэвилена, технического госсипола, сополимеров этиленпропилена и этиленвинилацетата являются эффективными реагентами, снижающими температуру застывания парафинистой нефти. Ввод полученных составов присадок ЭЖК и БЭГ в обезвоженную нефть Акшабулак и нефтесмеси Акшабулак - Ащысай при соотношении 60:40 и концентрации 0,01-0,05 % и выше, повышает депрессорную активность в испытуемых образцах нефти на 8-14°C и 14-22°C соответственно. Проведенные опытно-промышленные испытания полученных депрессорных присадок на предприятии ВУОУ АО «КазТрансОйл» показали, что предложенные реагенты депрессорного действия по эффективности действия не уступают применяемым образцам, по себестоимости в 2 раза ниже, так как получаются на основе отходов производства - жирных кислот дистилляции хлопковых гудронов и соапстоков.

Данная технология имеет практическое значение для трубопроводного транспорта нефти Республики Казахстан. Реагенты депрессорного действия могут быть использованы при транспортировке парафинистых и высокопарафинистых нефтей.

Основные положения, выносимые на защиту:

- технология получения депрессорных присадок на основе пропилен - этиленовых полимеров;
- получение депрессорной присадки на основе малеинового ангидрида и линолевой кислоты;
- технология получения эфиров жирных кислот и депрессорной присадки на их основе для парафинистой нефти;
- композиционная депрессорная присадка на основе линолевой кислоты, малеинового ангидрида и технического госсипола для высокопарафинистой нефти;
- депрессорные композиты на основе сополимеров этиленвинилацетата и технического госсипола;
- расчет экономической эффективности и результаты опытно-промышленных испытаний полученных реагентов-депрессаторов для парафинистой нефти.

Связь работы с научно-исследовательскими программами.

Диссертационная работа проводилась в соответствии с темами государственных бюджетных работ НАО «Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова», кафедры «Нефтепереработка и нефтехимия» по теме: Б-16-02-03 «Исследование состава и свойств нефтей перспективных месторождений РК, разработка оптимальной технологии их переработки» (2015-2020 гг.), а также договора №199 - программно-целевого финансирования «Разработка технологий получения новых эффективных материалов для нефтегазовой отрасли из отходов масложировой промышленности».

Апробация работы. Результаты исследований и основные положения диссертации были представлены и доложены на Международных и Республиканских научных конференциях.

Публикация результатов исследований. Основные положения, результаты и выводы диссертации опубликованы в 22 научных работах, в числе которых: 2 статьи в международных рецензируемых научных журналах, в том числе 1 в издании, имеющих процентиль не ниже 25 по базе данных Scopus; 3 статьи в журналах, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки МОН РК; 14 статей в материалах сборников международных конференций; 2 статьи в журнале «Вестник науки Южного Казахстана»; патент на полезную модель.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 118 страницах компьютерного текста, включает 16 таблиц и 29 рисунков. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованных источников и приложений.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Трубопроводный транспорт Казахстанской нефти

В условиях нарастающего объема добываемой нефти, как правило, пункты переработки (нефтеперерабатывающие заводы, нефтебазы, нефтеналивные терминалы) или места дальнейшего сбыта нефти находятся в отдалении от мест нефтепромыслов, что обуславливает необходимость быстрого и экономичного способа доставки. Существует несколько способов транспортирования: нефтепроводы, танкеры, авиационный транспорт, автомобильные и железнодорожные цистерны. Использование нефтепроводов является самым безопасным и экономически выгодным способом транспортировки нефти и нефтепродуктов. Кроме того, скорость перемещения нефти по ним значительно выше, чем при перевозке любым другим видом транспорта.

В зависимости от вида транспортируемого продукта различают следующие типы трубопроводных систем: нефтепроводы, трубопроводы для транспортировки нефтепродуктов. Все узкоспециализированные системы состоят из одних и тех же элементов: подводящих трубопроводов; головной и промежуточных перекачивающих станций; линейных сооружений; конечного пункта[1].

При трубопроводном транспорте нефтепроводом называется трубопровод, который предназначен для перекачки нефти.

Существующие нефтепроводы по своему назначению делятся на три группы: внутренние, местные и магистральные.

Внутренние нефтепроводы находятся внутри объектов и предприятий: промыслов (внутрипромысловые), нефтебаз (внутрибазовые), нефтеперерабатывающих заводов (внутризаводские). Протяженность их, как правило, невелика, обычно составляет несколько десятков метров[1,с.221].

Местные нефтепроводы соединяют различные элементы транспортной цепочки: нефтепромысел и головную станцию магистрального нефтепровода, нефтепромысел и пункт налива железнодорожных цистерн, либо судов. Протяженность местных нефтепроводов больше, чем внутренних и достигает нескольких десятков или сотен километров[1,с.221].

И наконец, к магистральным нефтепроводам (МНП) относятся трубопроводы протяженностью свыше 50 км и диаметром от 219 до 1220 мм включительно, предназначенные для транспортировки товарной нефти из нефтепромыслов до мест потребления или перевалки на другой вид транспорта[1,с.221].

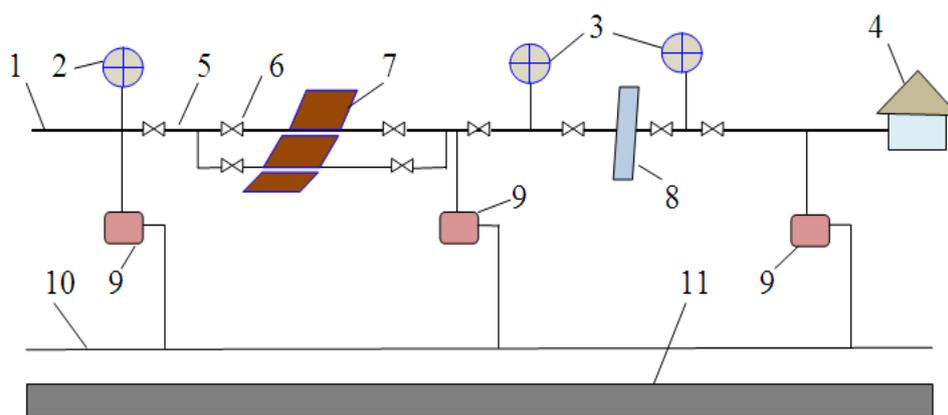
В зависимости от диаметра магистральные нефтепроводы подразделяются на четыре класса:

I класс – нефтепроводы, диаметр трубы которых составляет от 1000 до 1200 мм включительно; II класс – нефтепроводы, диаметр трубы которых составляет от 500 до 1000 мм включительно; III класс – нефтепроводы, диаметр тубы которых составляет от 300 до 500 мм включительно; IV класс –

нефтепроводы, диаметр трубы которых составляет менее 300 мм [1,с.221].

Кроме того, нефтепроводы делят на категории, которые учитываются при расчете толщины стенки, выборе испытательного давления, а также при определении доли монтажных сварных соединений, подлежащих контролю физическими методами. Обычно нефтепроводы диаметром менее 700 мм относятся к 4 -ой категории, а диаметром 700 мм и более - к 3-й категории.

В состав магистрального нефтепровода, в общем случае, входят следующие комплексы сооружений, которые представлены на рисунке 1 [1,с.221]: подводящие трубопроводы; головная нефтеперекачивающая станция (ГНПС); промежуточная нефтеперекачивающая станция (ПНПС); конечный пункт; линейные сооружения.



- 1 - подводящий трубопровод; 2 - головная нефтеперекачивающая станция;
3 - промежуточная нефтеперекачивающая станция; 4 - конечный пункт; 5 - линейная часть; 6 - линейная задвижка; 7 - дюкер; 8 - надземный переход; 9 - станция катодной защиты; 10 - линия электропередачи; 11 - автомобильная дорога.

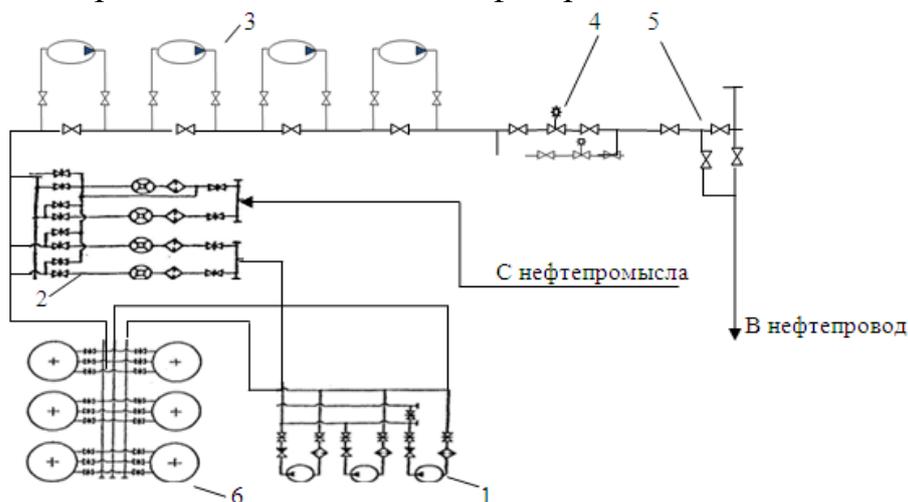
Рисунок 1- Сооружения магистрального нефтепровода

Подводящие трубопроводы связывают источники нефти с головными сооружениями магистрального нефтепровода. Головная НПС предназначена для приема нефти с промыслов, смешения, разделения их по сортам, учета нефти и ее закачки из резервуаров в трубопровод [1,с.222].

Принципиальная технологическая схема головной НПС приведена на рисунке 2. Она включает подпорную насосную 1, площадку фильтров и счетчиков 2, магистральную насосную 3, площадку регуляторов давления 4, площадку пуска скребков 5 и резервуарный парк 6. Нефть с промысла направляется на площадку 2, где сначала очищается в фильтрах-грязеуловителях от посторонних предметов, а затем проходит через турбинные расходомеры, служащие для оперативного контроля ее количества. Далее она направляется в резервуарный парк 6, где производится ее отстаивание от воды и механических примесей, а также осуществляется коммерческий учет. Для закачки нефти в трубопровод используются подпорная 1 и магистральная 3 насосные станции. По пути нефть проходит через площадку фильтров и

счетчиков 2 (с целью оперативного учета), а также площадку регуляторов давления 4 (с целью установления в магистральном нефтепроводе требуемого расхода). Площадка 5 служит для запуска в нефтепровод очистных устройств – скребков [1,с.222].

Головная НПС располагается вблизи нефтепромыслов.



- 1 - подпорная насосная; 2 - площадка фильтров и счетчиков; 3 - основная насосная; 4 - площадка регуляторов; 5 - площадка пуска скребков; 6 - резервуарный парк

Рисунок 2 - Технологическая схема головной перекачивающей станции

Промежуточные нефтеперекачивающие станции (ПНПС) служат для восполнения энергии, затраченной потоком на преодоление сил трения, с целью обеспечения дальнейшей перекачки нефти. Промежуточные НПС размещают по трассе трубопровода согласно гидравлическому расчету (через каждые 50...200 км).

Конечным пунктом магистрального нефтепровода обычно является нефтеперерабатывающий завод или крупная перевалочная нефтебаза.

На магистральных нефтепроводах большой протяженности организуются эксплуатационные участки длиной от 400 до 600 км. Граница между эксплуатационными участками обязательно проходит через промежуточную нефтеперекачивающую станцию.

Промежуточная нефтеперекачивающая станция, находящаяся в начале эксплуатационного участка, является для него «головной» НПС, а промежуточная НПС, находящаяся в конце эксплуатационного участка - «конечным пунктом» для него. Состав сооружений промежуточных НПС, расположенных на концах эксплуатационного участка, отличается от обычных наличием резервуарных парков. Таким образом, магистральный нефтепровод большой протяженности состоит как бы из нескольких последовательно соединенных нефтепроводов протяженностью не более 600 км каждый [1,с.224].

Обязательным условием нормального функционирования нефтепроводов

является защита их от коррозионного воздействия окружающей среды. С целью защиты нефтепроводов от коррозионного воздействия, вдоль трассы трубопровода в соответствии с расчетом устанавливаются станции катодной защиты (СКЗ). На некоторых участках трубопровода, где отсутствуют источники электроснабжения, для защиты от коррозии применяется протекторная защита. Дренажные установки размещаются в местах воздействия на трубопровод блуждающих токов (линии электрифицированного транспорта, линии электропередач и другие источники тока).

При переходах через водные преграды трубопроводы, как правило, заглубляются ниже уровня дна. Для предотвращения всплытия на трубопроводах монтируют чугунные или железобетонные утяжелители (пригрузки) различной конструкции. Кроме основной нитки укладывают резервную нитку перехода того же диаметра. На пересечениях железных и крупных шоссе дорог трубопровод укладывают в патроне (кожухе) из труб, диаметр которых не менее чем на 200 мм больше. При пересечении естественных и искусственных препятствий применяют также надземную прокладку трубопроводов (на опорах, либо за счет собственной жесткости трубы). Вдоль трассы трубопровода проходят линии связи, линии электропередачи, а также грунтовые дороги. Линии связи, в основном, имеют диспетчерское назначение. Это очень ответственное сооружение, т.к. обеспечивает возможность оперативного управления согласованной работой перекачивающих станций на расстоянии нескольких сот километров. Прекращение работы связи, как правило, влечет за собой остановку перекачки по трубопроводу. Линии электропередач служат для электроснабжения перекачивающих станций, станций катодной защиты и дренажных установок. По вдольтрассовым дорогам перемещаются аварийно-восстановительные бригады, специалисты электрохимической защиты, обходчики и др. [1,с.224].

Вдоль протяженности нефтепровода для управления потоком нефти, а также полного перекрытия сечения трубопровода устанавливаются арматура (запорная, запорная, регулирующая и предохранительная).

Наиболее важным и значимым трубопроводом является магистральный нефтепровод (МНП), примерная пропускная способность среднего магистрального нефтепровода обычно составляет 200 000 баррелей с сутки, протяженность - 880 км (рисунок 3) [1,с.225].

В настоящее время в нашей стране трубопроводы и вспомогательное оборудование эксплуатируются в составе АО «КазТрансОйл»:

- магистральные трубопроводы – 7352 км, в том числе: нефтепроводы – 5377 км, водоводы - 1975 км;
- резервуарный парк – 1512 км, в том числе: дл нефти – 1346 000 м³, для воды – 166 000 м³;
- нефтеперекачивающие станции – 36 шт.;
- станции подогрева нефти – 7 шт.;
- печи подогрева нефти – 67 шт.;

- сливно – наливные эстакады – 4 шт.[2]



Рисунок 3 - Магистральный нефтепровод

Транспортировка высокопарафинистой нефти по существующим нефтепроводам является достаточно актуальной проблемой для компаний, занятых транспортом углеводородного сырья. Необходимо отметить, что большинство нефтей Казахстанских месторождений, которые транспортируются АО «КазТрансОйл» - национальным оператором по магистральным нефтепроводам, являются высоковязкими, парафинистыми, в связи этим транспортировка их по трубопроводам, протяженность которых составляет более 5000 километров (рисунок 4) сопряжена с рядом трудностей [2].



Рисунок 4 - Схема магистральных трубопроводов АО «КазТрансОйл»

Необходимо отметить, что АО НК «КазМунайГаз» является крупной национальной компанией по разведке, добыче, переработке и транспортировке углеводородов, которая представляет интересы нашей страны в нефтегазовой отрасли. При этом значительная часть углеводородных ресурсов компании приходится на западную часть Казахстана и, в особенности, на Прикаспийский нефтегазоносный бассейн [3].

Первый нефтепровод на территории Казахстана, протяженность которого составляла 65 км, был проложен в Гурьевской (ныне Атырауской) области от промысла Доссор (Эмбинский район) до порта Ракуша на Каспийском море в 1912-1913 гг. В 1932-1935 гг. был построен первый в Казахстане магистральный нефтепровод Гурьев-Орск диаметром 300 мм и протяженностью 709 км с семью перекачивающими станциями. По нему эмбинская нефть стала поступать на Орский нефтеперерабатывающий завод. В то время это был самый мощный трубопровод в Европе по диаметру трубы и протяженности. Надо сказать, что прокладку траншей и изоляцию труб производили вручную, опускали трубопровод в траншею с помощью треног и талей. Противокоррозионная изоляция была изготовлена частично из каменноугольного песка и битумной мастики [4].

Для транспортировки нефти из месторождений Узень и Жетыбай Мангыстауской области в 1961 году был введен в эксплуатацию «горячий» нефтепровод Узень-Шевченко (ныне Актау) диаметром 529 мм и протяженностью 141,6 км. Для предотвращения чрезмерной вязкости остывающей нефти на 22,45,68,91 и 112 километрах трассы были построены пункты подогрева [4,с.89].

В период с 1977 по 1988 годы поэтапно вводился в строй нефтепровод Омск-Павлодар-Шымкент-Чарджоу для обеспечения сырьем Шымкентского нефтеперерабатывающего завода (ТОО «Петро Казахстан Ойл Продактс») и АО «Павлодарский нефтехимический завод». Первый участок нефтепровода (Омск-Павлодар) диаметром 1020 мм и протяженностью 438 км имеет пропускную способность 36 млн. тонн/год, второй (Павлодар-Шымкент) диаметром 820 мм и протяженностью 1659 км имеет пропускную способность 17 млн. т/год, третий (Шымкент-Чарджоу) диаметром 720 мм – 7 млн. тонн/год [4,с.91].

1.2 Асфальтосмолопарафинистые отложения в условиях транспорта парафинистой нефти

Содержание парафинов в нефти и нефтепродуктах определяется по методике, приведенной в ГОСТ-11851-85. «Нефть. Методы определения парафина». При очистке трубопровода скребком, содержание парафинов обычно в отложении составляет 2-2,5%. Парафиновые отложения, как правило, в трубопроводах системы транспортировки, сбора и подготовки нефти представляют собой смесь парафинов от 20-70%, нефти - до 45%, асфальтосмолистых веществ - 20-40%, смол, масел, воды и механических

примесей. В нефтегазовой отрасли такие отложения принято называть асфальтосмолопарафиновыми отложениями (АСПО) [5].

В обычных условиях, на практике, нефть для транспортировки должна содержать не более 6 % (масс.) парафинов. В настоящее время предложено разделять нефти по содержанию парафинов на три класса: малопарафинистые – концентрация парафинов менее 1,5 %, парафинистые – концентрация парафинов 1,5–6,0 % и высокопарафинистые – концентрация парафинов более 6,0 %.

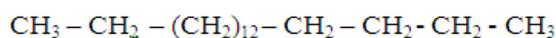
Содержащиеся в нефти парафины могут выделяться из нее кристаллизацией при температуре ниже определенной, которую называют температурой начала кристаллизации парафинов ТНКП (английский термин для ТНКП – Wax Appearance Temperature, WAT). ТНКП зависит от химического состава нефти и от молекулярной массы растворенных в этой нефти парафинов. Когда температура нефти становится ниже ТНКП, первыми начинают кристаллизоваться парафины с более высокой молекулярной массой, т.е. церезины. Кристаллы, образованные из нафтеновых углеводородов, называются микрокристаллическим парафином. Кристаллы, образованные из нормальных алканов $C_{16} - C_{40}$, называются кристаллическим парафином – спирально растущие кристаллы размером около 15 мкм. Анализ состава парафинов обычно проводят методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) [6].

Парафинистые (*petroleo parafinoso*), это нефти, содержащие в своем составе значительное количество растворённых парафинов. Все нефти содержат в своём составе некоторое количество парафинов, содержание их, как было сказано выше, их колеблется от 0,2 до 30% массы и более. Тяжелые остатки вакуумной перегонки парафинистой нефти являются оптимальным сырьевым источником для получения из них базовых масел. Парафины малорастворимы в нефти, в частности, при температуре, близкой к нулю. На их растворимость больше всего влияет температура, с ростом которой возрастает растворимость. Кроме температуры, на растворимость парафинов влияют давление, состав нефти, количество и состав растворённого газа, а также состав парафинов. Важной характеристикой нефти является температура насыщения её парафинами, при которой из нефти начинают выделяться первые кристаллы парафина. Методы определения температуры насыщения основаны на изменении определённых характеристик нефти при появлении в ней твёрдой фазы (парафинов). Используют визуальный, рефрактометрический, термографический, ультразвуковой, фильтрационный и другие методы [7].

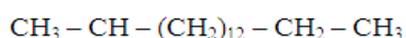
Отложения парафинов из раствора отрицательно сказывается на нефтепромысловом оборудовании при разработке нефтяных месторождений. На образующихся кристаллах парафинов осаждаются смолы, асфальтены, масла и другие компоненты нефти. Выпадение парафинов из нефти отрицательно сказывается не только на призабойной зоне: осаждение парафинов на стенках скважин (парафинизация скважин)

и трубопровода (парафинизация трубопровода) приводит к потере ценного продукта переработки нефти (парафины и церезины) и мешает нормальному процессу добычи и транспортировки нефти. Для устранения и предупреждения выпадения парафиновых отложений предусмотрен ряд мер: промывка скважин горячей нефтью, подогрев нефти при её транспортировке, добавление в нефть растворителей парафина, поверхностно-активных веществ, препятствующих парафинизации скважин, трубопроводов и другие. Парафины в большем или меньшем количестве практически всегда присутствуют в добываемой нефти, в частности, нефти месторождении Южно - Торгайской впадины Республики Казахстан (Кумколь, Арыскуп, Акшабулак, Нуралы и другие), которые содержат до 15 и более % парафинистых соединений [8].

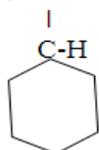
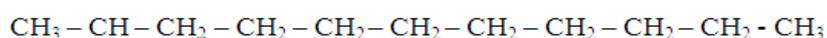
Структурные формулы парафинов, кристаллизующихся при низких температурах в условиях транспортировки парафинистой нефти можно представить в следующем виде (рисунок 5).



Нормальные парафины



Изопарафины



Циклические парафины

Рисунок 5 – Структурные формулы некоторых парафинов

Выше было отмечено, что нефть, которая содержит в своем составе более 6% твердых парафинов (парафинистая) не может транспортироваться по трубопроводу без специальной обработки [9]. При трубопроводном транспорте нефти возникают серьезные проблемы из-за кристаллизации парафинов и возрастания вязкости нефти: повышаются давление в трубопроводе, расход электроэнергии на оборудование прокачки и их износ, уменьшается пропускная способность трубопровода. В холодных климатических условиях транспорт нефти еще более осложняется из-за парафиновых отложений непосредственно на внутренних стенках трубопроводов, то есть сужается поперечное сечение нефтепровода и как следствие снижается производительность [10].

По сравнению с нефтями, АСПО характеризуется высокой плотностью, причем в обезвоженных образцах эта величина близка к единице, кроме этого в

АСПО существенно выше содержание твердых парафинов, минеральных и асфальтосмолистых веществ (АСВ). АСПО могут переходить в жидкое состояние при нагревании [9, с.234].

Асфальтосмолистые вещества (АСВ) представляют гетероциклические соединения сложного гибридного строения, в состав которых наряду с углеродом и водородом входят азот, сера, кислород, а также такие металлы как: Be, Mg, Ca, V, Ni, Cu, Mo, Cr, Co и др. До 98 % АСВ составляют ароматико-нафтенковые структуры. АСВ имеют высокую молекулярную массу, не летучи, обладают неоднородностью структуры. Концентрация смолистых веществ в нефти увеличивается при контакте нефти с водой, а также за счет окисления нефти и испарения ее легких компонентов. По отношению к различным растворителям АСВ делят на четыре группы: карбоиды - растворимые в сероуглероде вещества; карбены - растворимы в сероуглероде, но нерастворимы в тетрахлорметане; асфальтены - растворимые в сероуглероде и тетрахлорметане, но не растворимые в низкокипящих насыщенных углеводородах вещества; мальтены - растворимые в низкокипящих насыщенных углеводородах вещества. В группу мальтенов входят смолы и масла. Такое деление соответствует представлению о нефти как о дисперсной системе, компоненты которой представляют собой ассоциаты. Дисперсность этих ассоциатов определяется составом дисперсионной среды и внешними условиями. Смолы АСПО представлены, главным образом, нейтральными смолами. Это полужидкие, иногда полутвердые вещества темно-коричневого или черного цвета с плотностью от 0,99 до 1,08 с молекулярным весом в пределах 450-1500. При нагревании на воздухе до 100 - 150°C смолы в результате окисления превращаются в асфальтены. Исследования элементного состава показали, что в смолах 3-12 % кислорода, серы, азота и 9-11 % водорода. Смолы обладают хорошей растворимостью в органических растворителях и во всех нефтепродуктах. Исключение составляют метиловый и этиловый спирты. Вязкость и цвет нефти зависит от содержания смол, и именно смолы обуславливают цвет нефти [9, с.257].

Асфальтены представляют собой порошкообразные вещества коричневого цвета. Плотность асфальтенов больше единицы, молекулярный вес достигает с 1500-2200. Асфальтены являются и малорастворимой частью отложений. В элементном составе асфальтенов преобладает углерод, на долю которого приходится от 80 до 86; водород - от 7 до 94; сера - до 94; кислород - от 1 до 9 и азот - до 1,5 % мас. Асфальтены могут переходить в карбены и карбоиды при нагревании и окислении. В отличие от смол, которые наряду с маслами, образуют истинные растворы, асфальтены в маслах образуют коллоидные системы. Для асфальтенов смолы являются дисперсионной средой. Как показали исследования, АСПО представляет структурированную систему с ядром из асфальтенов и сорбционно-сольватной оболочкой из нефтяных смол. Между молекулами АСВ существуют межмолекулярные связи: водородные, слабые донорно-акцепторные, диполь - дипольные, n-p сопряжение, и силы

Ван-дер-Ваальса. Теоретически во всех процессах в системах АСВ нефти наблюдается явление гомолиза, которое заключается в разрыве слабых химических связей, ослабленных сопряжением с ароматической системой. Поэтому полагают, что смолы состоят из диамагнитных молекул, а асфальтены из парамагнитных, и существует обратимое равновесие между реакциями рекомбинации парамагнитных молекул и гомолиза диамагнитных молекул. В растворе вокруг парамагнитных частиц возникает сольватная оболочка из диамагнетиков. В результате образования таких оболочек силы притяжения между парамагнитными молекулами становятся значительно слабее, и рекомбинация парамагнитных молекул становится невозможной [11].

1.3 Основные физические свойства нефти, влияющие на ее транспортировку

Большая часть нефти, добываемая и транспортируемая в Казахстане сегодня, является парафинистой, то есть, содержит значительное количество алканов нормального или малоразветвленного строения. Последний тип нефти отличается повышенной температурой застывания, что обуславливает ухудшение реологических свойств (подвижность, текучесть и др.) как самой нефти, так и продуктов ее переработки. Данный факт негативно отражается на процессе добычи и транспортировки нефти и поэтому является предметом для исследований в целях улучшения реологических характеристик их. Предотвратить кристаллизацию парафина возможно за счет нагрева нефти до 50-60°C, однако такой способ иногда ведет к излишним затратам и экономически не оправдан. В некоторых случаях проведение этой процедуры вообще невозможно. Понижения температуры кристаллизации можно достичь путем смешения высокопарафинистой нефти с низкопарафинистой или с растворителями, что также ведет к дополнительным затратам времени и ресурсов[12].

При транспортировке парафинистой нефти в условиях резко континентального климата наиболее эффективным способом изменения температурных свойств является использование депрессорных присадок. Это вещества, за счет введения которых, даже в малых дозах (обычно 0,05 – 0,10%), достигается существенное снижение температуры застывания и улучшение текучести нефти в условиях низких температур.

Температурой застывания нефти принято считать температуру, при которой нефть, налитая в пробирку стандартных размеров, остается неподвижной в течение одной минуты при наклоне пробирки под углом 45 °.

Температура застывания имеет существенное значение для транспортирования нефти, так как по мере приближения к ней фактической температуры жидкости затрудняется, в ряде случаев практически становится невозможным ее перемещение. Переход нефти из одного агрегатного состояния в другое совершается не при одной постоянной температуре, а в некотором интервале их значений. Поэтому температура застывания является условной

величиной. Она зависит главным образом от химического состава нефти и от содержания в ней парафина и смол[11, с.250-255].

В настоящее время при транспорте аномальных нефтей используются два вида присадок: ламинизаторы потока и регуляторы процесса кристаллизации парафина в нефти. Второй вид присадок используется только в случае высокозастывающих и, как правило, высокопарафинистых нефтей. В этом случае присадки, адсорбируясь на поверхности кристаллов парафина снижают эффективную вязкость нефти и улучшают другие реологические характеристики. В качестве присадок ламинизирующих поток используются высокомолекулярные соединения с длинными цепочками. В потоке молекулы, вытягиваясь вдоль потока, гасят пульсирующую составляющую скорости и тем снижают гидравлическое сопротивление движению нефти. Этот вид присадок имеет перспективу использования при транспорте даже маловязких нефтей и нефтепродуктов, так как позволяет на 40% снизить потери напора на трение. Присадки добавляются в количествах, не превышающих 0,2% по отношению к транспортируемой нефти[12, с.220-228].

Температура застывания маловязких нефтей составляет до -25°C и поэтому их можно транспортировать при температуре окружающей среды. С увеличением содержания парафина температура застывания увеличивается. Например, для Казахских нефтей полуострова Мангышлак, в ряде случаев, температура застывания доходит до 30°C . Следовательно, эти нефти можно перекачивать только специальными методами. Условно, к высоковязким нефтям можно отнести нефти с вязкостью более 2 Ст, а к высокозастывающим (парафинистым) - с температурой застывания $t_3 > 0^{\circ}\text{C}$. Эти их особенности и предполагают использование специальных технологий для трубопроводного транспорта[13].

В настоящее время для транспорта высоковязкой и высокозастывающей нефти используют следующие методы:

- транспорт с разбавителями (нефть маловязкая, конденсат, нефтепродукты);
- транспорт с использованием присадок;
- транспорт термообработанных нефтей;
- транспорт подогретых нефтей [13,с.220-221].

Разбавители используются для транспорта высоковязких и высокозастывающих нефтей при наличии маловязких углеводородов вблизи добычи аномальных нефтей или при прохождении трубопровода с аномальными нефтями вблизи от нефтепровода с маловязкой нефтью.

Процесс термообработки нефти заключается в разогреве ее до температуры выше температуры начала кристаллизации парафина и последующим охлаждением с темпом, исключающим перенасыщение нефти парафином. В результате вырастают крупные и рыхлые кристаллы парафина, легко разрушающиеся в потоке, и нефть приобретает свойства позволяющие транспортировать ее как маловязкую. В процессе движения по трубопроводу

нефть восстанавливает свои свойства. По этой причине транспорт термообработанных нефтей используется на расстоянии в несколько десятков километров. Основным методом транспорта высоковязких и высокозастывающих нефтей является транспорт нефти с подогревом – «горячая» перекачка нефти. При этом нефть может подогреваться на специальных тепловых станциях (ТС) расположенные через определенные расстояния по трассе «горячего» нефтепровода или постоянно (попутно) при движении по трубопроводу. Для попутного подогрева используются специальные ленточные подогреватели, наносимые на поверхность трубопровода и разогрев поверхности труб вихревыми токами (скин-эффект). Для снижения тепловых потерь трубы могут быть теплоизолированы [14].

Особенностью работы «горячего» нефтепровода является переменная температура по длине участка между тепловыми станциями. Температура нефти в трубе меняется вследствие теплообмена с окружающей средой и попутным подогревом за счет тепла трения потока и скрытой теплоты кристаллизации потока

$$t = t_0 + (t_1 - t_0 - b) e^{-ax} \quad (1.1)$$

где t – температура нефти на расстоянии x от начала участка, °С;
 t_0 – температура грунта, °С; b – температура трения, °С; t_1 – температура нефти в начале участка, °С; a – показатель крутизны падения температуры, 1/м.

$$a = \frac{k \cdot \pi \cdot D}{Q \cdot \rho \cdot C_M^*} \quad (1.2)$$

$$b = \frac{Q \cdot \rho \cdot g \cdot i}{k \cdot \pi \cdot D} \quad (1.3)$$

k – полный коэффициент теплопередачи, Вт/м²хград; C_M^* – удельная эффективная массовая теплоемкость нефти, Дж/кг.град.

$$C_M^* = C_M + \frac{x\varepsilon}{t_{нп} - t} \quad (1.4)$$

C_M – удельная теплоемкость нефти; ε – доля выпадающего парафина при снижении температуры до t ; x – скрытая теплота кристаллизации парафина, Дж/кг; $t_{нп}$ – температура начала кристаллизации парафина, °С; t – температура для которой известно ε .

Таким образом, на основании выше приведенного, следует, что температура нефти стремится по экспоненте к $(t + b)$. Величина температуры трения b увеличивается с увеличением D и Q , а также с уменьшением коэффициента k . Так как при $D = 1.2$ м и производительности 10000 м³/час $b = 27^\circ\text{C}$ при $k = \text{Вт/м}^2 \times \text{град}$ и $b = 54^\circ\text{C}$ при $k = 1 \text{Вт/м}^2 \times \text{град}$. Следовательно, тепло трения замедляет снижение температуры и в определенных условиях может привести к разогреву нефти. Наличие парафина в нефти еще больше замедляет процесс охлаждения нефти. При транспорте высокозастывающей

нефти температура в любой точке трубопровода должна превышать температуру застывания на 2,5°C. При транспортировке высоковязкой нефти температура определяется из условия максимальной прибыли [15].

Снижение температуры по длине нефтепровода приводит к снижению вязкости нефти и увеличению гидравлического уклона. В этих условиях расчет нефтепровода как «изотермического» ограничен относительно небольшой длиной, увеличивающейся к концу участка между тепловыми станциями. Общие потери напора определяются как сумма потерь на отдельных участках. Чем выше заданная точность расчета, тем на большее число подучастков должен быть «разбит» участок между тепловыми станциями [16].

Стоит отметить, что абсолютно все имеющиеся запасы нефти в мире классифицируются по показателю ее плотности. Традиционно, как следует из повседневной, мировой практики нефтедобывающих стран добывается, главным образом, легкая нефть. Однако, как было сказано выше, запасы легкой нефти постепенно истощаются, и в этом случае, ей на смену приходит более тяжелая нефть или высоковязкая нефть.

1.4 Депрессорные присадки и их использование для улучшения эксплуатационных свойств нефти

Первым толчком к идее использовать депрессорные присадки (ДП) для улучшения транспорта высокопарафинистых нефтей в Казахстане стали положительные результаты применения присадок депрессорного действия АзНИИ, ВНИИНП, АзНИИ-ЦИАТИМ, сантопур, парафлоу к смазочным маслам. Однако вследствие более высокого содержания парафина в нефтях по сравнению с маслами парафинового основания добавление их к высокопарафинистым нефтям не привело к желаемым результатам. Механизму действия ДП посвящено большое число исследований. Согласно одной точке зрения, депрессор адсорбируется на гранях кристаллов n-алканов, при этом полярные фрагменты молекул депрессора обращены к поверхности кристаллов, а неполярные - к углеводородной среде. Адсорбируясь, таким образом, депрессор изменяет форму и размеры кристалла, препятствуя их сближению, что предотвращает образование пространственного каркаса и застывание нефтепродукта. Другая точка зрения основывается на теории комплексов, согласно которой молекулы депрессора в углеводородной среде сцепляются своими полярными концами, образуя мицеллы. Углеводородные фрагменты мицелл направлены наружу, благодаря чему они связывают в сольватные оболочки большое количество углеводородов и это задерживает образование пространственной сетки кристаллов при охлаждении нефтепродукта. Был также предложен механизм действия ДП, сочетающий концепции адсорбции и образования комплексов в зависимости от содержания n-парафинов в нефтепродукте. С точки зрения этого механизма считается, что при малых концентрациях n-алканов имеет место образование ассоциированных комплексов молекул депрессора, при больших - происходит адсорбция

депрессора на их кристаллах. Эффективность ДП, кроме их воздействия на структуру кристаллов n-алканов, определяется кинетикой кристаллизации последних. Если скорость роста кристаллов велика и значительно превышает скорость взаимодействия депрессора с n-алканами, образование пространственного каркаса не предотвращается. Механизм действия депрессора путем образования комплекса-ассоциата парафина с депрессором, имеет место для всех случаев, когда n-алкан находится в растворе. По - видимому, склонность парафинов к образованию ассоциированных комплексов «алкан-депрессор» и объясняет способность депрессоров снижать динамическую вязкость и облегчать прокачиваемость нефтепродуктов [17].

Значительный интерес в области ДП к нефтям и нефтепродуктам имеет разработка композиционных присадок, основу которых составляют два или более компонентов активного вещества. Вследствие различия структурно-механических свойств нефти, обусловленного разными физико-химическими свойствами, для каждого типа нефти необходимо подобрать свою присадку. В связи с этим, как способ преодоления специфичности присадок является приготовление их смеси. Характерной особенностью смешанных присадок является, с одной стороны, возможность использования эффекта синергизма, когда компоненты присадки взаимно усиливают депрессорные свойства друг друга, с другой стороны, их многофункциональность, когда один из компонентов, не уменьшая депрессорную эффективность другого, позволяет расширить функциональное действие ДП в целом [18].

Ведущее положение среди ДП занимают присадки на основе сополимеров этилена. Среди них наиболее универсальным оказался сополимер этилена с винилацетатом (сэвиленом). С целью стабилизации молекул и придания присадке диспергирующих и других свойств, деструктат подвергают взаимодействию с различными непредельными соединениями или аминами. Такой способ модификации сополимера позволяет получать многофункциональные ДП, в частности депрессорно-диспергирующего характера. Помимо вышеуказанного сополимера этилена известны полимеры на основе алкил(мет)акрилатов, полипропилена, замещенных N - сукцинимидэфиров, сополимеров линейных α - олефинов и других, используемых как депрессоры. Среди такого многообразия присадок особое место занимают депрессоры на основе сополимеров МА, о чем свидетельствует большой объем научно-технической и особенно патентной литературы. Многие сополимеры а, а также продукты их модификации используются в производстве различных полимерных покрытий, в качестве полимерных присадок в процессах подготовки и транспорта нефти, представляют собой удобные исходные продукты для синтеза новых сополимеров, нашедших применение в качестве биологически активных веществ, носителей ферментов, порообразующих, смазочных и других материалов. [19-21]. В связи с этим малеиновый ангидрид стал объектом более детального изучения. Так, в работе [22] показано, что в макромолекулах

бинарных сополимеров малеиновый ангидрид с винилацетатом и винилхлоридом протекает прототропная таутомерия и самопроизвольно формируется динамическая микроструктурная неоднородность, состоящая из нескольких таутомерных форм: сукцинангидридных колец, винилхлоридных, винилацетатных звеньев, а также енольных (en) и диенольных (den) производных фурана (33 мол. %). Возникающие водородные связи замыкают кольцо с одновременным образованием квазиароматических структур. Таутомеры en и den образуют комплексы с переносом заряда с O- и N-нуклеофилами. Исследования проведены методами ИК, электронной, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, дифференциального термического анализа, математического моделирования микроструктуры в растворе и др. В макромолекулах сополимеров МА с винилацетатом и винилхлоридом самопроизвольно формируется динамическая микроструктурная неоднородность, представленная четырьмя таутомерными формами, две из которых образуются в результате циклоангидридоенольную таутомерии из смежных сомономерных звеньев. Компьютерная обработка кинетических зависимостей комплексообразования сополимера винилхлорида и малеинового ангидрида с азидом натрия с привлечением независимых инструментальных методов позволяет оценивать микроструктуру сложной полимерной системы в растворе. Отсутствие в течение длительного времени всестороннего и исчерпывающего знания о структуре и химических свойствах сополимеров малеинового ангидрида сдерживало исследования, поэтому в литературе встречались случаи неадекватного описания свойств сополимеров. Так, вопреки установленным представлениям о структуре и реакционной способности макромолекул сополимеров малеинового ангидрида установлено, что их способность образовывать комплексы с переносом заряда с различными реагентами определяется циклоангидридо-енольной таутомерией (ЦАЕТ), которая не была известна ранее. Следствием ЦАЕТ является формирование в en и den звеньях нелинейных четырехцентровых молекулярных ансамблей, которые предопределяют их уникальное поведение по типу кооперативных взаимодействий "субстрат-реагент", причем реагенты выступают в роли химических зондов. Использование последних для зондирования звеньев en и den с целью прогноза химического поведения макромолекул является практически важным и распространенным для исследования сложных химических и биологических ансамблей (КПЗ-метод химического зондирования). Высокое сродство к воде и другим веществам и растворителям, с одной стороны, ограничивает использование сополимеров малеинового ангидрида, с другой - позволяет использовать их реакционную способность для разработки новых методов химической модификации [23].

Были выполнены исследования влияния состава и структуры смесевых полиолефиновых композиций с малеиновым ангидридом на их адгезионные свойства. Получены концентрационные зависимости адгезионных и физико-механических свойств смесевых композиций: сополимеры этилена с

винилацетатом и с малеиновым ангидридом – полиэтилен высокого давления, сополимер этилена с бутилакрилатом – полиэтилен высокого давления, сополимеры этилена с винилацетатом и с малеиновым ангидридом. Обнаружен синергетический эффект, заключающийся в значительном положительном отклонении величины прочности при отслаивании от аддитивных значений. Для систем «сополимеры этилена с винилацетатом и малеиновый ангидрид + сополимеры этилена с винилацетатом – сталь» синергетический эффект составил 70-110% [24].

В Российском государственном университете нефти и газа им. И. М. Губкина совместно с ВНИИ НП синтезировали депрессорную присадку, представляющую собой 20%-й раствор термополимера этилена с винилацетатом (37 %) и малеинового альдегида (0,5 %) в дизельном топливе под названием «ВЭС-503». Присадка успешно использовалась некоторое время на нефтепроводах России, но затем была вытеснена более эффективными реагентами. Существенным недостатком ДП на основе термополимера этилена с винилацетатом является недостаточно хорошая их растворимость в нефтях и нефтепродуктах, а также избирательность действия к определенным типам нефтей и нефтепродуктов. Изучена возможность использования продуктов этерификации сополимера с малеиновым ангидридом и α - олефинов спиртами в качестве ДП, понижающей температуру застывания дизельных топлив. Описан способ получения ДП с использованием смеси альфа-олефинов с МА в присутствии пероксида бензоила в газовой среде азота [25,26]. Авторами [27] предлагается использовать этерифицированный спиртами (C22-40) сополимер α - олефинов (C₁₀-C₃₀) и малеиновый ангидрид как добавку для улучшения текучести при пониженной температуре нефтей и нефтепродуктов. С целью повышения эффективности ингибирования парафиноотложений в нефтях в качестве полимерного ингибитора применяют сополимеры α – олефинов, содержащие алкильный радикал с 10-18 атомами углерода, и с малеиновым ангидридом, этерифицированного спиртами, включающими алкильный радикал с 18-24 атомами углерода [28]. Эффективность данного метода обусловлена способностью сополимера селективно модифицировать кристаллы смолопарафиновых отложений, уменьшая когезионные силы сцепления между кристаллами парафина и адгезию их к металлической поверхности оборудования. Это дает возможность поддерживать кристаллы парафина во взвешенном состоянии при добыче и транспорте нефти. Интересным является способ получения депрессатора, используемого для снижения температуры застывания нефтепродуктов [29,30], который заключается во взаимодействии синтетических жирных кислот фракции C₂₁-C₂₅, пентаэритрита с малеиновым ангидридом с последующей конденсацией с полиэтиленполиаминами при мольном соотношении соответственно 2,0:1,0:(1,0-1,5):(0,1-2,0). Депрессия температуры застывания в нефтепродуктах составляет 6 - 13°C. Описана новая олигомерная присадка ДП-44/2005 на основе этерифицированного спиртосодержащим сложным эфиром (ПОЭС)

диангидрида трицикло-(4,2,2,0,2,5)-дец-7ен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты [31]. В результате комплексных исследований на нефтях месторождений Кумколь и Акшабулак показано, что депрессия при концентрации депрессаторов 0,01-0,5 мас.% составляет не менее 15-20°C. Предлагается использовать присадку ДП- 43/2005 на основе этерифицированного спиртосодержащим сложным эфиром (ПОЭС) диангидрида пиромеллитовой кислоты в качестве ингибитора парафиноотложений. В результате комплексных исследований на нефтях месторождений Кумколь, Акшабулак и нефтесмеси Кумколь:Акшабулак (60:40 объем %) показано, что депрессия при концентрации депрессаторов 0,01-0,5 мас.% составляет не менее 15-20°C [32]. В работе [33] с применением катализатора Циглера - Натта был получен маслорастворимый термополимер, который используется для улучшения индекса вязкости и температуры замерзания топливных масел. Полимер содержит альфа-олефины (C₂-C₈) и винилароматические соединения имеющие от C₁₂ до C₂₀. Существенно сказывается на депрессорной активности разветвленность сополимеров этилена и винилацетата. Лучшими депрессорными свойствами обладают сополимеры при степени разветвленности не выше 10, обеспечивающие одновременное активное снижение температуры застывания и предельной температуры фильтрования дизельного топлива [34].

Большой объём исследований в данном направлении выполнен автором Оразбекулы Е., значимость которых заключается в формировании научно-обоснованного подхода к созданию нового поколения реагентов комплексного действия для подготовки нефти к транспортировке и переработке. В ходе данного исследования впервые разработан каталитический метод модификации сополимера МА со стиролом, а также МА с полиоксиэтиленсорбитантриолеатом, открывающие широкие возможности в плане получения полимерных и олигомерных реагентов с комплексом запланированных свойств. Экспериментально выявлено, что новые реагенты проявляют высокую деэмульгирующую активность на водонефтяных эмульсиях высокопарафинистых нефтей. Эксперименты свидетельствуют также о том, что новые нефтерастворимые реагенты могут быть использованы в качестве высокоэффективных депрессорных присадок для парафинистой нефти. Проведенные промышленные испытания новых реагентов в условиях месторождения Кумколь показали возможность их комплексного применения в качестве депрессорных присадок [35].

Предложено также в составе присадок использовать алкенилсукцинимид, полученный на основе МА. Так, для снижения температуры застывания и снижения значений вязкости парафинистых и высокопарафинистых нефтей при их транспортировке и хранении предложена присадка, содержащая алкенилсукцинимид и индустриальное масло марки И-40 при соотношении компонентов, мас.ч.: 1:1-4. указанный эффект достигается введением в нефть депрессорной присадки в концентрации 0,03-0,05% на нефть. Технический

результат - улучшение реологических свойств парафинистых и высокопарафинистых нефтей. Алкенилсукцинимид мочевины получают в результате двухстадийного процесса. На первой стадии происходит синтез алкенилсукцинангидрида по реакции между МА и полиизобутиленом при температуре 200-250°C. Второй стадией получения алкенилсукцинимидных присадок является реакция конденсации алкенилсукцинангидрида с карбамидом при комнатной температуре, в результате которой получается алкенилсукцинимид мочевины[36]. В диссертационной работе Булова Е.А впервые доказан многофункциональный характер действия в топливах новых синтезированных моно- и бис-полиизобутиленилсукцинимидных присадок. Определено, что помимо моющих и антикоррозионных свойств, они проявляют также смазывающие и диспергирующие свойства в дизельных топливах. Впервые раскрыта суть моющего и противоизносного действия полиизобутиленилсукцинимидных присадок в дизельных топливах, основанная на модификации полимерной защитной пленки на поверхности металла, наличие которой было доказано с помощью рентгенофотоэлектронной и Оже-спектроскопии. В результате разработана многофункциональная присадка к автомобильным топливам на основе полиизобутиленилсукцинимидов, которая обладает повышенной термической стабильностью и может быть рекомендована в качестве моющей, антикоррозионной, смазывающей и диспергирующей присадки для дизельного топлива и в качестве моющей и антикоррозионной присадки для бензина. В качестве депрессоров и понизителей вязкости в последние годы был испытан ряд полимеров на основе сополимеров МА и эфиров n-алифатических спиртов, олеиновой и метакриловой кислоты, а также с дополнительным аминированием полученных сополимеров. Данные присадки были испытаны в нефтях месторождений Гандар и Лимбодара (Индия) и проявили себя как хорошие депрессоры и модификаторы вязкости [37].

Махмотовым Е.С. был приведен перечень депрессорных присадок, синтезированных, выявленных, полученных и рекомендованных автором к применению для транспортировки высоковязких и высокозастывающих нефтей по магистральному нефтепроводу РК. Установлено, что при использовании композиционных присадок эффективная концентрация промышленных синтетических присадок может снижаться в 2 и более раз. Депрессорная присадка – химический реагент полимерного типа, позволяющего сокращать энергозатраты при транспортировке высоковязких и высокозастывающих нефтей и нефтесмесей, увеличивая производительность и пропускную способность нефтепроводов, снижая уровень отложения парафина на стенках труб и резервуаров, улучшая работу скважин на нефтепромыслах. Синтетическая депрессорная присадка – химический реагент, полученный путем синтеза полимерных веществ. Природная депрессорная присадка – нативные нефти, используемые в качестве присадки, а композиционная

депрессорная присадка – смесь синтетических депрессорных присадок с нативными нефтями[38].

В таблице 1 приведен перечень некоторых природных и синтетических депрессорных присадок рекомендованных к применению для транспортировки высоковязких и высокозастывающих нефтей по магистральному нефтепроводу РК.

Таблица 1- Депрессорные присадки к нефти[38,с.35-42]

Марка присадки	Наименование присадки	Применение
ДП-1	Синтетическая депрессорная присадка (бутадиен-стирольный сополимер и/или блоксополимер)	Добавляют в нефть в количестве 15-500 г/т.
ДП-1-01	Синтетическая депрессорная присадка (гомополимер длинноцепных альфаолефинов)	Получают гомополимеризацией длинноцепных альфа-олефинов. Применяют к парафинистым нефтям
ДП-1-02	Синтетическая депрессорная присадка (сополимер длинноцепных альфаолефинов со стиролом)	Получают сополимеризацией длинноцепных альфа-олефинов со стиролом. Применяют к парафинистой нефти
ДП-1-03	Синтетическая депрессорная присадка (сополимер длинноцепных альфаолефинов с винулацетатом)	Применяют к нефти месторождения Макат Восточный
ДП-2	Природная депрессорная присадка	Применяют к нефти месторождения Макат Восточный
ДП-3	Природная депрессорная присадка	Применяют к нефти месторождения Матин
ДП-4	Природная депрессорная присадка	Применяют к нефти месторождения Северный Жолдыбай
ДП-5	Природная депрессорная присадка	Применяют к нефти месторождения Ботакан
ДП-6	Природная депрессорная присадка	Применяют к нефти месторождения Кокжиде
ДП-24	Природная депрессорная присадка	Применяют к нефти месторождений Доссор и Акжар
ДП-25	Синтетическая депрессорная присадка (алкилциклогексаны с алкильной группой C ₁₂ – C ₂₄)	Применяют к парафинистой нефти
ДП-26	Композиционная депрессорная присадка	Применяют к нефти Лактыбай, Акжар и Доссор

В настоящее время выпускаются в промышленных масштабах ряд других депрессорных присадок для нефти. Например, для смесей парафинистых и маловязких нефтей успешно применяется специальная депрессорная присадка

Difron 3004, которая обеспечивает снижение температуры застывания сырой нефти и мазута.

Для снижения температуры застывания нефти используют депрессорные присадки. По химической природе депрессоры к нефтям и мазутам являются, как правило, полимерными соединениями. Это объясняется тем, что содержащиеся в нефтях и мазутах n-алканы несколько длинны, что для эффективного воздействия на них необходимы соединения с достаточно высокой молекулярной массой, например полимерные вещества. Сэвилен - сополимер этилена с винилацетатом является основой многих депрессорных присадок. Присадки представляют собой растворы (обычно 25% -ные) сополимеров, которые отличаются по своим молекулярным характеристикам в углеводородном растворителе, например, дизельном топливе или газойле каталитического крекинга. Виды присадок: депрессорные; противоизносные; восстанавливающие; моющие; антиокислительные; диспергирующие; ингибиторы коррозии; катализаторы горения; антитурбулентные. Производство присадок осуществляется путем многостадийного органического синтеза. В процессе синтеза чаще всего необходимо проведение таких промежуточных стадий, как алкилирование, фосфирование, осернение, сульфирование, карбоксилирование, хлорирование, конденсация, полимеризация [17, с.220-225].

Анализ действия присадок депрессорного назначения показывает, что применение их является довольно эффективным методом подготовки парафинистых нефтей к транспортировке по магистральным нефтепроводам. Отмечается, что даже при вводе в поток высокозастывающей нефти незначительных количеств реагента (до 0,2% по объему) происходит значительное улучшение ее реологических свойств. Анализируя существующие виды депрессорных присадок и их использование для улучшения их эксплуатационных свойств нефти надо отметить, что при транспортировке нефти главной технологической проблемой является гидравлическое сопротивление. Гидравлическое сопротивление тем выше, вязкость и липкость прокачиваемой нефти, и это, естественно, приводит к снижению объемов прокачиваемой нефти, увеличению количества подпорных станций, капитальных затрат на всей протяженности нефтепровода [39].

1.5 Механизм действия депрессорных присадок

Говоря о механизме действия депрессорных присадок в составе нефти необходимо отметить, что полиолефины, обладая высокими депрессорными свойствами по снижению температуры застывания, не способны снижать температуру начала кристаллизации твердых углеводородов, даже если их температуры начала кристаллизации близки к температурам начала кристаллизации твердых углеводородов. В тоже время полиолефины способны к сокристаллизации с твердыми парафиновыми углеводородами и, следовательно, способны, к модификации кристаллов парафинов без снижения

температуры начала кристаллизации. Главным отличительным признаком чисто депрессорных присадок является их способность снижать температуру застывания нефтей и нефтепродуктов без влияния на температуру начала кристаллизации. Снижение температуры застывания обеспечивается только за счет одного эффекта – снижения поверхностного натяжения на поверхности кристаллов твердых углеводородов с окружающей средой. Изменение кристаллической структуры твердых углеводородов имеет второстепенное значение. Только изменением размеров кристаллов или их формы ингибирования АСПО, также как и понижения температуры застывания добиться нельзя [40].

Указанные присадки действуют на свойства высокопарафинистой нефти двояким образом: во-первых, при взаимодействии частиц присадки с парафинами образуются кристаллы, что является причиной изменения их строения и предотвращения образования структурированной сетки; во-вторых, частицы присадки собирают вокруг себя кристаллизирующийся парафин, который образует несвязанные агрегаты. При использовании этих реагентов достигаются следующие цели: существенное снижение температуры застывания, улучшение текучести при низких температурах и уменьшение вязкости парафинистой нефти [41].

Вопрос о механизме действия депрессорных присадок на вязкостные характеристики парафинистых нефтей остается дискуссионным, и можно сказать, что в настоящее время нет единого мнения относительно механизма их действия в составе парафинистой нефти. Некоторые исследователи, в частности, Махмотов Е.С., выделяет два возможных варианта отложения парафинов на внутренних стенках нефтепроводов: первое происходит в результате перенасыщения нефти при соприкосновении с холодными стенками трубопровода; второе - в перекачиваемом нефтяном потоке. Улучшение текучести высоkozастывающих нефтей в присутствии реагентов депрессорного действия объясняются поверхностным и объемным механизмом их действия. Говоря о поверхностном и объемном механизме их действия депрессоров, можно предположить, что в этом случае молекулы присадки имеют длинные алкильные радикалы, которые встраиваются в парафиновые кристаллы углеводородов с самых ранних стадий образования зародышей. При этом полярные функциональные группы присадки тормозят объединение парафиновых углеводородов в структурную решетку. В процессе объемного действия молекулы депрессорной присадки формируют ассоциаты и мицеллы при температурах выше температуры ассоциатобразования молекул нормальных парафинов. Данные мицеллы содержат в своем составе полярные группы внутри ассоциата, а алифатические радикалы направлены в дисперсную среду. Это обстоятельство приводит к сольватации мицелл молекулами парафиновых углеводородов, и способствуют образованию аморфизированных структур. Области кристаллизации в охлажденных

нефтяных дисперсных системах локализованы, и при конденсации образуются крупные, слабосвязанные друг с другом дендритные структуры [42].

При определении концентрации применяемой депрессорной присадки исходят от класса нефти по содержанию в ней парафинов, асфальтенов, смол, базового содержания масел в образце нефти. Например, для обеспечения транспорта высокопарафинистой нефти с содержанием парафинов более 6% в нефть добавляют присадку концентрацией 0,05-0,2% (масс.). Если же необходимо снижение количества отложения парафина на внутренней стенке трубопровода, то достаточно вводить необходимую присадку при значениях концентрации 0,02-0,05% (масс.). В местах, где возникает в трубопроводе ламинарный режим течения высокозастывающей нефти, присадку необходимо вводить в пристенный слой жидкости. Это позволяет в 7-10 раз сократить ее расход при той же гидравлической эффективности и снизить энергетические затраты на нагрев транспортируемой нефти. Надо сказать, что применение присадок дает эффект лишь при одной насосной станции. Если же по трассе магистрального трубопровода расположено несколько насосных станций, то присадку необходимо вводить после каждой из них, так как в результате прохождения через насосные агрегаты пристенный слой нефти с присадкой разрушается [43].

Таким образом, применяемые в настоящее время депрессоры и ингибиторы парафиноотложения недостаточно эффективны, отличаются сложной технологией производства, дефицитны и дороги, а для некоторых типов нефтей отсутствуют. В этой связи актуальна задача разработки новых видов депрессоров и ингибиторов парафиноотложения для высокозастывающих и высоковязких нефтей, газовых конденсатов и расширение ресурсов сырья для этой цели. Из многочисленных способов борьбы с парафиноотложением наиболее эффективным признано введение химических реагентов, предотвращающих или ингибирующих отложение парафинов при добыче нефти. В качестве таких реагентов используют поверхностно-активные вещества и депрессорные присадки. Преимущество депрессорных присадок заключается в том, что, помимо предотвращения парафиноотложения, они улучшают и низкотемпературные свойства нефти, что важно при дальнейшем ее транспортировании. Одним из способов улучшения транспортных свойств высоковязких и высокозастывающих нефтей является ввод в их состав синтетических компонентов, в качестве которых могут быть использованы низкомолекулярные олефины, длинно-цепные альфа-олефины и их сополимеры. При этом носителями депрессорных свойств выступают длинноцепные алкильные радикалы, ароматические углеводороды с длинными алкильными радикалами и гетероциклические соединения [44].

Говоря о носителях депрессорных свойств, необходимо отметить, что последние представляют собой растворы активного вещества, непосредственно обеспечивающего депрессорные свойства в углеводородном растворителе. Роль растворителя заключается в обеспечении быстрой растворимости и

равномерного распределения депрессора в нефти, также в придании присадке надлежащей товарной формы. Введение депрессорной присадки в определенных количествах, помимо регулирования процесса кристаллизации парафинов, способствует также улучшению реологических свойств нефти, таких как динамическая вязкость и напряжение сдвига. Знание этих параметров необходимо для обеспечения рационального процесса перекачки и транспортировки нефти. Эффективное использование депрессорной присадки достигается при температуре ниже уровня, при которой происходит застывание парафинистой нефти. В качестве этого уровня считается наиболее высокая температура помутнения (температура массовой кристаллизации парафинов) нефти, при которой проявляется заметное воздействие присадки. Следует отметить, что депрессатор не растворяет парафины, и не уменьшают концентрацию их, действие его направлено на изменение размеров, формы и строения частиц, находящихся в дисперсной фазе. Под действием присадки происходит модификация кристаллов и предотвращение роста матриц парафинов, которые являются основной причиной застывания нефти [45-47].

Получение депрессорных присадок для парафинистой нефти, на основе дешевого, доступного сырья и характеризующихся хорошими вязкостно-температурными свойствами, является актуальной задачей. Так как нефть лишь в редких случаях перерабатывают по месту добычи, необходимо ее транспортирование на большие расстояния по магистральным трубопроводам к месту назначения. При трубопроводном транспорте нефти возникают серьезные проблемы из-за кристаллизации парафинов и возрастания вязкости нефти: повышаются давление в трубопроводе, расход электроэнергии на насосы и их износ, уменьшается пропускная способность трубопровода. В холодных климатических регионах транспорт нефти еще более осложняется из-за парафиноотложений непосредственно на внутренних стенках трубопроводов, то есть сужается поперечное сечение нефтепровода и как следствие снижается производительность [48-49].

Критериями оценки эффективности депрессорных присадок к нефтям при решении указанных выше проблем являются снижение температуры застывания, парафиноотложений и реологических характеристик - динамической вязкости и предельного напряжения сдвига при температурах, близких к их температурам застывания [50].

Проведены исследования депрессорных свойств диметилформамидных растворов полученных привитых сополимеров (НМПЭ-ЭГИПАН), при различной концентрации депрессорной присадки (0,001–1 % масс) добавленных в дизельное топливо. Показано, что добавление в дизельное топливо привитых сополимеров (НМПЭ-ЭГИПАН) позволило получить присадки на вязкость дизельного топлива, так как при концентрации 0,001 масс % температура застывания -13°C, 0,01 масс % -18°C, 0,1 масс. % -29°C, 1 масс. % -35 соответственно. Таким образом, многофункциональные полимеры, обладающие депрессорными свойствами, на основе низкомолекулярного

полиэтилена и частичного гидролизованного полиакрилонитрила, эфирилат привитого сополимера понижают температуру застывания дизельного топлива практически до минус 35°C [51].

Однако использование данных составов депрессорных присадок при использовании их для снижения температуры застывания высокопарафинистых нефтей не приводило к ожидаемому результату. По химической природе депрессоры к нефтям и мазутам являются, как правило, полимерными соединениями. Это объясняется тем, что содержащиеся в нефтях и мазутах n-алканы настолько длинны, что для эффективного воздействия на них необходимы соединения с достаточно высокой молекулярной массой, например полимерные вещества. В настоящее время основой для получения многих депрессорных присадок является, как было показано выше, является сзвилен - сополимер этилена с винилацетатом является. Готовые депрессорные присадки представляют собой растворы (обычно 25%-ные) сополимеров, которые отличаются по своим молекулярным характеристикам в углеводородном растворителе, например, дизельном топливе или газойле каталитического крекинга [52-54].

1.6 Перспективные источники сырья для производства депрессорных присадок к парафинистой нефти

Синтетические жирные кислоты. Синтетические жирные кислоты в промышленном масштабе получают в результате реакции окисления насыщенных углеводородов (алканов). Реакцию окисления алканов до жирных кислот проводят при повышенной температуре, так как насыщенные углеводороды при нормальной температуре трудно вступают в химические реакции. Обычно сырьем для получения синтетических жирных кислот служат фракции керосиновых и масляных дистиллятов, а также твердые парафины. Так как парафины состоят в основном из предельных углеводородов, то есть алканов нормального строения, поэтому при окислении алканов получают, главным образом, насыщенные карбоновые кислоты с неразветвленной цепью. В производственных условиях окислению подвергают углеводороды, входящие в состав средней температуре плавления фракции парафина, то есть содержащие от 12 до 20 атомов углерода в молекуле. Через расплавленный парафин при 110 С в течение определенного времени продувают воздух. При этом катализатором служит перманганат калия, который влияет на направление химической реакции и улучшает состав конечных продуктов [55-60].

Жирные кислоты побочных продуктов хлопкового масла. Жирные кислоты - ценные продукты, находящие свое применение в самых различных областях промышленности [61,62]. В последнее время получили развитие эффективные методы выделения и разделения индивидуальных жирных кислот из природных сырьевых источников, а также разработаны методы синтетического получения всех главных типов природных липидов (кроме особо сложных липидных комплексов), найдены подходы к синтезу липидов со сложной

модифицированной структурой [63-70]. В исследованиях используются новейшие инструментальные методы: ЯМР - и масс-спектрометрия, ВЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография), ГЖХ-масс-спектрометрический анализ, электронный парамагнитный и ядерный магнитный резонанс [71-75]. Для выделения кислот из жиров и разделения смесей кислот применяют разнообразные методы, например кристаллизацию при низкой температуре, образование комплекса с мочевиной и с циклическими декстринами (клатратное разделение), противоточную экстракцию и хроматографию в различных формах, и другие методы [76-86].

В жирах обнаружено свыше четырехсот жирных кислот различного строения, однако большинство из них присутствует в очень незначительном количестве. Наиболее распространенные в жирах кислоты (основные кислоты жиров) содержат от 12 до 18 атомов углерода. В состав многих жиров входят в небольшом количестве низкомолекулярные кислоты (C_2-C_{10}). Кислоты с числом атомов углерода выше 24 присутствуют в восках. Наиболее распространенные жирные кислоты, содержащиеся в животных и растительных жирах, приведены в таблице 2 [87].

Таблица 2- Важнейшие жирные кислоты, выделенные из природных жиров

Название жирной кислоты	Число атомов углерода в цепи	Формула
Насыщенные (предельные) жирные кислоты		
Арахидиновая	20	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
Бегеновая	22	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$
Каприловая	8	$CH_3(CH_2)_6COOH$
Каприновая	10	$CH_3(CH_2)_8COOH$
Капроновая	6	$CH_3(CH_2)_4COOH$
Милиссиновая	30	$CH_3(CH_2)_{28}COOH$
Миристиновая	14	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Монтановая	28	$CH_3(CH_2)_{26}COOH$
Пальмитиновая	16	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Стеариновая	18	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Церотиновая	26	$CH_3(CH_2)_{24}COOH$
Ненасыщенные (непредельные) жирные кислоты		
Арахидоновая	20	$CH_3(CH_2)_3(CH_2CH=CH)_2(CH_2)_7COOH$
Линолевая	18	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
Линоленовая	18	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
Олеиновая	18	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
Леостеариновая	18	$CH_3(CH_2)_3CH=CHCH=CHCH=CH(CH_2)_7COOH$

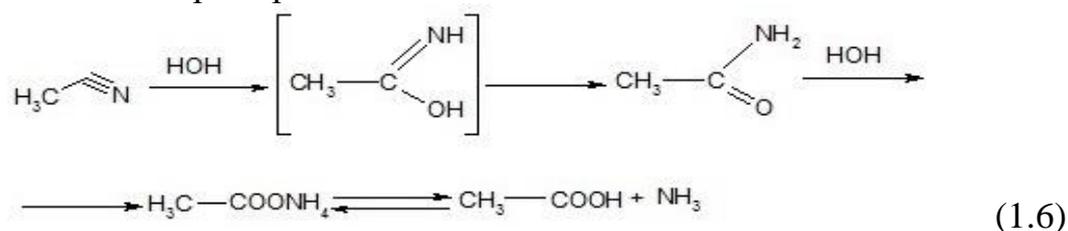
Для получения жирных кислот используют большие количества непригодных в пищу жиров и масел, часть их расщепляют или сульфатируют для использования в качестве эмульгаторов. Другая часть жирных кислот подвергается фракционированию для выработки стеарина и масел, которые используются в

производстве текстиля и смазок. Жирные кислоты отделяют также от неомыляемых веществ на активной окиси алюминия, где затем метилировали их раствором сухого хлористого водорода в безводном метаноле. Однако, как показали исследования ВНИИЖ, при выделении этим способом свободных жирных кислот из окисленных жиров трудно выделить целевой продукт от некоторых окрашенных полярных продуктов. Были предложены более перспективные решения, заключающиеся в том, что свободные жирные кислоты поглощались из раствора в петролейном эфире сильноосновным анионитом в OH^- форме. Поглощенные жирные кислоты этерифицировали без предварительной десорбции метанольным раствором сухого хлористого водорода [88-90].

Одноосновные жирные кислоты получают в результате окисления всевозможных органических веществ. В большинстве случаев при этом происходит расщепление молекулы, и получающиеся кислоты содержат в молекуле меньше атомов углерода, чем исходное окисляемое вещество [91]. Лишь при окислении производных с первичными радикалами, а также при окислении альдегидов получают кислоты с тем же числом атомов углерода в молекуле [92]. Жирные кислоты можно получать также действием двуокиси углерода на металлоорганические соединения (реакция карбонирования). Чаще всего для этой реакции применяются натрийорганические соединения (Ванклин) и смешанные магнийорганические соединения (Гриньяр) [93]. В первом случае получают натриевые соли органических кислот, во втором — смешанные магниевые соли органической и галоидоводородной кислот; при действии на последние водой и минеральной кислотой получают жирные кислоты:



Для синтеза можно использовать реакцию омыления цианистых соединений или нитрилов кислот. Например:



Жирные кислоты могут быть получены также, например, восстановлением галоидзамещенных кислот:



Жирные кислоты из растительного и животного сырья в промышленности получают гидролизом жиров, нагревая их с водой до 200-225 °С при повышенном давлении (безреактивный способ) или нагреванием при нормальном давлении в присутствии сульфокислот (катализатор Твитчела или

контакт Петрова) [94]. Для получения жирных кислот используют также соапстоки - побочный продукт, образующийся при щелочной рафинации растительных масел и содержащий водный раствор мыл (продуктов нейтрализации щелочью свободных жирных кислот), масло, соединения фосфора (фосфолипиды), красящие вещества [95-99]. Другим источником получения свободных жирных кислот могут служить фосфатиды или фосфолипиды, также являющиеся побочными продуктами производства растительных масел [100-102].

Как было показано выше, одним из источников жирных кислот являются отходы щелочной рафинации растительных масел, так называемые соапстоки, представляющие собой концентрированные водные растворы мыл и органических примесей. Существующая технология выделения жирных кислот из соапстоков заключается в разложении мыл серной кислотой, отделении кислых сульфатных вод и промывке жировой фазы от неорганических веществ. От состава соапстоков зависят особенности протекания процесса разложения, расход серной кислоты, показатели качества продукта [99,с.95-101].

Методы, используемые для выделения и удаления свободных жирных кислот должны удовлетворять следующим условиям: обуславливать максимальную избирательность взаимодействия жирных кислот с реагентами, применяемыми для нейтрализации; обеспечивать наибольшую скорость реакции; способствовать быстрому и полному разделению образующихся фаз; обеспечивать максимальное извлечение нейтрального жира из получаемых продуктов нейтрализации [103,104]. Трудность соблюдения этих условий объясняется неоднородностью состава триацилглицеридов различных масел, а также широкими пределами варьирования состава сопутствующих липидов. На практике для выделения и удаления свободных жирных кислот используют методы, сложившиеся в результате длительного опыта, которые можно объединить в две группы: физико-химические методы, основанные на химическом взаимодействии свободных жирных кислот с растворами щелочей; физико-химические методы, основанные на удалении свободных жирных кислот методом дистилляции или адсорбции [105,106].

Одним из наиболее перспективных направлений в развитии методов выделения жирных кислот является использование мембранных технологий. Процесс проводят при избыточном давлении (2-3 МПа) и умеренных температурах (30 - 50 °С) [107-109]. Однако такие методы пока не нашли широкого применения в связи со сложностью применяемого оборудования и трудоемкости регенерации используемых мембран. Одним из перспективных направлений является также разработка и проведение процесса дистилляционного удаления свободных жирных кислот. Принцип дистилляционного удаления из масла свободных жирных кислот основан на свойстве последних отгоняться с острым паром. Способ предусматривает экстракцию свободных жирных кислот смесью основных органических соединений азота с водой, которая применяется в качестве экстракционной

среды при температуре ниже точки кипения основных органических соединений азота. Наилучший эффект эта технология дает при переработке высококислотных растительных масел, животных и гидрированных жиров [110].

Получение жирных кислот из соапстоков. Хлопковые соапстоки являются ценным источником естественных жирных кислот для использования в процессах получения новых материалов специального назначения. Говоря о соапстоках надо пояснить следующие моменты при переработке масла хлопчатника. На территории Туркестанской области функционируют мини-заводы по переработке масла, целью которых является рафинированное кондиционное масло с целью последующей его коммерческой реализации. Побочный продукт щелочной рафинации масла - соапсток, представляющий собой смесь ценных с точки зрения химической технологии и нефтехимии соединений, как правило, не перерабатывается из-за отсутствия оборудования по дистилляции жирных кислот. Соапстоки, таким образом, являются отходом производства, представляются перспективным источником получения из них ценных компонентов, например, жирных кислот, содержание которых составляет более 40%, путем кислотной нейтрализации и последующей экстракции растворителями.

В настоящее время хлопковые соапстоки перерабатываются только на заводе АО «Шымкентмай», расположенное в г. Шымкент. На АО «Шымкентмай» осуществляется комплексная переработка масла хлопчатника, где соапстоки после соответствующей подготовки поступают на установку вакуумной дистилляции жирных кислот, которые поступают на цех по производству хозяйственного мыла. Остаток вакуумной дистилляции жирных кислот - гудрон, также содержит в своем составе более 45% свободных жирных кислот, направляется для коммерческой реализации.

Описание технологии получения соапстока при переработке масла хлопчатника приводится в работе [111], согласно которой профильтрованное черное хлопковое масло обрабатывается щелочью, нагревается до температуры 40-50°C при перемешивании со скоростью мешалки 10-15 оборотов в минуту. В результате этого образуется соапсток, который после 6 часов отстоя разделяется в герметичном сепараторе. После сепарации в соапсток, представляющий собой смесь солей свободных жирных кислот, фенольных соединений, а также госсипола и его производных обрабатывается серной кислотой. Подается рассчитанное количество 5%-ного раствора серной кислоты до pH=4-5. Далее после отделения на осадочной центрифуге жирные кислоты отделяются от госсипола и его производных экстракционным бензином.

Выводы из аналитического обзора:

- из проведенного анализа состояния проблемы транспортировки парафинистой нефти следует, что отложения парафинов из нефти отрицательно сказывается на функционировании трубопровода, приводит

к потере ценного продукта переработки нефти (парафинов и церезинов) и мешает нормальному процессу добычи и транспортировки нефти;

- в системе Национальной компании АО «КазТрансОйл» при эксплуатации нефтепроводов все еще используются станций подогрева нефти. При транспортировке парафинистой нефти в условиях резко континентального климата наиболее эффективным способом изменения температурных свойств является использование депрессорных присадок, то есть реагентов, за счет введения которых в значительном количестве, достигается существенное снижение температуры застывания и улучшение текучести нефти в условиях низких температур;

- основываясь на данных о том, что депрессатор не растворяет парафины, и не уменьшают концентрацию их в перекачиваемой нефти, действие его направлено на изменение размеров, формы и строения частиц, находящихся в дисперсной фазе. Необходим поиск новых активных веществ, под действием которых происходит модификация кристаллов и предотвращение роста матриц парафинов, и как следствие снижение температуры застывания нефти;

- ведущее положение среди депрессорных присадок занимают присадки на основе сополимеров этилена. Среди них наиболее универсальным оказался сополимер этилена с винилацетатом (сэвилен). С целью стабилизации молекул и придания присадке диспергирующих и других свойств, деструктат подвергают взаимодействию с различными непредельными соединениями или аминами. Такой способ модификации сополимера позволяет получать многофункциональные депрессорные присадки, в частности депрессорно-диспергирующего характера;

- так как нефть лишь в редких случаях перерабатывают по месту добычи, необходимо ее транспортирование на большие расстояния по магистральным трубопроводам к месту назначения. В связи с этим разработка технологии получения депрессорных присадок с использованием доступного сырья и характеризующихся хорошими вязкостно-температурными свойствами, является актуальной задачей. Важным является то обстоятельство, что получаемые реагенты депрессорного назначения должны быть эффективными при транспортировке нефти и отличаться сравнительно низкой себестоимостью;

- анализ данных литературы показывает, что для получения депрессорных присадок, с использованием относительно дешевого доступного сырья с хорошими вязкостно-температурными свойствами, перспективным является использование хлопковых гудронов и соапстоков, в частности, содержащихся в них высокомолекулярных длинноцепочных жирных кислот и технического госсипола.

2 ПОДБОР СЫРЬЯ, ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

2.1 Схема последовательности выполненных задач

В данном разделе определена экспериментальная база исследований, состоящая из лабораторного и технологического оборудования, объектов и программ исследования, физико-технологических, химических методик исследования, призванных оценить свойства полученных продуктов и полупродуктов. Достоверность экспериментальных данных подтверждена статистическими методами. Статистическую оценку достоверности результатов проводили по принятым методам с использованием компьютерных программ. При использовании выбранных методик исследований особое внимание обращалось на надежность получаемых результатов, что выявлялось проведением метрологических испытаний и сопоставлением результатов с известными научными данными.

На рисунке 6 приведена структурная схема выполненных задач по диссертационной работе.

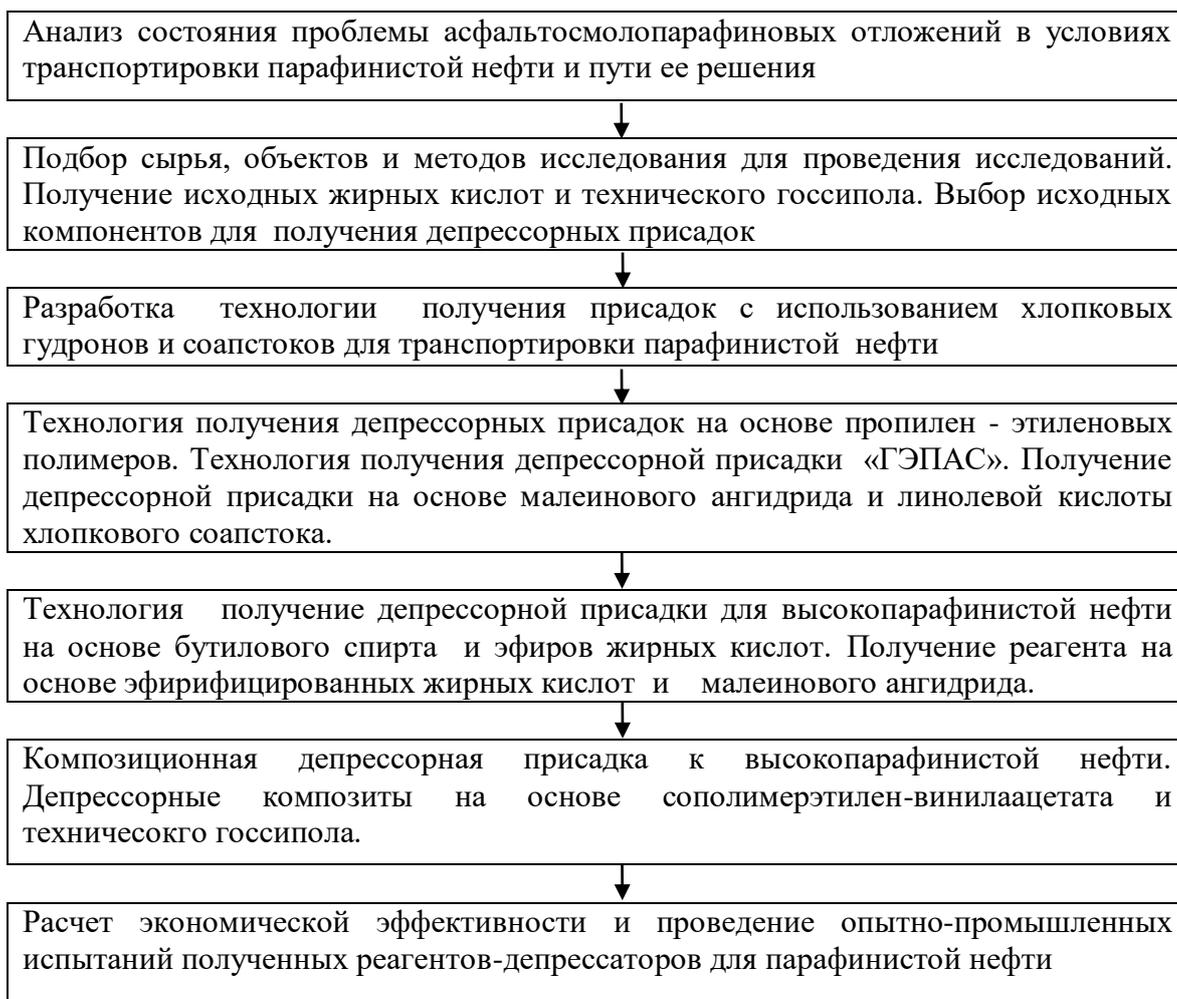


Рисунок 6 - Схема выполненных задач по диссертационной работе

Направление исследования исходило из целей и задач, для решения которых проведен анализ состояния проблемы транспортировки парафинистой нефти и пути ее решения. На основе выше приведенного были разработаны методы фракционирования гудрона дистилляции жирных кислот, а также выделения исходных веществ из соапстока, определение состава отдельных фракций и определена возможность их применения для синтеза химических реагентов-депрессаторов к парафинистой нефти.

2.2 Объекты исследования

2.2.1 Получение исходных жирных кислот и технического госсипола

В химической и нефтехимической промышленности синтетические жирные кислоты получают в результате реакции окисления насыщенных углеводородов (алканов). Реакцию окисления алканов до жирных кислот проводят при повышенной температуре, так как насыщенные углеводороды при нормальной температуре трудно вступают в химические реакции. Как правило, при этом сырьем для получения синтетических жирных кислот служат фракции керосиновых и масляных дистиллятов, а также твердые парафины. Так как парафины состоят в основном из предельных углеводородов, то есть алканов нормального строения, следовательно, при окислении алканов нормального строения получают, главным образом, насыщенные карбоновые кислоты с неразветвленной цепью. В промышленности окислению подвергают углеводороды, входящие в состав средней по температуре плавления фракции парафина, то есть содержащие от 12 до 20 атомов углерода в молекуле. Через расплавленный парафин при 110°С в течение определенного времени продувают воздух. При этом катализатором служит перманганат калия, который влияет на направление протекания химической реакции и улучшает состав целевых продуктов [112].

Традиционно свободные жирные кислоты получают из продуктов щелочной рафинации растительных масел – соапстоков. Существующие технологии получения свободных жирных кислот из соапстоков, в сущности, мало отличаются друг от друга. Во всех случаях соапстоки предварительно расщепляют путем гидролиза при температуре 160-180°С, затем разлагают полученную эмульсионную массу 5%-ным раствором серной кислоты до pH 2-3 сульфатной воды (сульфата натрия) при температуре 80-90°С. Полученную массу отстаивают и разделяют на два слоя. Верхний слой - жирные кислоты, которые после соответствующей обработки поступают на вакуумную дистилляцию и далее направляются на производство хозяйственного мыла. Сульфатная вода поступает на регенерацию и возвращается в производственный цикл [113].

В производствах хлопкового масла и жирных кислот в зависимости от технологической схемы и способов выделения основных продуктов образуется множество вторичных продуктов и отходов. Рафинация представляет собой

процесс очистки жиров и масел от сопутствующих им примесей. Обработка жиров растворами - щелочи (химическая рафинация) - один из наиболее распространенных методов. В результате рафинации образуются нерастворимые в нейтральном жире соли, мыла, водные растворы которых вследствие большей плотности легко отделяются от жира. Такую мыльную массу называют соапстоком. Хлопковый соапсток (побочный продукт производства хлопкового масла) имеет следующие показатели: цвет от темно-коричневого до темно-желтого с сероватым оттенком, консистенция при 20°C от жидкой до мазеобразной; массовая доля общего жира в масле соапстока не менее 35%, массовая доля общих жирных кислот и нежирных веществ в массе соапстока не менее 30 %. Часть вырабатываемого соапстока осветляется путем разложения жиров с последующей дистилляцией полученных сырых жирных кислот [114].

В предлагаемой нами технологии, стояла задача максимального извлечения из соапстока длинноцепочных жирных кислот с тем, чтобы их использовать для процессов этерификации с высокомолекулярными спиртами с целью получения производных, обладающих депрессорными свойствами по отношению к парафинистой нефти.

Экстракция жирных кислот из сырья. В данной работе стояла задача выделения высокомолекулярных жирных кислот из хлопкового гудрона и соапстока. Необходимо отметить, что в процессе проведения экспериментальных исследований было установлено, что получение исходных жирных кислот из соапстоков является экономически более целесообразным, так как в этом случае не требуется дополнительная стадия по омылению и нейтрализации соапстока. Однако, ввиду того, что гудрон дистилляции содержит более 40% свободных жирных кислот в своем составе, которые не находят пока применения, он также представляет практически интерес как источник сырья.

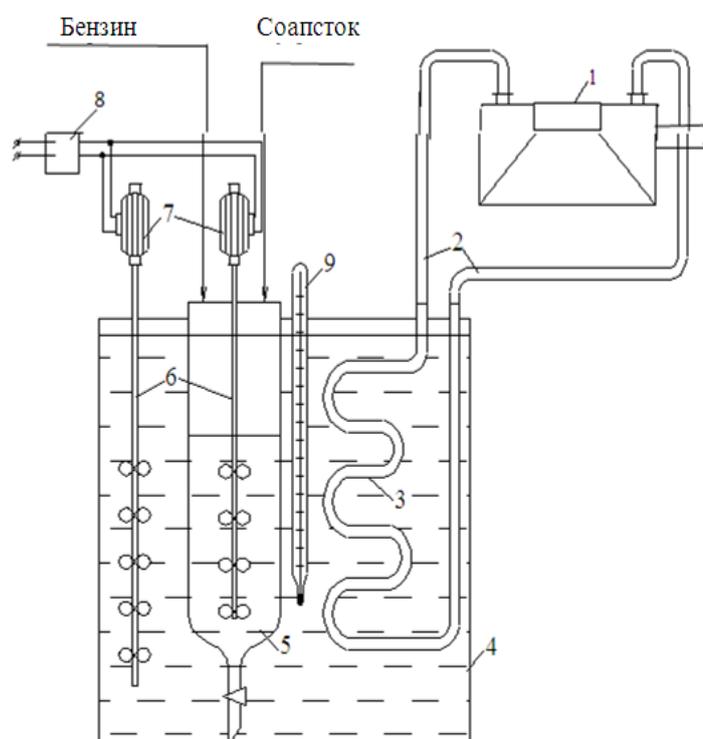
В процессе исследований было использовано несколько схем и методик экстракции [93,с.140-162]. Ниже приведены основные схемы установок, использованных для экстракции ЖК, некоторые варианты методик описаны далее по тексту.

Одноступенчатая однократная экстракция — простейший метод, заключающийся в том, что исходный раствор и экстрагент перемешиваются в смесителе, после чего разделяются на два слоя — экстракт и рафинат. Разделение обычно происходит в сепараторе-отстойнике. Степень извлечения повышается путем увеличения количества экстрагента. Аппараты периодического действия применяются главным образом для небольших количеств и в лабораторной практике. В работе для проведения экстракции использовалась лабораторная установка периодического действия, схема которой представлена на рисунке 7. Для оценки эффективности процесса экстракции определяли степень извлечения ЖК, которая выражается формулой (2.1):

$$\alpha = \frac{A_c - A_p}{A_c} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

где α – степень извлечения ЖК в процессе экстракции; A_c – концентрация ЖК в исходном сырье, % (масс.); A_p – концентрация ЖК в рафинате, % (масс.).

В процессе предварительных поисковых работ экстракция осуществлялась экстрагентом в смесителе, роль которого выполняла делительная воронка, где экстракцию ЖК из влажной смеси компонентов соапстока проводили при интенсивном перемешивании с органическим растворителем - экстракционным бензином, затем смесь отстаивали и верхний слой – раствор ЖК в экстрагенте использовали для выделения ЖК методом отгонки растворителя. Лабораторная многоступенчатая экстракция проводилась в системе циклов однократных экстракций, имитирующей работу экстракционной колонны (рисунок 7).



1 - термостат, 2 - система шлангов, 3 - стеклянный змеевик, 4 - рабочая емкость, 5 - делительная воронка, 6 - лопастные мешалки, 7 - электродвигатели, 8 - лабораторный трансформатор, 9 - эталонный термометр.

Рисунок 7 – Схема лабораторной установки для экстракции жирных кислот

Таким образом, при выделении свободных жирных кислот из соапстока, а также из омыленной и нейтрализованной фракции гудрона в работе применялась одноступенчатая однократная экстракция.

Для выбора экстрагента для экстракции жирных кислот из сырья сравнивали их технико-экономические и целевые характеристики. На практике для экстракции целевых веществ в системе «жидкость-жидкость», например,

масляных рафинатов широко используются экстракционные бензины, получаемые при переработке нефти. Экстракционные бензины представляют собой смеси нормальных парафинов и изопарафинов ряда C_nH_{2n+2} , циклопарафинов C_nH_{2n} , а также сравнительно некоторого количества ароматических углеводородов, незначительного содержания непредельных углеводородов. В настоящее время в качестве растворителей используют специальный экстракционный бензин, являющийся смесью алифатических углеводородов (продуктами крекинга нефти). В соответствии с ТУ 101303-72 выпускаются экстракционные бензины марок А и Б, которые несколько отличаются друг от друга. Бензин марки А имеет плотность 685 кг/м^3 , температуру начала перегонки 63°C и перегонки не менее 98% при температуре 75°C . Бензин марки Б имеет плотность 715 кг/м^3 , температуру начала перегонки не менее 70°C и перегонки 98% при температуре не менее 85°C . Основные преимущества бензинов заключаются в следующем: значительная доля низкокипящих предельных углеводородов, небольшое содержание ароматических углеводородов, хорошая растворимость жиров, доступность, не подвергают коррозии аппаратуру, нацело отгоняется из масла, практически не растворимы в воде. Недостатками бензинов являются неоднородность химического состава (зависит от месторождения нефти), широкий интервал температур кипения, высокий верхний предел выкипания, поэтому возможна частичная денатурация белковых примесей, изменение кислотного числа и цветности масла. Необходимо учитывать и тот факт, что при многократном использовании в процессах экстракции, фракционный состав бензинов изменяется, так как теряются тяжелые фракции с рафинатом, легкая воспламеняемость и образование с воздухом взрывчатых смесей (температура воспламенения $260...270^\circ\text{C}$). Поэтому необходимо ограничивать температуру теплоносителя, пары бензина тяжелее воздуха в 2,7 раза, скапливаются в низинах и в связи с этим необходима постоянная вентиляция помещения [115].

При подборе растворителя - экстрагента учитывались важные требования, предъявляемые к экстрагентам, применяемым в системах «жидкость-жидкость»: максимальная избирательность; высокая экстракционная емкость по целевому компоненту; низкая растворимость в рафинате. Одним из качеств растворителя, который использовался в качестве экстрагента - это регенерация с целью повторного его использования. Экстрагент должен быть доступным и иметь сравнительно невысокую стоимость.

В результате анализа данных по использованию растворителей было установлено, что всем выше перечисленным требованиям отвечают бензины экстракционные марок А и Б.

Было исследовано влияние природы экстрагента на полноту выделения жирных кислот из соапстока. В таблице 3 приведены полученные экспериментальным путем данные по извлечению свободных жирных кислот из нейтрализованного до $\text{pH} = 4-5$ серной кислотой соапстока экстракцией

бензинами, нефрасом, бензолом и гексаном. Экстракцию свободных ЖК при различном количестве ступеней экстракции осуществляли до установления равновесия при следующих режимах: температура экстракции – 60°C; соотношение «соапсток – экстрагент» - 1:8, что обеспечивало минимальный избыток содержания экстрагента по сравнению с содержанием свободных жирных кислот. Экстракцию проводили при следующих условиях: соотношение соапсток:экстрагент – 1:8, температура среды - 60°C, время протекания процесса на каждой ступени – 300 секунд.

Таблица 3 – Экстракция свободных жирных кислот из соапстока различными растворителями

Растворитель	Выход жирных кислот (%) от содержания их в соапстоке			
	Число ступеней экстракции			
	1	2	3	4
Бензин марки «А»	40	58	74	90
Бензин марки «Б»	42	66	76	92
Нефрас СЗ-70/95	34	44	66	82
Н-гексан	36	34	64	92
Бензол	40	48	66	90

Полученные результаты свидетельствуют о том, что одноступенчатая жидкостная экстракция в созданных гидродинамических условиях не обеспечивает эффективное выделение жирных кислот из сырья, что вызвано сложным составом смеси соапстока, из-за условий рафинации масла при определенной температуре и концентрации щелочи.

С целью определения степени и скорости экстракции свободных ЖК при установленных гидродинамических режимах исследовали кинетические характеристики процесса экстракции. Экспериментально нами было установлено, что время экстракции свободных жирных кислот при выбранных гидродинамических режимах составляет 300 с, при этом обеспечивается степень экстракции в бензинах обеих марок отличается незначительно и составляет на последней ступени 90-92%. При этом температура процесса значительно ускоряет экстракцию: повышение температуры от 20 до 60 °С снижает время процесса практически в два раза, при этом также возрастает значение коэффициента разделения β . Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно, хотя температура воспламенения бензина достаточно высокая и составляет 500°C, необходимо все же поэтому ограничивать температуру системы, так как высокая испаряемость растворителя неблагоприятно отражается на условиях работающего персонала.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлен режим для экстракции свободных жирных кислот из исходной смеси системы

бензином: объемное соотношение «смесь:бензин» - 1:8, температура – 60°C, интенсивность перемешивания смеси в экстракторе – $Re_M=4000$, время экстракции – 300 с для каждой ступени, однако число ступеней экстракций для достижения указанных выходов ЖК (более) должно не ниже 4 и при этом в состав целевых жирных кислот перейдет до 9% примесей. Поэтому были предприняты попытки интенсификации процесса экстракции путем увеличения движущей силы процесса и уменьшения сопротивления его протеканию.

Необходимо отметить, что госсипол и его производные практически не растворяется в бензине и поэтому эти продукты выделялись нами из рафината путем обезжиривания смеси экстракционного бензина.

При получении состава депрессорного действия для высокопарафинистой нефти в качестве исходных соединений были выбраны дистиллированные жирные кислоты хлопкового соапстока. Дистиллированные жирные кислоты из гудрона вакуумной дистилляции получают по технологии, описанной в работе [116].

При получении состава депрессорного действия для высокопарафинистой нефти в качестве исходных соединений были выбраны жирные кислоты хлопкового гудрона и соапстока. Исходные жирные кислоты (ЖК) из соапстока получали по методу [111,с.60-62] куда входят ЖК с содержанием их в смеси от 70 до 75 % (преимущественно C_{16} — C_{18}) со средней молекулярной массой 276. Смесь жирных кислот с кислотным числом 200...210мг КОН включает лауриновую, миристиновую, пальмитиновую, стеариновую, олеиновую и линолевою. Этот же состав жирных кислот был ранее использован с целью их оксиэтилирования авторами работы [117].

2.2.2 Выбор исходных компонентов для получения депрессорных присадок

Малеиновый ангидрид - цис-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты; 2,5-фурандион, молярная масса 98,06. В данной работе использовался малеиновый ангидрид с массовой долей основного вещества 99,9% (фирма «ZAK»).

Госсипол технический получали из хлопкового соапстока – отхода производства при рафинации хлопкового масла, путем сернокислотной нейтрализации, по технологии, приведенной в работе [111,с.62-64].

Госсипол - $C_{30}H_{30}O_8$ (2,2'-ди-3-метил-5-изопропил-1,6,7-триокси-8-нафталдегид). Наличие альдегидных групп и фенольных гидроксильных групп в молекуле госсипола обуславливает его весьма высокую реакционную способность, что делает возможным получение многочисленных производных на его основе и предполагает значительное расширение возможностей его использования, так как из-за химической природы госсипола он не способен мигрировать, улетучиваться и экстрагироваться растворителем из композиционных материалов. В данных исследованиях был использован технический госсипол с содержанием основного вещества 82,5% [118].

Дизельное топливо «З – зимнее» применяется при температурах от -40°C до 0°C (ГОСТ 305-82), что позволяет улучшить низкотемпературные свойства ДП .

Сивушное масло (ГОСТ 17071-91) - побочный продукт ректификации этилового спирта, смесь спиртов (амиловых, изобутилового, н-пропилового и этилового), воды и в незначительных количествах других органических соединений.

При разработке депрессорной присадки в качестве основного компонента был выбран низкомолекулярный статистический сополимер этиленпропилен (ЭП). Выбор ЭП был обусловлен следующими причинами: во-первых, ЭП - дешевый продукт, образующийся при промышленном производстве этилен-пропиленового каучука, не имеющий постоянного потребителя. Во-вторых, исходя из литературных данных, от него можно было ожидать проявления депрессорных свойств даже без дополнительных компонентов в составе присадки. В-третьих, принимая во внимание низкую молекулярную массу (2000-5000) выбранного сополимера, можно было предполагать, что он будет хорошо совместим с пакетами присадок, обычно используемых для нефтей, и хорошо растворяться в нефтепродуктах, образуя устойчивую систему [119].

Моноэтаноламин. Моноэтаноламин $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$ - аминспирт, является первичным амином и первичным спиртом. Вязкая жидкость желтоватого цвета, обладающая слабым аммиачным запахом, гигроскопична и хорошо смешивается с водой. Температура замерзания технического моноэтаноламина (содержание основного вещества 70%) составляет минус 30°C . При взаимодействии со сложными эфирами и карбоновыми кислотами или их ангидридами моноэтаноламин превращается в соответствующие N-(2-гидрооксиэтил) амиды кислот [120].

Толуол (метилбензол). Бесцветная жидкость с температурой кипения $110,6^\circ\text{C}$ и характерным сладковатым запахом, относится к аренам [120, с.583].

Бутанол. Бесцветная вязковатая жидкость с характерным запахом сивушного масла. Смешивается с органическими растворителями. В отличие от метанола, этанола и пропанола только умеренно растворяется в воде — 7,6 г на 100 г. Химическая формула $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Молярная масса- 74,12 г/моль, плотность - $0,81 \text{ г/см}^3$, динамическая вязкость- $33,79 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ [120,с.167].

Сэвилен. Сэвилен - это сополимер этилена с винилацетатом. Оптимальное соотношение двух марок сэвилена в составе депрессорной присадки составляет сэвилен 12206-007:сэвилен 12306-020 – 2:1, который обозначили как СЭВА - 2:1[120,с.96].

Полиэтиленполиамин. Является смесью соединений общей формулы $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{H}$, где $n=1\text{-}5$. Темноокрашенная жидкость плотностью 950 - 1050 кг/м^3 , вязкостью до $0,9 \text{ Па}\cdot\text{с}$, содержание N_2 равно 30-36%. Полиэтиленполиамин применяют в качестве отвердителя эпоксидных смол[120,с.470].

2.3 Методы исследования

Направление исследования исходило из целей и задач, для решения которых проведен анализ состояния проблемы парафиноотложений при подготовке нефти к транспортировке и переработке. На основе выше приведенного были разработаны методы фракционирования исходных свободных жирных кислот, выделенных из гудрона и соапстока, а также обоснована возможность их применения для получения химических реагентов-депрессаторов к парафинистой нефти.

В лабораторных условиях этерификацию жирных кислот алифатическими спиртами проводили в реакторе высокого давления РВД-2-150 при температуре 180-200°C и давлении 0,4-1 МПа.

При разработке композиции, состав реагента депрессорного действия готовился в реакторе, где использовались толуол, эфиры жирных кислот, а также моноэтаноламин и стабилизатор - технический госсипол. Использовались жирные кислоты, содержащиеся в значительном количестве в составе соапстоков и гудронов дистилляции, обладающие длинными цепями атомов углерода с карбоксильной группой и углеводородным радикалом, которые проявляют ярко выраженную хемосорбционную способность, благодаря этому они представляют практическую ценность для получения поверхностно-активных веществ различного назначения [121-123].

Определение содержания жирных кислот. Навеску пробы расплава около 1 г, помещали в коническую колбу, добавляли 20 см³ толуола, перемешивали до полного растворения при нагревании до 60°C. Затем в колбу добавляли 20 см³ дистиллированной воды, закрывали и встряхивали на механических качелях в течение 1 часа. По окончании массу отстаивали, разделяли водный и органический слои. После отделения водного слоя в толуольной фракции титрованием 0,1 нормальным спиртовым раствором гидроксида калия с индикатором фенолфталеином определяли содержание карбоксильных групп непрореагировавших жирных кислот.

В экспериментальной части идентификация полученных продуктов реакции производилась с помощью ИК - спектроскопии на приборе ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 в интервале волновых чисел 4000-500 см⁻¹, с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы Pike Technologies. Синтезированный продукт помещали между стеклами кюветы в виде тонкого слоя (~0,035÷0,038 мм) и снимали спектры в указанном диапазоне. ИК – спектроскопию исходных и конечных продуктов реакции проводили по методике, описанной в работе [124].

Определение температуры текучести и застывания нефти проводили с использованием аппарата ЛЗН – 75М в соответствии с ГОСТ- 20287-91[125].

По способности присадки снижать межфазное натяжение на границе раздела полярной (вода) и неполярной (толуол, керосин) фаз оценивается моющая депрессорная эффективность присадки. Определения проводились на

приборе измерения межфазного натяжения – тензиометре SVT 20N по методу вращающейся капли[126].

Кинематическую вязкость определяли с использованием капиллярного вискозиметра Пинкевича [127]

На рисунке 8 приведены значения зависимости вязкости нефти от температуры при различном давлении, из которых видно, что зависимость вязкости от температуры имеет экспоненциальный характер. В целом вязкость нефти отделенной от газа (сепарированной) с повышением температуры уменьшается, а с повышением давления увеличивается.

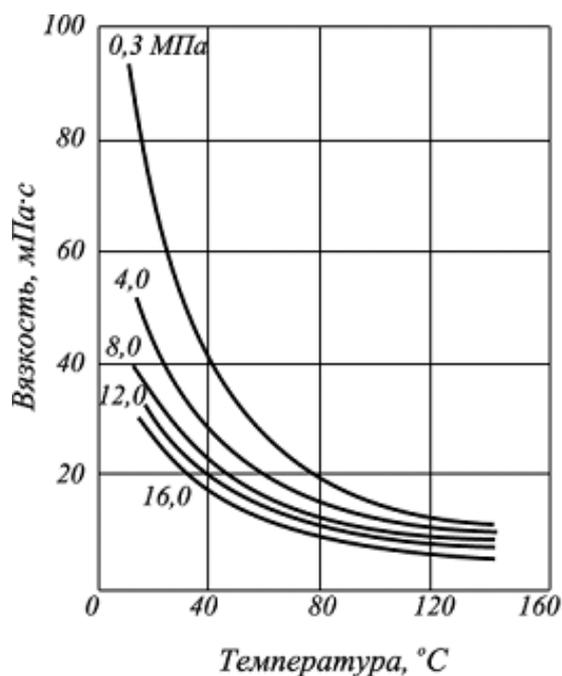


Рисунок 8 - Зависимость динамической вязкости нефти от температуры

В случае с транспортировкой высоковязкой нефти, необходимо отметить, что чем больше в нефти содержится асфальто-смолистых веществ, парафина, чем длиннее углеводородная цепь, тем больше ее вязкость [1,с.255, 128].

Определение плотности нефти. Плотность сырой нефти была определена пикнометрическим методом, по методике, приведенной работе[129].

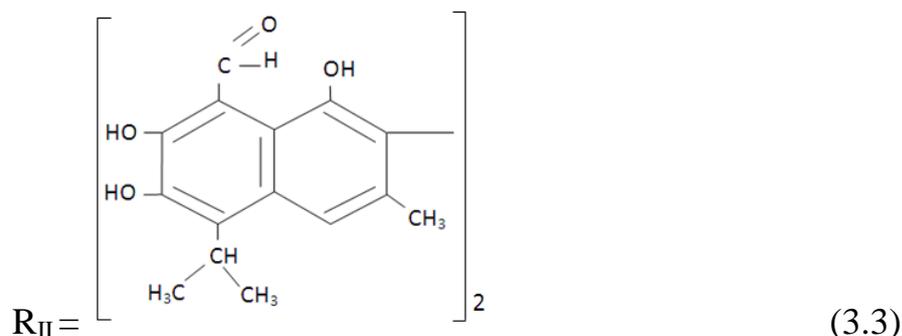
Определение содержания парафинов в нефти. Содержание парафинов в нефти и нефтепродуктах определяли по методике, приведенной в ГОСТ-11851-85. «Нефть. Методы определения парафина». Методы измерения концентрации парафинов в нефти по ГОСТ 11851–85 предусматривают предварительное удаление смолисто-асфальтеновых веществ из нефти: осаждение асфальтенов гептаном и адсорбция смол силикагелем (метод А) или вакуумная перегонка нефти с отбором фракций 250-500°С (метод Б). Далее по методу А парафины выделяют из обессмоленной нефти смесью ацетона и толуола при -20 °С; по методу Б парафины выделяют из фракций 250–500 °С смесью спирта и эфира при температуре –20 °С. Выделившиеся парафины взвешивают и рассчитывают

массовую концентрацию парафинов в нефти. В данном случае более удобным и достоверным оказался метод «Холодного стержня». Холодный стержень представляет собой полый цилиндр длиной 90 мм и диаметром 36 мм из нержавеющей стали с герметично навинчивающейся крышкой, в которую вварены патрубки для входа и выхода охлаждающей жидкости. Через патрубки холодный стержень подключен к циркуляционному термостату. Образец исследуемой нефти нагревают до температуры, при которой все кристаллы парафинов растворяются (50–55°C), в общем случае на 5–10°C выше ожидаемой ТНКП и наливают в ячейку – стеклянный сосуд емкостью ~200 мл. На дно ячейки опускают ротор магнитной мешалки и помещают ячейку в термостат, установленный на магнитной мешалке. Температуру нефти в ячейке поддерживают на 5–10°C выше ожидаемой ТНКП. Нефть в ячейке постоянно перемешивают магнитной мешалкой. С помощью циркуляционного термостата температуру холодного стержня устанавливают равной ожидаемой температуре начала кристаллизации парафина и погружают стержень в ячейку с нефтью на 3 часа. По истечении указанного времени холодный стержень извлекают из нефти и осматривают. Если температура холодного стержня была ниже или равна ТНКП, то на нижней части холодного стержня отложатся парафины[12].

Введение депрессорной присадки в нефть проводили следующим образом. Пробу образца нефти нагревали до 60°C и вводили в нее рассчитанное количество депрессорной присадки. Установленная оптимальная концентрация присадки в нефти составляла 0,2 %. Смесь перемешивали с помощью электромеханической мешалки при заданной температуре в течение 30 минут. Затем образец с нефтью медленно охлаждали до 20°C и осуществляли дальнейшие измерения.

Исследование изменения морфологии образующихся кристаллов парафинов на вышеприведенном составе нефтей в присутствии полученных депрессорных присадок проводилось на микроскопе «Digital Microscjpe» - 1600, 5x Digital ZoomUSB 2.0.

Таким образом, исходя из схемы выполнения стоящих, задач при выполнении диссертационной работы была определена экспериментальная база исследований, включающая лабораторные установки для выполнения экспериментальных исследований, физико-технологических, химических методик по выполнению экспериментов и определению качественного и количественного состава исходных и конечных продуктов, а также эффективности действия полученных реагентов на парафинистую нефть. Достоверность экспериментальных данных была подтверждена статистическими методами. При использовании выбранных методик исследований особое внимание обращалось на надежность получаемых результатов, что выявлялось проведением метрологических испытаний и сопоставлением результатов с известными научными данными.



С целью повышения поверхностно-активных свойств присадки нами было исследовано влияние добавки технического госсипола на процесс двухстадийного синтеза алкенилсукцинимидов. При этом ввиду сложности молекулы госсипола, а также сопутствующих примесей, не стояла задача полной идентификации конечного продукта. В данном случае было показано, что добавление госсипола на первой стадии синтеза позволяет не только сократить время синтеза и обеспечить снижение межфазного натяжения при испытаниях полученного реагента по сравнению с системой: чистый керосин/вода. Наши предварительные исследования показали, что существование госсипола в виде трех таутомерных форм — нафтил-альдегидной, или основной, нафталон-карбинольной и нафталин-лактольной — предполагает образование не менее 4 внутримолекулярных циклов: двух пятичленных $\text{OH} \dots \text{OH}$ (1,1') и двух шестичленных $\text{OH} \dots \text{O} = \text{C}$ (2,2'). Вследствие этого химическое строение госсипола предопределяет его широкий спектр действия [133]. Оказалось, что использование технического госсипола на второй стадии синтеза не влияет на процесс, а его применение на первой стадии при мольных соотношениях: малеиновый ангидрид: полизобутилен:технический госсипол - 1,4:1,5:0,01 моль позволило не только сократить время синтеза с 10 до 7,2 часа (т.е. в 1,4 раза), но и обеспечить снижение межфазного натяжения при испытаниях полученного реагента по сравнению с системой: чистый керосин/вода в 18,7 раза, что превышает показатели лучшего реагента, полученного без госсипола, в 1,5 раза. После их установления и оптимизации можно ожидать дальнейшее возрастание положительных эффектов от применения технического госсипола. На рисунке 9 показан эффект применения технического госсипола при сравнительной характеристике эффективности действия алкенилсукцинимидов: эффект снижения поверхностного натяжения по сравнению с системой: чистый керосин/вода.

Необходимо отметить, что при определении эффекта снижения поверхностного натяжения по сравнению с системой: чистый керосин/вода от применения технического госсипола при сравнительной характеристике эффективности действия алкенилсукцинимидов, учитывалось лишь мольное соотношение госсипола без учета сопутствующих примесей в составе технического продукта.

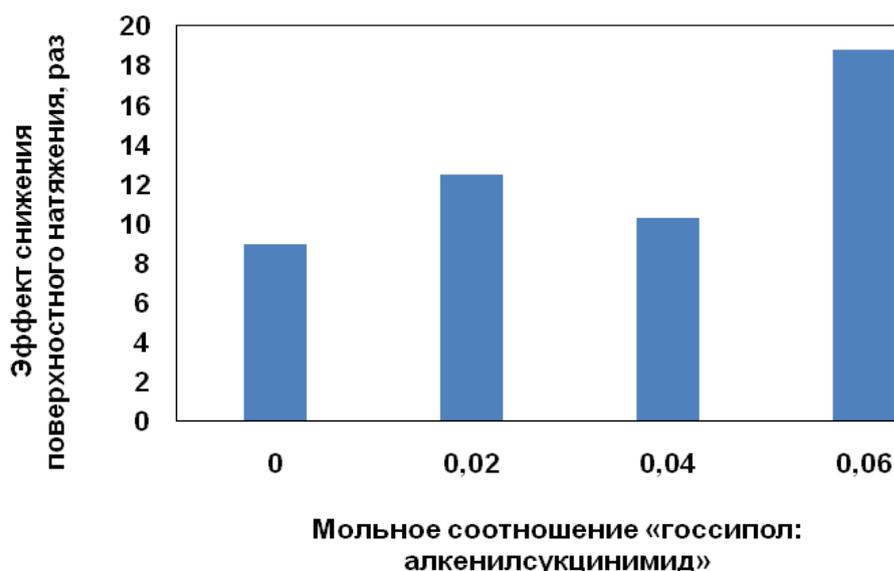


Рисунок 9 – Сравнительная характеристика эффективности действия алкенилсукцинимида

Таким образом, алкенилсукцинимид нами был получен для дальнейшего его использования в качестве исходного соединения при получении депрессорной присадки на основе гудрона, этилен-пропиленового сополимера и алкенилсукцинимида.

3.1.2 Технология получения депрессорной присадки «ГЭПАС»

Как было сказано выше, при разработке технологии получения депрессорной присадки на основе гудрона, этиленпропиленового сополимера, алкенилсукцинимида (ГЭПАС) в качестве основного компонента был выбран низкомолекулярный статистический этилен-пропиленовый сополимер (ЭП), который является достаточно дешевым продуктом, образующийся при промышленном производстве этилен-пропиленового каучука.

В настоящей работе была разработана технология получения депрессорной присадки на основе этилен-пропиленового сополимера, в состав которой входят алкенилсукцинимиды, углеводородный растворитель и исходный гудрон дистилляции жирных кислот. Алкенилсукцинимиды были получены в виде комплекса на основе малеинового ангидрида, полиизобутилена и технического госсипол (3.1.1)

Алкенилсукцинимиды углеводородный растворитель и исходный гудрон дистилляции жирных кислот придают присадке высокие поверхностно-активные свойства, обеспечивают ей термодинамическую устойчивость и стабильность, благодаря слабым межмолекулярным взаимодействиям и проявлению синергетического эффекта в нефти и нефтепродуктах[134].

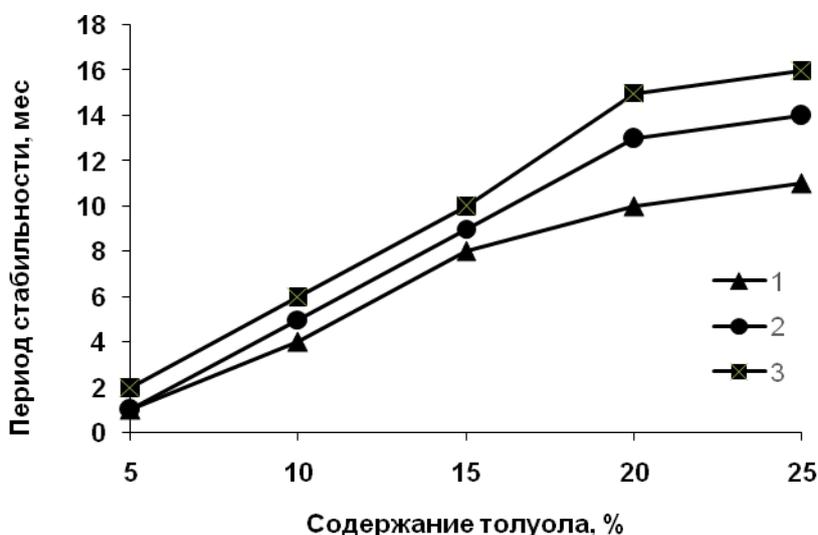
Был подобран состав композиционной депрессорной присадки ГЭПАС следующего состава, масс. %:

- ЭП - 50 - 80;

- алкенилсукцинимиды - 5-7;
- хлопковый гудрон – 10-12;
- растворитель толуол – остальное.

С целью выявления оптимальных условий получения композиции были проведены исследования зависимости стабильности присадки, ГЭПАС которую оценивали визуально по способности к расслаиванию в процессе хранения в течение одного года при 0°С, от условий ее получения (температуры, времени и соотношения компонентов). В ходе исследований было обнаружено, что для улучшения совместимости ЭП с нефтью и повышения стабильности нефтяной системы для ГЭПАС при температуре 0°С в качестве растворителя следует использовать толуол в количестве 15 - 20% мас. (рисунок 10), причем введение в состав композиции алкенилсукцинимидов (кривая 2) и гудрона (кривая 3) способствует повышению стабильности нефтяной композиции при прочих равных условиях.

Введение в нефтяную систему растворителя – толуола, повышает растворимость присадки в исследуемой нефти и вследствие этого стабильность системы возрастает. Для получения не расслаивающейся в течение 12 месяцев нефтяной композиции с присадкой ГЭПАС в нее необходимо ввести минимум 20% толуола. При введении в состав композиции алкенилсукцинимидов и гудрона, как было сказано выше, расслаивания не наблюдается в течение 14 и 16 месяцев соответственно.

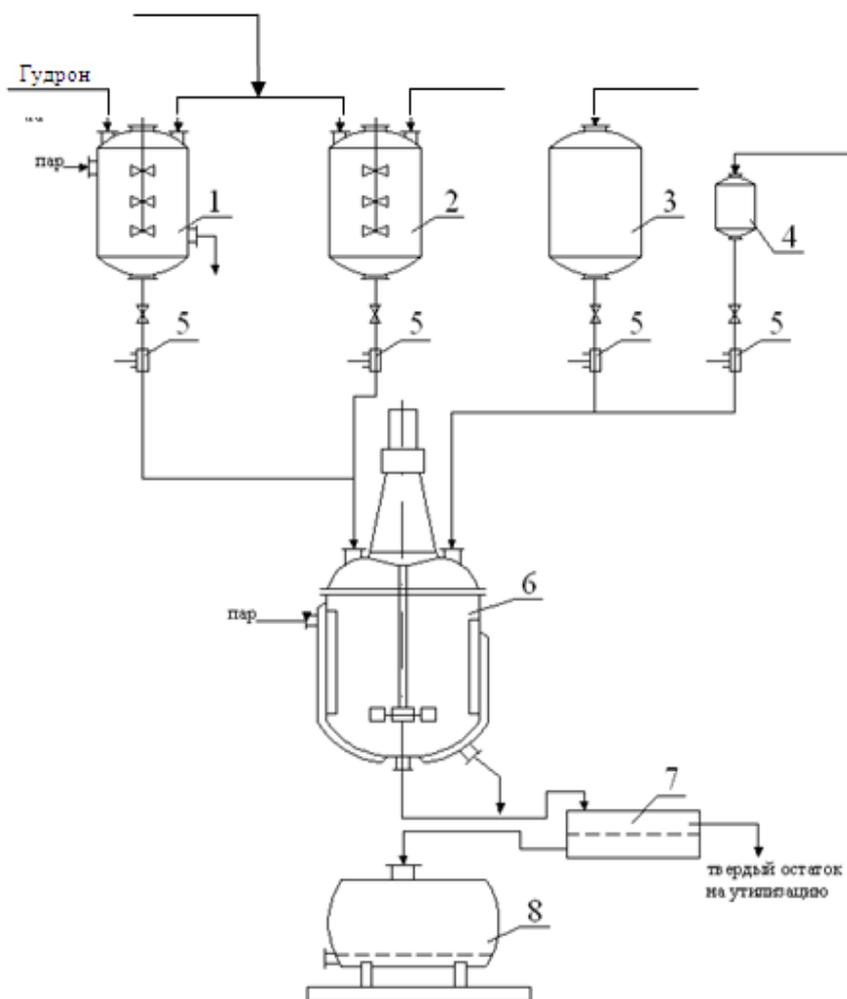


Состав присадки, %: 1 – ЭП – 75-90 + толуол; 2 - ЭП - 60 - 80% , алкенилсукцинимид - 7 + толуол; 3- ЭП - 55 - 70% , алкенилсукцинимид - 7, гудрон – 10 + толуол.

Рисунок 10 - Стабильности нефтяной композиции в присутствии присадки ГЭПАС

В лабораторных условиях готовую присадку получали при постоянном перемешивании компонентов при температуре 50 - 55°С в течение 0,5 - 1,0

часа. Однако при масштабировании процесса технологию пришлось изменить в связи с технологическими осложнениями при растворении отдельных компонентов. На рисунке 11 приведена технологическая схема получения депрессорной присадки «ГЭПАС», полученной на основе гудрона, этилен-пропиленового сополимера, алкенилсукцинимида и госсипола технического.



1 - реактор для подготовки гудрона; 2- реактор для подготовки этиленпропиленового сополимера (ЭП); 3- емкость для алкенилсукцинимида (АСИ); 4- стабилизирующая добавка (ТГ); 5-дозатор; 6- основной реактор-смеситель; 7 – фильтр; 8- сборник готовой продукции

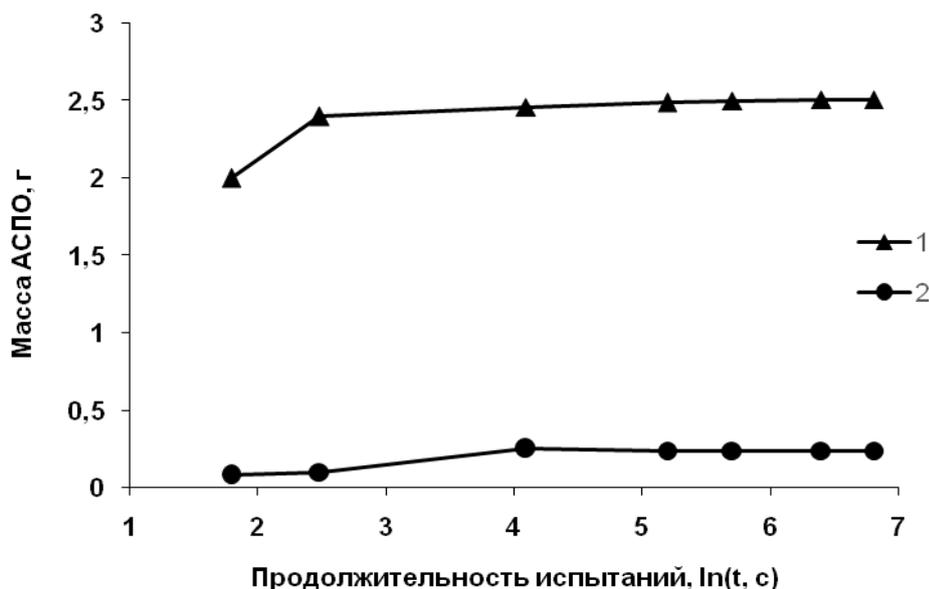
Рисунок 11 - Технологическая схема производства депрессорной присадки «ГЭПАС»

При разработке технологической схемы производства депрессорной присадки «ГЭПАС» на основе хлопкового гудрона была предпринята попытка путем оптимизации найти наилучший (по принятому критерию) вариант решения выбора состава. Выбор критерия оптимизации является одним из первых и ответственных этапов работ по выбору оптимальных решений. Несомненно, в качестве критерия оптимизации было выбрано качество

готового продукта, а именно – показатель депрессии. Задача технологии производства композиционной присадки принципиально проста - соединить все ингредиенты будущего композита в единый состав. Однако для ее реализации требуется не только набор достаточно сложного технологического оборудования, но и соблюдение определенной последовательности операций смешения. Как показали результаты лабораторных экспериментов, последовательность смешения компонентов оказывает значительное влияние на показатель депрессии готового препарата, при нарушении технологии смешения показатель депрессии композиционной присадки снижается в 1,5-1,8 раза в зависимости от условий приготовления реагента. Первой операцией, необходимой для получения качественного продукта, является предварительная подготовка гудрона и ЭП, которая заключается в их разбавлении толуолом. Этот процесс осуществляется в реакторах-смесителях 1 и 2, причем в реактор 1 подается пар для поддержания температуры реакционной смеси в пределах 50 - 60°C. После разбавления гудрон и ЭП поступают в основной реактор-смеситель 6, куда из мерников 3 и 4 подают алкенилсукцинимид (АС) и стабилизирующую добавку (ТГ). Перемешивание ведут в течение 15 минут при температуре 50-60 °С, для чего в рубашку реактора подают пар. Реакционная смесь сливается через нижний штуцер реактора и поступает на фильтр 7, откуда отфильтрованная товарная форма депрессорной присадки поступает в сборник готовой продукции 8. Нерастворенные примеси, количество которых не превышает 0,1% от массы загружаемого сырья, идут на утилизацию.

Исследование динамики накопления АСПО в сырой нефти осуществляли методом «холодного стержня» при различной продолжительности эксперимента. Температура нефти составляла 45°C, холодного стержня - 0°C. Указанный градиент температуры между нефтью и холодной стенкой создает достаточно жесткие условия испытания, что, в свою очередь, позволяет более четко проследить за протекающими процессами. На рисунке 12 показана динамика накопления АСПО из парафинистой нефти месторождения Акшабулак без добавления присадки ГЭПАС (кривая 1) и в присутствии присадки (кривая 2). Из рисунка 12 видно, что в уже первые секунды эксперимента (через 15-30 сек.) формируется 70 -80% от массы всех отложений.

Полученные на основе рисунка 12 данные свидетельствуют о высокой скорости процессов, протекающих на холодной стенке стержня уже в начальный момент. Затем, после первой минуты эксперимента, скорость накопления отложений заметно снижается, и процесс несколько стабилизируется. Это может быть связано с тем, что, во-первых, образовавшийся начальный слой выступает в качестве теплоизолирующего покрытия (известно, что углеводороды нефти плохие проводники тепла), в результате чего снижается градиент температур между нефтью и поверхностью осаждения, что приводит к замедлению процессов кристаллизации.



1 – сырая нефть без ДП; 2 – сырая нефть в присутствии ДП

Рисунок 12 – Динамика накопления АСПО в нефти

Второй возможной причиной замедления накопления отложений может оказаться то, что из данного объема испытуемой нефти в условиях эксперимента высадились все потенциально склонные к этому соединения. В присутствии ДП картина резко меняется, в течение исследованного времени АСПО практически не выделялись.

Ранее нами была установлена возможность применения госсипола технического (ГТ) в качестве стабилизатора полимерных композиций, в том числе, как термостабилизатора сэвилена. В данных исследованиях был использован ГТ с содержанием основного вещества 88%.

В качестве моюще-диспергирующего компонента были исследованы два соединения: алкилбензолсульфокислота (АБСК) по ТУ 2481-026-05766480-2006 и неонол АФ 9-8 (НАФ) по ТУ 2483-077-05766801-98, которые положительно действуют на все показатели эффективности ДП [135].

Установлено, что марка сэвилена оказывает существенное влияние на эффективность действия депрессорной присадки. Хорошие показатели обеспечивают марки Сэвилен 12206-007 и Сэвилен 12306-020 с массовой долей винилацетата около 15-20 %. Высокий результат был достигнут при использовании смеси этих двух марок сэвилена в составе депрессорной присадки. При проведении исследований использовали оптимальный состав смеси Сэвилен 12206-007: Сэвилен 12306-020 – 2:1, который обозначили как СЭВА - 2:1. Полученные результаты по влиянию марки сэвилена на эффективность действия полученного состава депрессорной присадки были опубликованы в работе [136].

3.2 Получение депрессорной присадки на основе малеинового ангидрида, линолевой кислоты и моноэтаноламина

В нашей Республике вопросы доставки углеводородов трубопроводным транспортом достаточно успешно решаются. Все мероприятия, связанные с увеличивающимся транспортом казахстанской нефти успешно осуществляются Национальной компанией АО КазТрансОйл, в состав которой входят все трубопроводные предприятия страны. Необходимо отметить, что большинство нефтей Казахских месторождений являются высоковязкими, парафинистыми, в связи этим транспортировка их по трубопроводам сопряжена с рядом трудностей [8].

Как было показано выше, ежегодно увеличивающиеся объемы добываемой нефти в нашей стране необходимо доставлять к месту непосредственной ее переработки, как внутренним потребителям, так и отправлять на экспорт. В условиях трубопроводного транспорта нефти это является трудно выполнимой задачей, особенно в холодное время года [137].

Ввиду того, что в настоящее время при транспортировке нефти вводятся ограничения на использование тепловых методов и установления пунктов обогрева парафинистой нефти, то из многочисленных способов борьбы с парафинистыми отложениями при транспортировке нефти наиболее эффективным признано введение химических реагентов, предотвращающих или ингибирующих отложение парафинов.

В качестве таких реагентов используют поверхностно-активные вещества и депрессорные присадки (ДП). Преимущество депрессорной присадки к нефти, как было сказано выше в разделе 1, заключается в том, что, помимо предотвращения парафиноотложения, она улучшает свойства нефти, снижает температуру потери текучести, что важно при дальнейшем ее транспортировании. Одним из способов улучшения свойств высоковязких и высокостаывающих нефтей является ввод в состав их синтетических компонентов, в качестве которых могут быть использованы низкомолекулярные олефины, длинноцепные альфа-олефины и их соолигомеры. Эти эксперименты были выполнены ранее (3.1.1). При этом носителями депрессорных свойств выступают длинноцепные алкильные радикалы, ароматические углеводороды с длинными алкильными радикалами и гетероциклические соединения [138].

Новые эффективные присадки к парафинистым нефтям были получены автором работы [139]. Эти присадки получены на основе традиционно используемых полимерных соединений и широко используются.

В данном разделе целью работы является получение депрессорной присадки на основе малеинового ангидрида и ненасыщенной карбоновой (линолевой) кислоты, которая была выделена нами из хлопкового соапстока. Жирные кислоты нами были получены также из гудронов дистилляции жирных кислот путем их щелочного омыления, нейтрализации серной кислотой и последующей бензиновой экстракцией [140].

При получении реагента депрессорного действия в качестве исходных соединений были выбраны линолевая кислота, малеиновый ангидрид, а также моноэтаноламин. Далее при разработке композиции на их основе, использовался стабилизатор - технический госсипол. Линолевая одноосновная карбоновая кислота имеет в своей структуре две изолированные двойные связи, ввиду чего она сравнительно легче вступает в реакцию с малеиновым ангидридом. В исходном соапстоке, продукте рафинации хлопкового масла ее содержание составляет 25-25%. В растительных маслах линолевая кислота находится в виде геометрического цис-изомера, что делает ее более предпочтительной, при выборе в качестве исходного соединения для синтеза [141]. Необходимо отметить, что жирные кислоты, содержащиеся в значительном количестве в составе соапстоков и гудронов дистилляции, обладающие длинными цепями атомов углерода с карбоксильной группой и углеводородным радикалом, проявляют ярко выраженную хемосорбционную способность, благодаря этому они представляют практическую ценность для получения поверхностно-активных веществ различного назначения [104,с.100-103].

Синтез присадки проводили следующим образом. Основываясь на ранее проведенных исследованиях по изучению реакции присоединения малеинового ангидрида к непредельным соединениям, для синтеза были взяты следующие соотношения исходных компонентов: малеиновый ангидрид : линолевая кислота : моноэтаноламин - 1,5:1:1. В лабораторных условиях синтез проводили в стеклянном реакторе, представляющем термостойкую колбу объемом 200 мл, снабженную обратным холодильником, контактным термометром и электрической мешалкой. В колбу загружали расчетное количество жирной кислоты, затем при температуре 60 °С вводили малеиновый ангидрид. Температуру повышали до 210°С и с момента достижения этой температуры при постоянном перемешивании выдерживали около 8 часов. Далее при снижении температуры в реакционную смесь вводили моноэтаноламин для повышения депрессорных свойств. В ходе реакции через каждые 2 часа отбирали пробы, для которых определяли кислотное число, затем рассчитывали конверсию по малеиновому ангидриду. По достижении конверсии 80-85 % реакцию останавливали, содержимое колбы охлаждали до 100 °С и при остаточном давлении 5 мм рт.ст. отгоняли из реакционной массы остатки малеинового ангидрида, не вступившего в реакцию. Затем, полученную реакционную массу фильтровали через нутч - фильтр с использованием обогреваемой воронки для очистки от образующихся в ходе синтеза смол.

Определения содержания малеинового ангидрида и жирной кислоты проводили следующим образом. Навеску пробы расплава около 1 г, помещали в коническую колбу, добавляли 20, см³ толуола, перемешивали до полного растворения при нагревании до 60°С. Затем в колбу добавляли 20 см³ дистиллированной воды, закрывали и встряхивали на механических качелях в

течение 1 часа. По окончании массу отстаивали, разделяли водный и органический слои. Водный слой титровали 0,1 нормальным раствором NaOH с индикатором фенолфталеином на определение содержания малеиновой кислоты, образовавшейся в результате гидролиза малеинового ангидрида. В толуольной фракции титрованием 0,1 нормальным спиртовым раствором гидроксида калия с индикатором фенолфталеином определяли содержание карбоксильных групп непрореагировавшей линолевой кислоты.

Идентификация полученных продуктов реакции производилась с помощью ИК - спектроскопии на приборе ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 в интервале волновых чисел 4000-500 см⁻¹, с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы Pike Technologies. Синтезированный продукт после перегонки под вакуумом для очистки от непрореагировавшего в ходе реакции малеинового ангидрида помещали между стеклами кюветы в виде тонкого слоя (~0,035÷0,038 мм) и снимали спектры в указанном диапазоне.

Моющая депрессорная эффективность присадки оценивалась по способности присадки снижать межфазное натяжение на границе раздела полярной (вода) и неполярной (толуол, керосин) фаз. Измерения межфазного натяжения, а также определение температуры текучести и застывания нефти проводились в соответствии с методикой, приведенной в разделе 2.3.

На рисунках 13 и 14 представлены ИК – спектры, исходной смеси на основе малеинового ангидрида и цис-изомера линолевой кислоты (9,12-ди-цис-октадекадиеновой) при соотношении малеиновый ангидрид : линолевая кислота : моноэтаноламин - 1,5:1:1 в толуоле, а также продукта синтеза, по вышеприведенной методике.

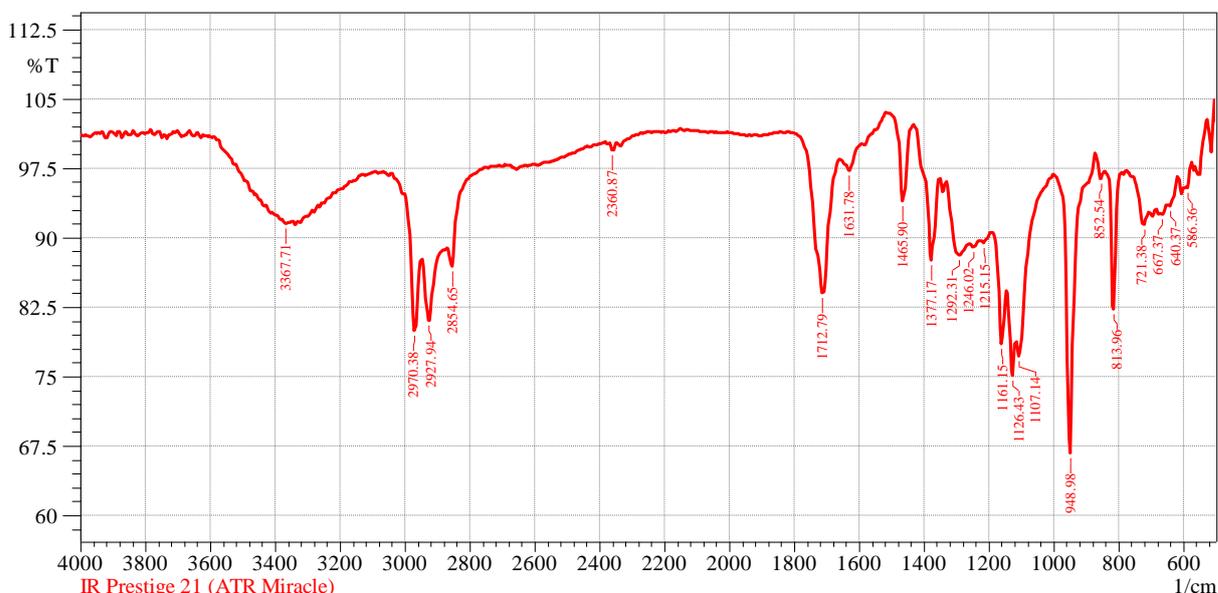


Рисунок 13 – ИК - спектры исходной смеси

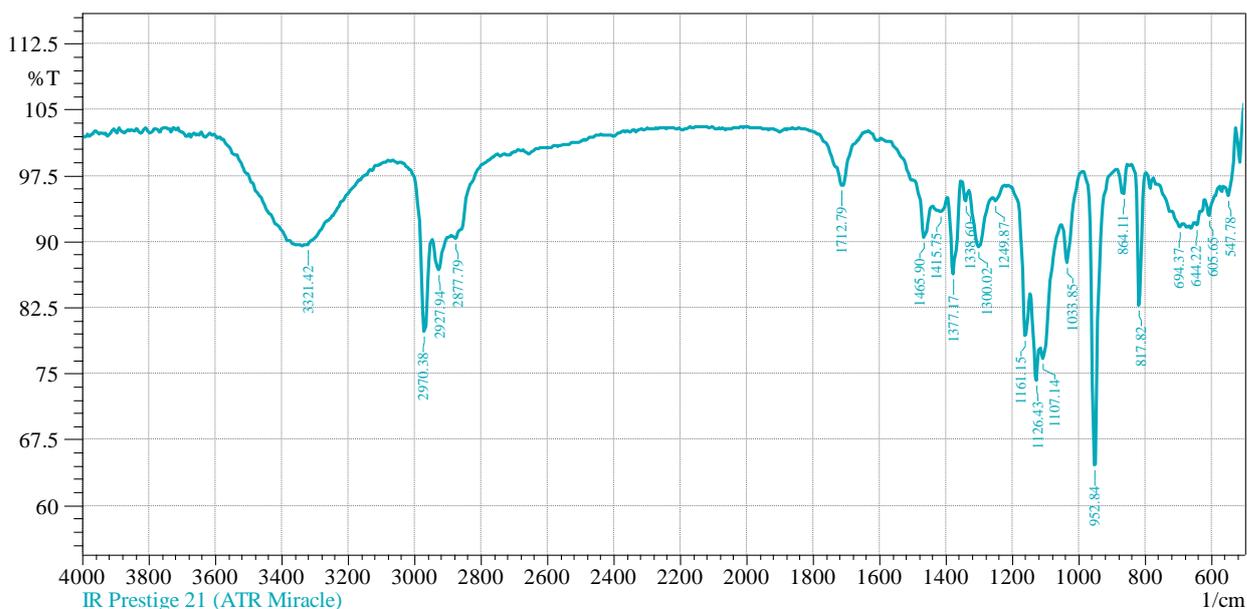


Рисунок 14 – ИК - спектры продукта синтеза.

Полосы поглощения с пиками $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным (ν) колебаниям С–Н связи в группах CH_3 - (2977 см^{-1}) и - CH_2 - (2927 и 2877 см^{-1}), как к исходным соединениям (рисунок 13), так и конечному продукту (рисунок 14).

В ИК – спектре продукта синтеза деформационным (δ) колебаниям С–Н связей этих групп соответствуют полосы с максимумами при 1415 см^{-1} ($\delta_{\text{ассим.}} \text{CH}_3$) и $1465 + 10 \text{ см}^{-1}$ ($\delta_{\text{ассим.}} \text{CH}_2$), а также 1377 см^{-1} ($\delta_{\text{симм.}} \text{CH}_3$ и CH_2). Сильный пик в области $1725 - 1705 \text{ см}^{-1}$, который относится к линолевой кислоте, у которой двойная связь находится не в α и β положениях, значительно уменьшается в образце продукта синтеза. Снижение интенсивности поглощения в области полос $1300 - 2000 \text{ см}^{-1}$, принадлежащих малеиновому ангидриду свидетельствуют о конверсии его с достаточно большой степенью.

Исходя из условий протекания реакций, а также данных спектрометрического анализа предполагается, что синтез протекает по следующей схеме. На первой стадии малеиновый ангидрид (1) взаимодействует с жирной кислотой (2), предположительно, по месту атома углерода с сопряженной двойной связью с одновременным разложением карбоксильной группы и образованием промежуточного комплекса (3), затем образовавшийся комплекс реагирует с моноэтаноламином (4) с образованием конечного продукта (5).

являются достаточно длинноцепочными, то для снижения температуры текучести и замерзания ее необходимы высокомолекулярные полимерные соединения для эффективного воздействия на свойства нефти. Полученные готовые к применению присадки это обычно растворы в углеводородном растворителе, например, в дизельном топливе. Для улучшения низкотемпературных свойств парафинистой нефти можно использовать композиционные сополимеры на основе полиолефинов, содержащих активные функциональные группы, такие как гидроксильная, сложноэфирная, полученная нами этерификацией жирных кислот со спиртами [142].

В лабораторных условиях синтез на основе эфиров бутилового спирта и жирных кислот, а также малеинового ангидрида проводили в реакторе высокого давления РВД-2-150 при температуре 135-140°C и давлении 0,6- 0,8 МПа.

Изучение компонентного состава проводили также методом газожидкостной хроматографии после предварительного перевода жирных кислот в метиловые эфиры с помощью реакции этерификации в условиях кислой среды по ГОСТ 51486-99. Для хроматографирования полученных метиловых эфиров жирных кислот использовали газожидкостной хроматограф DANİ Master GC, 2011 г. Региональной лаборатории конструкционных биохимических материалов ЮКУ им. М.Ауэзова.

Для контроля содержания непрореагировавших эфиров жирных кислот с малеиновым ангидридом в %, использовали методы по ГОСТ ИСО 5508-2010 - Животные и растительные жиры и масла. Метиловые эфиры жирных кислот (FAME), ГОСТ 14103-2008. Производные жиров и масел. Метод основан на разрушении сложноэфирных связей триглицеридов пробы посредством щелочного гидролиза с высвобождением жирных кислот и после хроматографического разделения в изократическом режиме последующем их детектировании при помощи низкотемпературного детектора светорассеяния.

Хроматограмма жирных кислот и их эфиров приведена на рисунке 15.

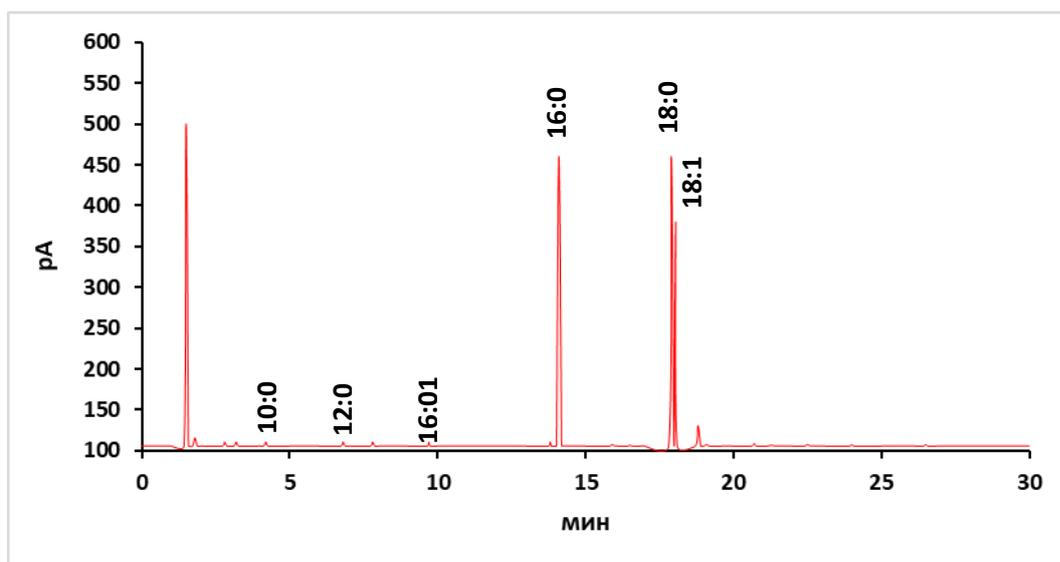


Рисунок 15 - Хроматограмма жирных кислот и их эфиров

Более отчетливо выраженные пики на хроматограмме можно отнести к непрореагировавшим ненасыщенным кислотам: линолевой ($C_{18}H_{32}$) линоленовой ($C_{18}H_{30}$), олеиновой ($C_{18}H_{28}$). Из насыщенных на 13-14 мин, проявляется ярче пальмитиновая кислота. Остальные пики при 17-18 мин можно отнести к образовавшимся эфирам.

Был подобран состав и исследованы свойства депрессорной добавки следующего состава, масс. %: ЛКМА- 60 - 80%; госсипол технический – 10-12%; растворитель толуол – остальное.

Известно, что моющие свойства являются функцией поверхностно-активных свойств присадки, проявляемых на границе раздела различных фаз «масло/воздух», «масло/вода». Благодаря наличию функциональных групп присадка адсорбируется на границе раздела фаз, снижая межфазное натяжение. Такой механизм действия присадки обеспечивает также моющий и диспергирующий эффекты в системе, позволяя, с одной стороны, удалять смолоподобные вещества с загрязненной поверхности, с другой стороны, удерживать загрязнения в объеме дисперсной фазы, не давая им повторно оседать на поверхности. Таким образом, межфазное натяжение раствора присадки на границе раздела фаз может служить косвенной характеристикой ее депрессорных свойств. Результаты измерений показывают, что представленные к испытанию образцы обладают выраженными поверхностно-активными свойствами, снижая межфазное натяжение по сравнению с системой чистый керосин/вода.

Авторами работы [143] была исследована зависимость поверхностного натяжения от концентрации компонентов смеси ASP (асфальтены, смолы, парафины) нефти Северо-Юрьевского месторождения и температуры методом вращающейся капли. Результаты экспериментальных данных при температуре 20°C показали, что поверхностное натяжение достигает минимального значения при оптимальных условиях: ПАВ - 0,5 %, сода - 2,2 % и полимер - 0,1 %. При увеличении температуры до 90 °C его величина уменьшается до $0,1 \times 10^{-3}$ Н/м.

В проведенных ранее нами исследованиях было показано, что в составе технического продукта в ряде случаев содержание госсипола составляет более 70%, и как было сказано, существование госсипола в виде трех таутомерных форм – нафтилальдегидной, или основной, нафталон-карбинольной и нафталин-лактольной определяет его высокую реакционную способность [133, с.12-20].

Оказалось, что использование госсипола технического (ТГ) в составе готовой присадки при соотношениях, присадка:ТГ - 1:0,08 позволяет обеспечить снижение межфазного натяжения при испытаниях полученного реагента по сравнению с системой «керосин/вода», что не уступает показателям известных реагентов (алкенилсукцинимидов). В таблице 4 показан эффект применения ТГ в композиционных присадках ЛКМА и алкенилсукцинимид в растворителе толуоле. Из данных таблицы видно, что эффект снижения межфазного напряжения при температуре 20°C полученных

составов при различных соотношениях ТГ к полученной присадке, наблюдается при соотношении 1: 0,08. Дальнейшее увеличение концентрации госсипола в системе не оказывает существенного влияния на снижения межфазного натяжения. Понижение поверхностного натяжения объясняется адсорбцией госсипола и его производных в составе композиции на границе раздела фаз. С увеличением концентрации добавляемого технического госсипола, который играет роль ПАВ, поверхностное натяжение жидкости сначала интенсивно снижается, а затем стабилизируется, что свидетельствует о полном насыщении поверхностного слоя молекулами госсипола и его производных.

Таблица 4 – Снижение межфазного натяжения (σ) при различных соотношениях компонентов ЛКМА: ГТ и АСИ: ГТ

Эффект снижения межфазного натяжения				
№ опыта	ЛКМА: ГТ	σ	АСИ: ГТ	σ
1	1: 0,02	4,6	1:0,02	4,2
2	1: 0,04	6,2	1: 0,04	6,0
3	1: 0,06	7,8	1 : 0,06	6,9
4	1: 0,08	9,3	1: 0,08	8,4
5	1: 0,10	9,2	1: 0,10	8,6

Для введения депрессорной присадки в нефть пробу образца нефти нагревали до 60°C и добавляли в нее рассчитанное количество депрессорной присадки. Установлена оптимальная концентрация присадки в нефти, значение которой составляет 0,2 %. Смесь перемешивали с помощью электромеханической мешалки при заданной температуре в течение 30 минут. Затем образец с нефтью медленно охлаждали до 20°C и осуществляли дальнейшие измерения.

3.3 Технология получения депрессорной присадки на основе эфиров жирных кислот

3.3.1 Получение эфиров жирных кислот

Транспортировка высокопарафинистой нефти по существующим нефтепроводам является достаточно актуальной проблемой для компаний, занятых транспортом углеводородного сырья. Необходимо отметить, что большинство нефтей Казахстанских месторождений, которые транспортируются АО «КазТрансОйл» - национальным оператором по магистральному нефтепроводу, являются высоковязкими, парафинистыми, в связи этим транспортировка их по трубопроводам, протяженность которых составляет более 5 000 километров, связана с рядом трудностей. Эти задачи

требуют своего решения в условия роста объема добычи аномальной по своим свойствам нефти [144].

Целью данной задачи является получение состава депрессорной присадки для снижения температуры застывания высокопарафинистых нефтей на основе бутанола и жирных кислот хлопкового соапстока, главным образом, дистиллятной фракции с числом атомов углерода $C_{16} - C_{18}$. При получении состава депрессорного действия для высокопарафинистой нефти в качестве исходных соединений были выбраны дистиллированные жирные кислоты хлопкового соапстока. Дистиллированные жирные кислоты, полученные из хлопкового масла содержать 70...75 % (преимущественно $C_{16} - C_{18}$) со средней молекулярной массой 276. Смесь жирных кислот с кислотным числом 200...210 мг КОН включает в %: лауриновую -0,40, миристиновую -16, пальмитиновую - 55, стеариновую - 10, олеиновую - 17,20[113].

В лабораторных условиях этерификацию проводили в реакторе высокого давления РВД-2-150 при температуре 180-200°C и давлении 0,4-1 МПа.

Идентификация полученных продуктов реакции производилась с помощью ИК - спектроскопии на приборе ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 в интервале волновых чисел 4000-500 cm^{-1} , с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы Pike Technologies.

Использование присадок на основе сополимеров этилена с винилацетатом для улучшения низкотемпературных свойств нефтей и нефтепродуктов достаточно широко известно. Однако существенным недостатком таких присадок является недостаточная их растворимость в нефтях и нефтепродуктах, а также избирательность действия к определенным типам нефтей и нефтепродуктов. Предлагаются различные способы регулирования свойств готовых сополимеров этилена с винилацетатом для улучшения их растворимости и повышения депрессорной активности присадок на их основе [18, с.116-130].

В данной работе для получения реагента депрессорного действия по отношению к высокопарафинистым нефтям, в качестве исходных соединений были использованы бутиловый спирт (бутанол) и высокомолекулярные жирные (карбоновые) кислоты, полученные из вакуумных дистиллятов хлопкового соапстока, с содержанием атомов углерода $C_{16}—C_{18}$.

На рисунках 16 и 17 представлены ИК – спектры исходной смеси хлопкового соапстока, полученного при рафинации АО «Шымкентмай» (Республика Казахстан, Туркестанская область), а также эфиров, полученных на основе жирных кислот и бутилового спирта.

Полосы поглощения с пиками 2800 – 3000 cm^{-1} , которые можно отнести к валентным (ν) колебаниям С–Н связи в группах CH_3- (2977 cm^{-1}) и $-CH_2-$ (2927 и 2877 cm^{-1}), как к исходным соединениям (рисунок 16), так и конечному продукту (рисунок 17).

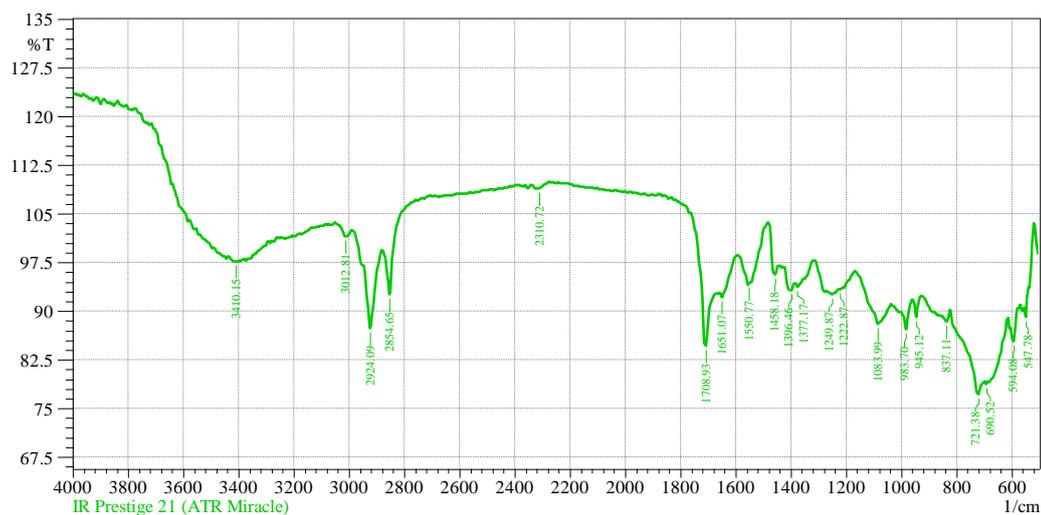


Рисунок 16 - ИК- спектры хлопкового соапстока, полученного при рафинации АО «Шымкентмай» (Республика Казахстан, Туркестанская область)

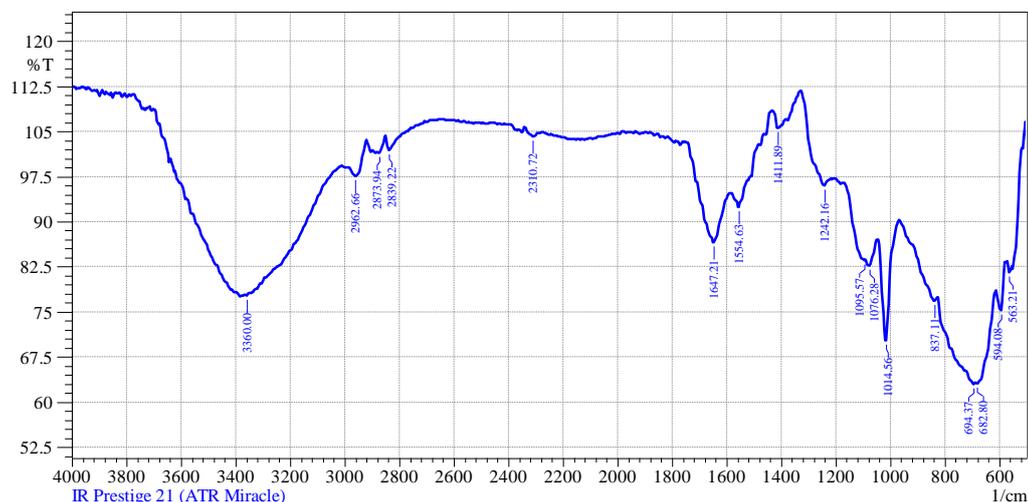
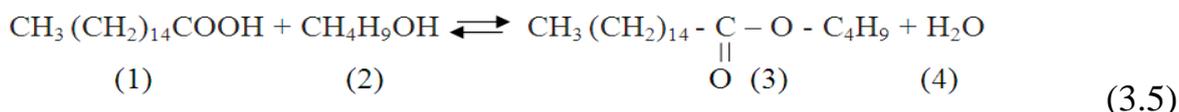


Рисунок 17 - ИК- спектры эфиров, полученных на основе жирных кислот и бутилового спирта

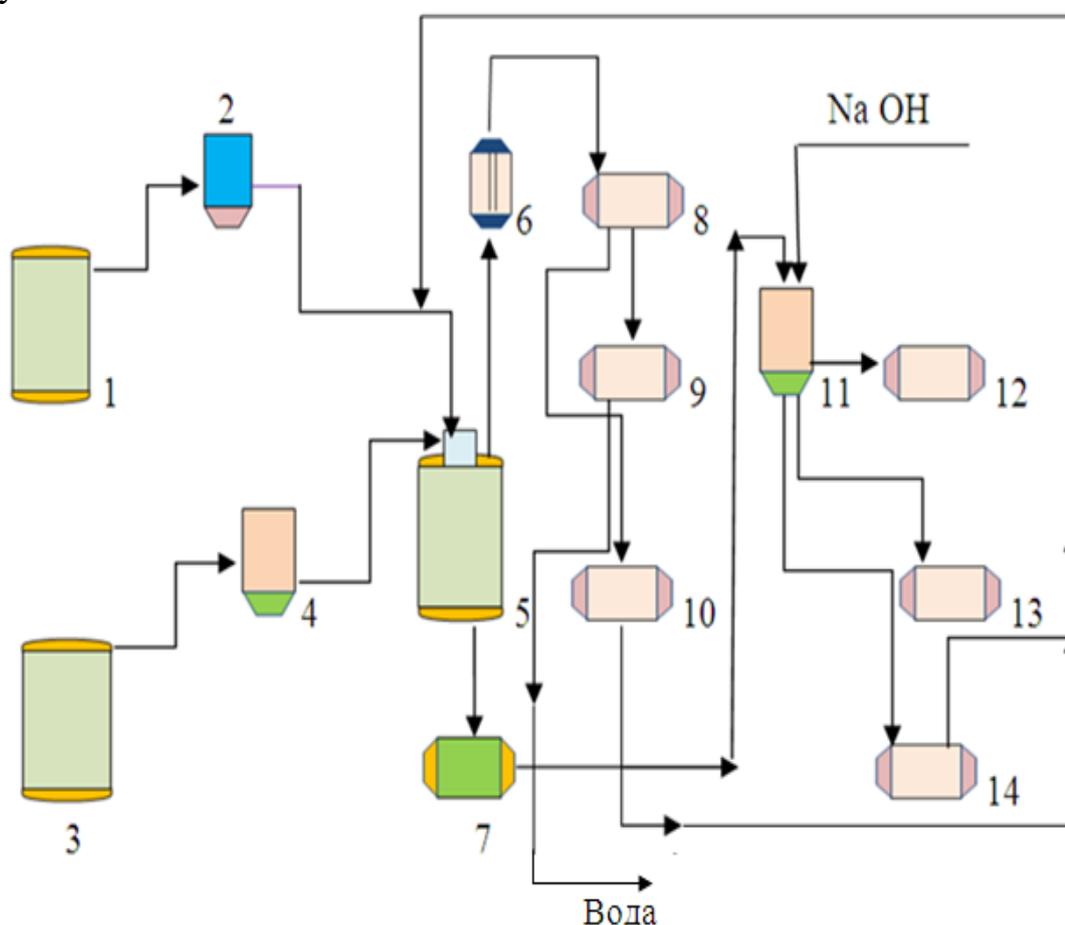
В ИК – спектре продукта синтеза (рисунок 17), деформационным (δ) колебаниям C–H связей этих групп соответствуют полосы с максимумами при 1415 см^{-1} ($\delta_{\text{ассим.}} \text{CH}_3$) и $1465 + 10 \text{ см}^{-1}$ ($\delta_{\text{ассим.}} \text{CH}_2$), а также 1377 см^{-1} ($\delta_{\text{симм.}} \text{CH}_3$ и CH_2). Сильный пик в области $1725 - 1705 \text{ см}^{-1}$, который относится к линолевой кислоте, у которой двойная связь находится не в α и β положениях, значительно уменьшается в образце продукта синтеза. Снижение интенсивности поглощения в области полос $1300 - 2000 \text{ см}^{-1}$, принадлежащих maleinovому ангидриду свидетельствуют о конверсии его с достаточно большой степенью.

Реакцию этерификации проводят при температуре $180-200^\circ\text{C}$ и давлении $0,4-1,0 \text{ МПа}$. Установлено, при этерификации, на примере пальмитиновой кислоты, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$, содержание которой в смеси выделенных из

соапстока кислот составляет 55%, гидроксильная группа отщепляется именно от молекулы жирной кислоты (1), водород – от молекулы бутилового спирта(2). То есть в данном случае процесс протекает как реакция нуклеофильного замещения. Образовавшаяся вода (4) периодически выводится из реакционной зоны. Полученный сырой эфир (3) обрабатывается 25%-ным раствором гидроксида натрия с целью удаления молекул кислот, которые не вступили в реакцию.



Технология получения этерифицированных жирных кислот представлена на рисунке 18.



1 - емкость для жирных кислот; 2 - мерник жирных кислот; 3 - емкость для бутилового спирта; 4 - мерник бутилового спирта; 5 - реактор; 6 - дефлегматор; 7 - приемник сырых эфиров; 8 - разделительная емкость; 9 - приемник воды; 10 - приемник для бутилового спирта; 11 - нейтрализатор; 12 – приемник для рафинированных эфиров; 13 - приемник для сульфата натрия; 14 - аппарат для выделения жирных кислот.

Рисунок 18 - Технологическая схема получения эфиров жирных кислот

Бутиловый спирт и жирные кислоты водятся в реактор для этерификации в массовом соотношении 1:1, то есть, с избытком бутанола. Смесь жирных кислот и бутанола нагревается в реакторе 5 острым паром до температуры 180-200°C. Образующаяся при этерификации вода в виде азеотропной смеси с бутанолом отгоняется в разделительной емкости 8 и выводится из реакционной зоны, через приемник 9, далее направляется на регенерацию. Из азеотропной смеси после отстаивания в емкости 8 (верхний слой) бутиловый спирт собирают в приемник 10, и далее после определения кислотного числа направляют для повторного использования в реактор 5.

Из реактора отбирают реакцию смесь для определения кислотного числа, после достижения в смеси кислотного числа 5-10 мг КОН/г, осуществляют отгонку не вступившего в реакцию бутанола. Процесс этерификации длится 10 часов. Необходимо отметить, что реакция этерификации является обратимой, то есть в целевом продукте остается некоторое количество жирных кислот, не вступивших в реакцию. Поэтому целевой продукт (эфир), для отделения от него оставшихся кислот нейтрализуют в нейтрализаторе 11 25%-ным раствором щелочи (гидроксида натрия) при температуре 50-60°C. Далее образовавшиеся соли жирных кислот отбирают в специальную емкость 14 и обрабатывают 10%-ным раствором серной кислоты до pH = 4-5. Полученные свободные жирные кислоты обрабатываются водой для отделения образовавшегося сульфата натрия и могут быть вновь возвращены в производство. Полученные эфиры (ЭЖК) промывают водой в нейтрализаторе, сушат в вакууме и направляют в емкость готовой продукции 12, далее используются для получения состава депрессорной присадки к нефти.

3.3.2 Получение состава депрессорной присадки БЭГ

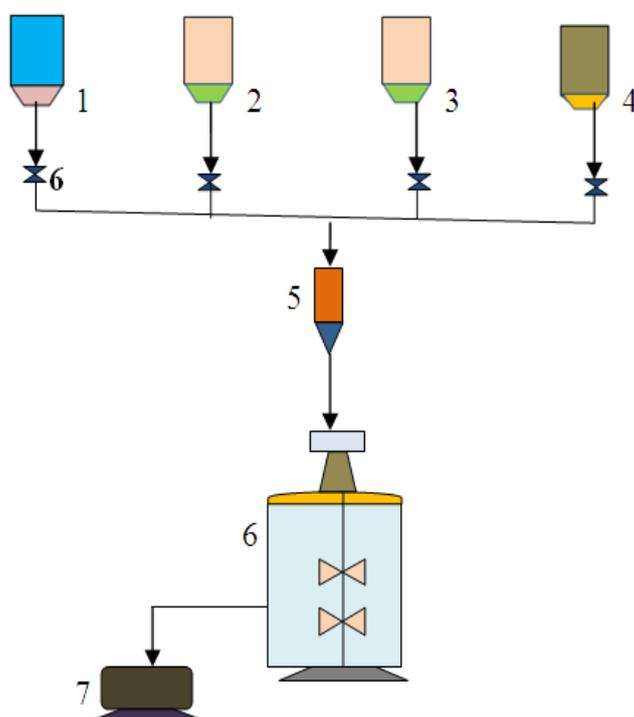
На основе полученного продукта ЭЖК (3.3.1) был разработан состав депрессорной присадки на основе бутиловых эфиров жирных кислот, этаноламина, сэвилена и технического госсипола с условным названием «БЭГ».

Далее при разработке композиции, состав депрессорной присадки готовился в реакторе, где использовались сэвилен, а также моноэтаноламин и стабилизатор - технический госсипол. Жирные кислоты обладают длинными цепями атомов углерода с карбоксильной группой и углеводородным радикалом, проявляют ярко выраженную хемосорбционную способность. Кроме того при синтезе кроме малеинового ангидрида, моноэтаноламина и высокомолекулярных жирных кислот, в реакцию смесь вводится также госсипол технический, который придает в целом депрессорной композиции синергетический эффект.

Сэвилен, как было сказано это сополимер этилена с винилацетатом, представляет практический интерес при получении поверхностно-активных веществ и композиции на их основе, обладающих депрессорными свойствами.

Было установлено, что марка сэвилена оказывает существенное влияние на эффективность действия депрессорных свойств полученных составов. В целом при синтезе положительные показатели обеспечивают марки Сэвилен 12206-007 и Сэвилен 12306-020 с массовой долей винилацетата около 15-20 %. Оптимальное соотношение двух марок сэвилена в составе депрессорной присадки составило Сэвилен 12206-007 : Сэвилен 12306-020 – 2:1, который обозначили как СЭВА - 2:1.

Состав депрессорного действия для исследуемой нефти, включающий, масс. %: эфиры жирных кислот – 40; этаноламин – 30; сэвилен – 20, технический госсипол – 10 в растворителе – толуоле также получают по технологической схеме, изображенной на рисунке 19.



1 – мерник толуола с сэвиленом; 2 – мерник эфиров жирных кислот; 3 – мерник этаноламина; 4 – мерник технического госсипола, 5 – измерительно – дозирующие устройства; 6 - реактор-смеситель; 7 - емкость для готовой продукции.

Рисунок 19 - Принципиальная технологическая схема получения состава депрессорной присадки БЭГ

В реактор 6 загружают сэвилен в растворителе – толуоле, который берется в избыточном количестве в 1,2 раза по отношению к конечному составу ДП из мерника 1 и всё количество эфиров жирных кислот из мерника 2, смесь нагревают до 80°С и начинают подачу этаноламина из мерника 3. В целях предотвращения вспенивания реакционной массы этаноламин подают небольшими порциями в течение 2 часов, теплота нейтрализации отводится за счет охлаждения водой рубашку реактора. После подачи всего количества

этанолamina перемешивание продолжают в течение 0,5 часа, затем температуру повышают до температуры кипения растворителя - 110°C. Реакционная вода удаляется азеотропной смесью с частью растворителя. Конденсация ведется в течение 4 часов до снижения кислотного числа реакционной смеси не более 5 мг КОН/г. Содержание толуола при этом не должно уменьшаться ниже 20 масс%, степень превращения этерифицированных ЖК составляет около 92%. Далее в реакционную массу из мерника 4 подают технический госсипол. Готовый состав конечного продукта сливается через нижний штуцер реактора и поступает на фильтр 5. После фильтрования готовая товарная форма депрессорной присадки поступает на фасовку.

Таким образом, получен композиционный состав, включающий эфиры жирных кислот углеводородный растворитель толуол, а также этаноламин и технический госсипол, которые придают присадке поверхностно-активные свойства, обеспечивают ей термодинамическую устойчивость и стабильность, благодаря слабым межмолекулярным взаимодействиям и проявлению синергетического эффекта при добавлении их к парафинистой нефти. Были исследованы свойства композиционной депрессорной добавки вышеуказанного состава, а также эфира, полученного на основе жирных кислот и бутанола по отношению к высокопарафинистой нефти и их смесям.

Установление структуры образующихся продуктов реакции композиционной присадки БЭГ достаточно сложная задача, мы ограничились исследованием ее депрессорных свойств в парафинистой нефти.

Введение полученной депрессорной присадки в нефть. Для введения депрессорной присадки в испытуемые нефть и нефтесмеси подвергают вначале перемешиванию, которое осуществлялось на высокоскоростной мешалке, снабженной термостатирующим устройством. Перемешивание производилось при температуре 45 °С в течение 5 мин при числе оборотов мешалки – 500 оборотов в минуту. Депрессорные присадки вводили в количестве 0,01-0,05 мас.% на нефть, температура застывания исследованных образцов нефти и нефтяного парафина определялась по ГОСТу 20287.

Известно, что тепловые методы воздействия являются наиболее распространенными, они основаны на увеличении внутренней энергии нефтяной системы, приводящей к ослаблению межмолекулярных взаимодействий между ее отдельными компонентами. Термообработка углеводородной системы приводит к растворению высокомолекулярных парафинов и ее гомогенизации, а при последующем охлаждении с определенной скоростью образуются кристаллы парафина, на которые сорбируются асфальтосмолистые вещества и препятствуют отложению на поверхности кристаллов новых слоев парафина. При этом вместо кристаллов парафина игольчатой формы образуются кристаллы пластинчатой формы. Наличие такой структуры позволяет природным ПАВ влиять на процесс кристаллизации в парафинистых углеводородных системах и

участвовать в формировании кристаллов преимущественно пластинчатой формы, что улучшает агрегативную устойчивость дисперсной системы. В связи с этим, способность этих модифицированных пластин к взаимному объединению и отложению на стенке трубопровода снижается. Установлен также эффект снижения сдвигового напряжения в присутствии всех исследованных ДП. При температуре, близкой к температуре застывания, нефть в присутствии присадок ведет себя практически как свободнодисперсная система, близкая к молекулярному раствору. Реологические характеристики, полученные для нефти в присутствии присадок, указывают на то, что введение последних в углеводородное сырье меняет характер структурообразования в них, что подтверждается оптическими методами исследования, выполненный автором [145].

Депрессорную активность ЭЖК (1) и композиционной депрессорной присадки БЭГ (2) исследовали конкретно на нефти Акшабулак и Ащысай, (содержание парафинов составляет соответственно 14,6% и 17,3%) и нефтесмеси Акшабулак - Ащысай (60:40). На этих месторождениях термообработку нефти для подготовки к транспортировке и переработке производят при температуре 60°C. Считается, что проводить термообработку выше этой температуры экономически нецелесообразно, кроме того из нефти начинают выделяться низкокипящие фракции парафинов, нарушая углеводородный состав нефти. Данные по исследованию депрессорной активности новых составов ДП приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Депрессорная активность составов ДП (1,2) для нефтей месторождения Акшабулак и нефтесмеси Акшабулак-Ащысай

Образец нефти	Содержание реагента С*, масс %	Депрессия, ΔТ°С		Кинематическая вязкость ν, мм ² /с	
		1	2	1	2
Акшабулак	0	0	0	84	84
	термообработка	5	5	73	73
	0,01	6	12	68	62
	0,03	9	16	64	59
	0,05	12	19	59	50
Ащысай	0	0	0	92	92
	термообработка	6	6	79	79
	0,01	8	14	77	72
	0,03	12	19	68	66
	0,05	14	22	63	52
Акшабулак - Ащысай (60:40)	0	0	0	88	82
	термообработка	5	5	76	76
	0,01	6	9	73	70
	0,03	9	14	68	64
	0,05	12	18	65	58

*Реагент: 1- ЭЖК; 2- БЭГ

При обычной термообработке нефти без добавления присадки при 60°C депрессия составила 3-4°C (без термообработки $t_{заст}$ -17,3°C). Было найдено, что ввод полученного состава присадки БЭГ в обезвоженную нефть Акшабулак и нефтесмеси Акшабулак - Ащысай (60:40) от концентрации 0,1 % и выше, повышает депрессорную активность, $\Delta T^{\circ}C$ испытываемых образцов нефти изменяется в соответствии с таблицей 6.

Полученные экспериментальные данные показывают, что депрессорная активность состава БЭГ, полученного по схеме, представленной на рисунке 19, выше на 8-9 °C, чем у эфиров, полученных на основе бутанола и жирных кислот соапстока (ЭЖК). Причем, депрессорные присадки при концентрации 0,1-0,5% оказались более эффективными при испытании их на нефти Ащысай, что объясняется, по нашему мнению, с различием состава нефти. Кинематическая вязкость нефти и нефтесмеси также снижалась на 6-11 мм²/с в присутствии реагентов БЭГ и ЭЖК.

Была определена эффективность ингибирования АСПО в присутствии различных концентраций присадок в нефтях и их смесей. Приведенные в таблице 6 данные показывают, что эффект ингибирования АСПО наблюдается у нефти Ащысай, то есть, как было отмечено выше, с относительно высоким содержанием парафинов в присутствии состава 2 (БЭГ). Надо отметить, что во всех случаях эффективность ингибирования АСПО в присутствии реагентов депрессорного действия как ЭЖК, так и БЭГ наблюдается при интервале концентрации депрессатора от 0,3 до 0,5%.

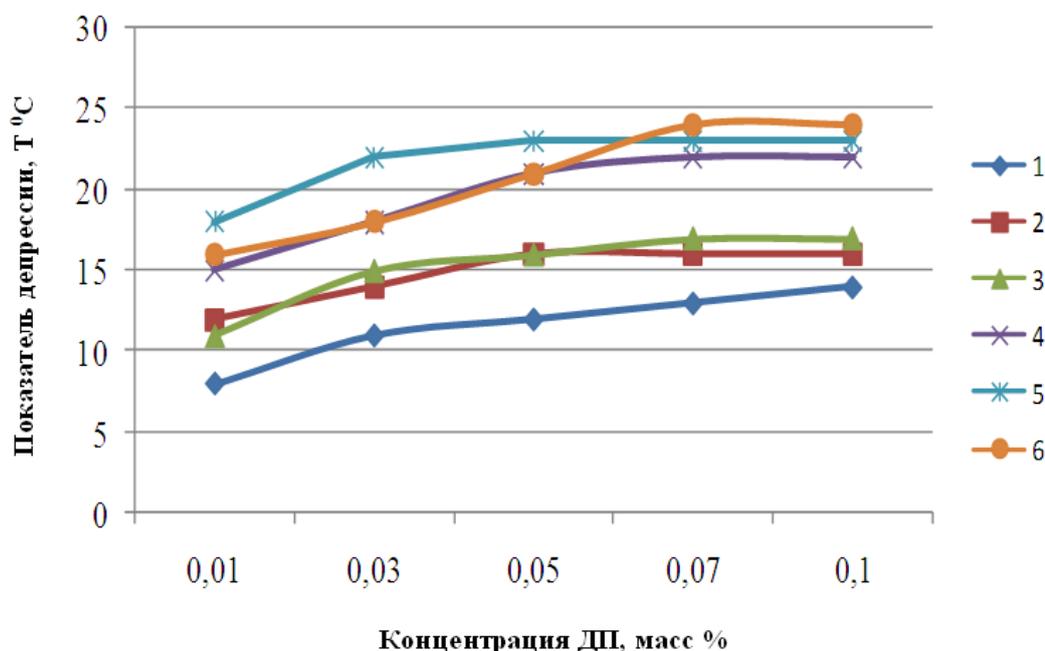
Таблица 6 - Эффективность ингибирования АСПО в присутствии ДП в нефтях месторождения Акшабулак, Ащысай и нефтесмеси Акшабулак-Ащысай

Образец нефти	Содержание ДП*, масс %	Эффективность ингибирования АСПО, %	
		1	2
Акшабулак	0,3	33	40
	0,5	57	62
	0,7	61	66
	0,9	65	68
Ащысай	0,3	30	36
	0,5	46	51
	0,7	51	62
	0,9	72	74
Акшабулак - Ащысай (60:40)	0,3	22	28
	0,5	54	60
	0,7	57	63
	0,9	61	64

* Реагент: 1- ЭЖК; 2- БЭГ

Дальнейшее увеличение концентрации реагентов также дает эффективность ингибирования АСПО, но концентрации 0,5-0,7%, считаются оптимальными и экономически обоснованными.

Таким образом, при использовании реагента в условиях трубопроводного транспорта указанных нефтей, обоснованным является применение именно состава на основе эфиров, то есть состава депрессорной присадки БЭГ, полученной по технологии, приведенной на рисунке 19. Как следует из данных, приведенных на рисунке 20, оптимальной концентрацией ДП можно считать 0,5 масс%, так как при её дальнейшем увеличении показатель депрессии ($\Delta T^{\circ}\text{C}$) хотя и возрастает в незначительной степени, целесообразнее брать вышеприведенную концентрацию по экономическим соображениям. В данном случае, показатель депрессии (ΔT) для нефтесмеси Акшабулак, Ащысай в присутствии депрессорной композиции БЭГ (кривая 6) оказался более высоким при концентрации присадки около 0,7% и составил 13-15 $^{\circ}\text{C}$.



1-3-нефти Акшабулак, Ащысай и их смеси в присутствии ЭЖК;
4-6- нефти Акшабулак, Ащысай и их смеси в присутствии БЭГ.

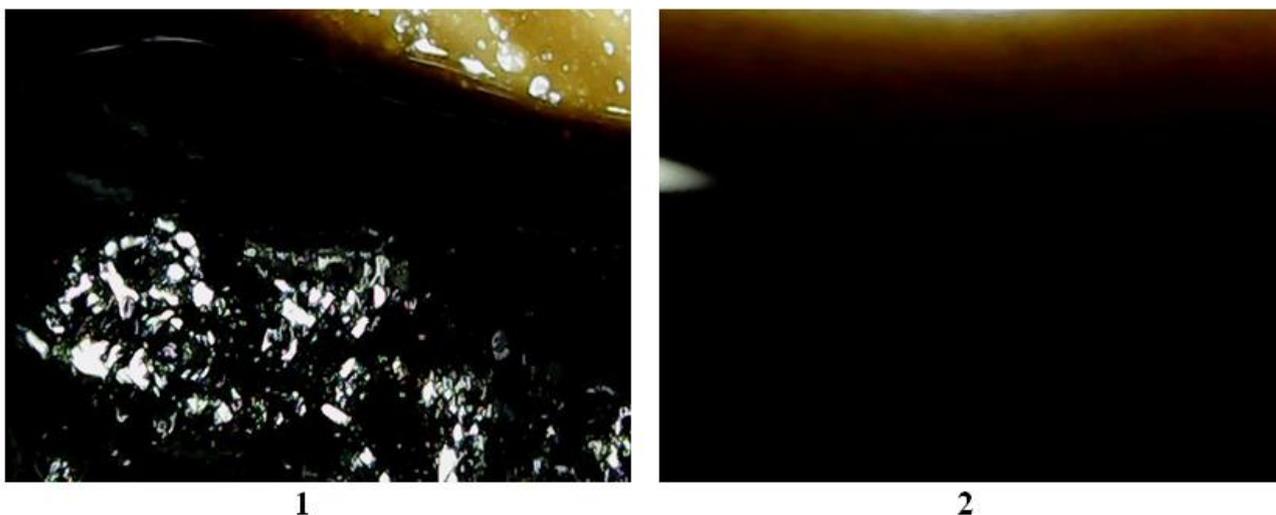
Рисунок 20 - Зависимость показателя депрессии от концентрации ДП в нефтях

Такие концентрации ДП в 2-3 раза ниже, чем у известных аналогов, что является одним из главных преимуществ новых композиционных добавок. Возможность использования таких низких концентраций является следствием эффекта взаимодействия компонент, которые имеют разную химическую природу, в новых композиционных ДП с депрессорным и диспергирующим действием, содержащих технический госсипол и этаноламин: композиции из

ингибиторов АСПО и добавок с депрессорными свойствами обладают сверхаддитивным эффектом взаимодействия исходных реагентов в смесях и являются достаточно эффективными по сравнению с самым активным исходным компонентом. Установленный факт возрастания эффективности композиционных ДП за счет большого синергизма при низких концентрациях обеспечивает снижение расхода новых ДП, а также депрессорной активности по сравнению с аналогами, что обеспечивает установление оптимального соотношения между стоимостью, составом и характеристиками новых композиционных составов полученных присадок. На основании полученных результатов показана возможность использования композиционных ДП для транспортировки высокопарафинистых нефтей и нефтесмесей с содержанием парафинов 15-25 % по магистральным нефтепроводам. Так, использование полученных реагентов позволяет, в ряде случаев, обходиться без тепловой вдольтрассовой обработки транспортируемой нефти. Предварительная технико-экономическая оценка показала, что в случае использования предложенных депрессорных реагентов экономические затраты на транспортировку указанных нефтей могут снизиться приблизительно в 1,5 раза.

До настоящего времени существовало различные теории, объясняющие потерю подвижности нефти и нефтепродуктов при понижении температуры: мицеллярная, сольватационная, кристаллизационная. В нашем случае при исследовании высокопарафинистых нефтей, предполагается, что согласно кристаллизационной теории застывание испытуемых нефтей обусловлено образованием кристаллов. При снижении температуры происходит выделение твердых кристаллов нормальных алканов, которые, слипаясь между собой, образуют пространственную сетку, которая связывает жидкую фазу. Депрессорная присадка при добавлении ее в парафинистая нефть образует в ней центры кристаллизации нормальных алканов и формирует их скопление в виде друз, кристаллы которых могут быть одно- или многокомпонентными [17,с.125-127].

Было исследовано изменение морфологии образующихся кристаллов нормальных на вышеприведенном составе нефтей в присутствии полученной депрессорной присадки. При этом присадка вводилась в образцы высокопарафинистой нефти, отобранной непосредственно с групповой замерной установки месторождения Ащысай. При добавлении присадки БЭГ наблюдалось уменьшение размеров кристаллов парафинов, а также изменялась форма их (рисунок 21). Предполагается, что снижение температуры застывания нефти связано с этим фактором, так как тонкие кристаллы относительно большой площади (пластинчатые кристаллы), легче образуют пространственный каркас, чем мелкие, которые являются более компактными [17,с.127-133].



1- без депрессорной присадки: 2- в присутствии БЭГ.

Рисунок 21 – Изменение морфологии кристаллов парафинов Ащысайской нефти

При проведении испытаний было отмечено, что исследованные ДП были получены в соответствии с требованиями Стандарта СТ РК 2494-2014. Депрессорные присадки для нефти и нефтепродуктов (Астана, 2014). Таким образом, из этих двух реагентов ДП к промышленным испытаниям (с учетом перспектив их совершенствования, технико-экономических показателей) предлагается депрессорная присадка БЭГ, дозировка которой составляет 0,05 масс %, а показатели депрессии 20-22°C соответственно для различных образцов высокопарафинистых нефтей. Кинематическая вязкость при введении 0,05 масс% ДП для товарных нефти месторождения Акшабулак снижается с 84 до 50 мм²/с, для нефтей месторождения Ащысай – с 92 до 52 мм²/с, для нефтесмеси Акшабулак : Ащысай кинематическая вязкость снижается с 82 до 58 мм²/с. Эффективность ингибирования АСПО в присутствии ДП в нефтях месторождения Акшабулак, Ащысай и товарной нефтесмеси Акшабулак-Ащысай составляет в зависимости от природы ДП: 66-68%, 72-74% и 60-64% соответственно. Техничко-экономические показатели ДП при испытаниях позволяют рекомендовать их к применению не только во внутрискважинном оборудовании, но и в магистральных нефтепроводах. Техничко-экономическая эффективность использования предлагаемых реагентов депрессорного действия к парафинистым и высокопарафинистым нефтям обусловлена теми факторами, что в этом случае в трубопроводе значительно снижается вязкость их, что будет способствовать снижению энергетических затрат, связанных подогревом, следовательно с перекачкой нефти.

Показана возможность применения нового сырья - жирных кислот хлопкового соапстока, главным образом, дистиллятной фракции с числом атомов углерода C₁₆ - C₁₈ для их этерификации с бутиловым спиртом и

получение эфиров. На основе полученных эфиров, технического госсипола и этаноламина получены составы депрессорного действия для снижения температуры замерзания высоковязких нефтей с высоким содержанием парафинов.

Разработаны технологические схемы получения реагентов депрессорного действия этерифицированных жирных кислот (ЭЖК) и композиционной депрессорной присадки на основе бутанола, эфиров, этаноламина и технического госсипола «БЭГ». Получен композиционный состав, включающий эфиры жирных кислот углеводородный растворитель толуол, а также этаноламин и технический госсипол, которые придают присадке высокие поверхностно-активные свойства, обеспечивают ей термодинамическую устойчивость и стабильность, благодаря слабым межмолекулярным взаимодействиям и проявлению синергетического эффекта при добавлении их к парафинистой нефти.

На основе полученных экспериментальных данных, показано, что депрессорная активность состава БЭГ, полученного по схеме, представленной на рисунке 20, выше на 9-10°C, чем у эфиров, полученных на основе бутанола и жирных кислот соапстока, ЭЖК. Причем, депрессорные присадки при концентрации 0,01-0,05% оказались более эффективными при испытании их на нефти Ащысай, что объясняется, по нашему мнению, с различием состава нефти. Кинематическая вязкость нефти и нефтесмеси также снижалась в присутствии реагентов.

Определена эффективность ингибирования АСПО в присутствии различных концентраций присадок в нефтях и их смесей. Полученные экспериментальные данные показывают, что наибольший эффект ингибирования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) наблюдается у нефти Ащысай, то есть, как было отмечено выше, с относительно высоким содержанием парафинов в присутствии состава 2 (БЭГ). Во всех случаях эффективность ингибирования АСПО в присутствии реагентов депрессорного действия как ЭЖК, так и БЭГ наблюдается при интервале концентрации депрессаторной добавки от 0,03 до 0,05%. Исследована морфология кристаллов парафинов в нефтях и нефтесмесях.

3.4 Композиционная депрессорная присадка к высокопарафинистой нефти

Депрессорная активность присадки ЛКМА. Выше было показано (3.2), что на основе малеинового ангидрида и ненасыщенной карбоновой (линолевой) кислоты, которая была выделена нами из хлопкового соапстока, был получен реагент, обладающий депрессорной активностью. В данном разделе целью работы является получение композиционной депрессорной присадки для высокопарафинистой нефти.

Предварительно была изучена депрессорная активность присадки ЛКМА (продукт на основе линолевой кислоты и малеинового ангидрида) конкретно на нефти Акшабулак и Ащысай.

Для введения реагента ЛКМА в испытуемые нефти, вначале дозированное количество реагента вводилось в образец нефти при перемешивании, которое осуществлялось на высокоскоростной мешалке, снабженной термостатирующим устройством. Перемешивание производилось при температуре 45 °С в течение 5 мин при числе оборотов в мешалки – 500 об/мин. Состав ЛКМА вводили в количестве 0,1-0,4 мас.% на нефть, температура застывания исследованных образцов нефти и нефтяного парафина определялась по ГОСТу 20287. Было найдено, что ввод полученного состава присадки (сополимера на основе этерифицированных жирных кислот и малеинового ангидрида) в обезвоженную нефть от концентрации 0,1 % и выше, повышает депрессорную активность, и температуру застывания $\Delta T^{\circ}\text{C}$ испытуемых образцов нефти, которые изменяется в соответствии с результатами, приведенными на рисунке 22.

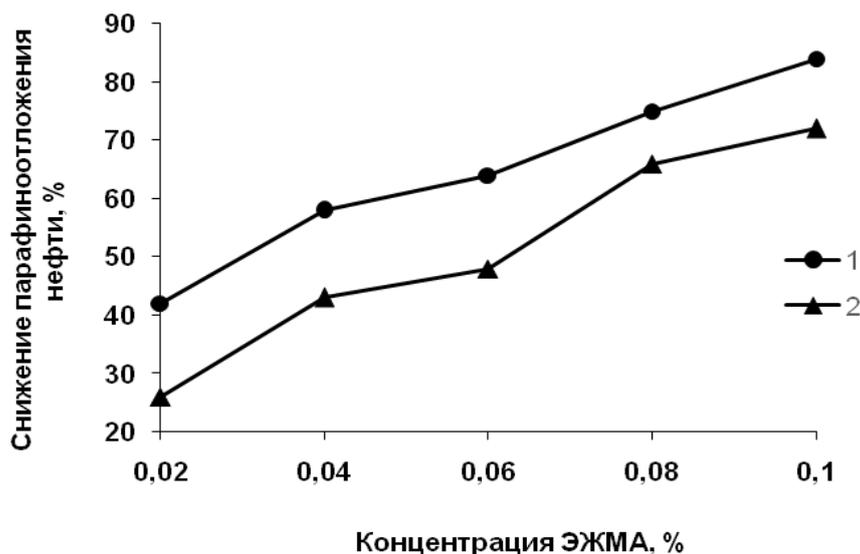


Рисунок 22 - Влияние концентрации реагента ЛКМА на снижение парафиноотложения нефти месторождения «Акшабулак» (1) и нефтесмеси «Акшабулак и Ащысай» (2)

Депрессорную активность ЛКМА исследовали конкретно на нефти Акшабулак и Ащысай, (содержание парафинов составляет соответственно 14,6% и 17,3%). На месторождениях термообработку нефти для подготовки к транспортировке и переработке производят при температуре 60°С. Предотвратить кристаллизацию парафина возможно за счет нагрева нефти до 50-60°С, однако такой способ иногда ведет к излишним затратам и экономически не оправдан. В некоторых случаях проведение температурной обработки практически невозможно осуществить. Понижения температуры

кристаллизации можно достичь путем смешения высокопарафинистой нефти с низкопарафинистой или с растворителями, что также связано со значительными затратами времени и ресурсов.

Результаты экспериментальных данных по исследованию депрессорной активности реагента ЛКМА для нефтей месторождений Акшабулак и Ащысай приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Депрессорная активность состава ЛКМА

Образец нефти	Концентрация реагента в нефти, %	Температура потери текучести, ТПТ, °С	Показатель депрессии, ΔT , °С	Кинематическая вязкость ν , мм ² /с
Акшабулак	0	17	0	82
	0,1	11	6	79
	0,2	3	8	68
	0,3	-7	10	62
	0,4	-12	12	56
Ащысай	0	2	0	90
	0,1	14	6	77
	0,2	6	8	66
	0,3	-8	12	61
	0,4	-14	14	58

Результаты экспериментов, приведенные в таблице 8, показывают, что депрессорная активность полученного реагента ЛКМА составляет, ΔT °С- 32-34, для нефти Акшабулак и 28-29 для нефти Ащысай. Причем, депрессорные свойства при концентрации 0,2-0,3% оказались более эффективными при испытании их на нефти Ащысай, что объясняется, по нашему мнению, с различием состава нефти по содержанию в них парафинов. Кинематическая вязкость нефти Акшабулак также снижалась на 24-26 мм²/с, а нефти Ащысай - на 30-32 мм²/с в присутствии реагента.

Таким образом, в условиях промысловых испытаний (с учетом перспектив его совершенствования, технико-экономических показателей) предлагается реагент ЛКМА, дозировка которого составляет 0,1-0,4 масс %, а показатели депрессии составляют 28-34°С соответственно, для образцов высокопарафинистых нефтей. Кинематическая вязкость при введении реагента для нефти месторождения Акшабулак снижается с 82 до 56 мм²/с, для нефти месторождения Ащысай – с 90 до 58 мм²/с. Технико-экономическая эффективность использования предлагаемого реагента депрессорного действия к парафинистым и высокопарафинистым нефтям обусловлена теми факторами, что в этом случае в трубопроводе значительно снижается вязкость их, что будет способствовать снижению энергетических затрат, связанных подогревом, следовательно с перекачкой нефти.

Композиционная присадка «ЛКМА–ГТ» для высокопарафинистой нефти. Далее для повышения поверхностно-активных свойств получаемой депрессорной присадки нами было исследовано влияние добавки госсипола технического на депрессорную активность полученного реагента ЛКМА. Таким образом, депрессорную активность многофункционального реагента «ЛКМА – ГТ» исследовали в сырой нефти «Нуралы» и смеси нефти «Нуралы : Акшабулак» в соотношениях - 60:40. Результаты эксперимента, представленные в таблице 8, свидетельствуют о том, что при обычной термообработке нефти без добавок депрессорных присадок при 60°С депрессия составляет 3°С. Было найдено, что ввод «ЛКМА – ГТ» в обезвоженную нефть от 50 ppm и выше, повышает депрессорную активность, интенсивность которой увеличивается с повышением концентрации реагента.

Термообработка с реагентом «ЛКМА – ГТ» показывает одинаково высокую депрессорную активность как на товарной нефти месторождения Нуралы с содержанием парафинов - 15,8 %, смол - 5,9 %, так и в смеси нефти Нуралы : Акшабулак. При введении 200 ppm реагента депрессия составляет 18°С, кинематическая вязкость для нефти месторождения Нуралы снижается с 14,2 до 6,0 мм²/с. Следует отметить, что увеличение концентрации реагента начиная от 100 до 200 ppm практически не влияет на температуру текучести сырой нефти смеси Нуралы : Акшабулак.

Таблица 8 - Данные по исследованию депрессорной активности присадки «ЛКМА-ГТ» на сырой нефти месторождения Нуралы (Н) и смеси нефти Нуралы: Акшабулак (НА)

Образец нефти	Содержание реагента, ppm	Температура потери текучести, °С	Депрессия, ΔТ, (°С)	Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с
Нуралы	0	+9	0	14,2
	Термообработка	+6	3	10,4
	50	-3	12	8,8
	100	-3	12	6,7
	200	-9	18	6,0
Нуралы-Акшабулак(60:40)	0	+ 12	0	21,2
	Термообработка	+9	3	19.8
	50	-3	15	18.1
	100	-12	24	14.9
	200	-12	24	10,8

Для смеси нефти Нуралы и Акшабулак при введении 100 ppm реагента депрессия достигает 24°С, кинематическая вязкость снижается с 21,0 до 14,9 мм²/с.

Таким образом, было установлено, что использование реагента на основе жирной (линолевой) кислоты, малеинового альдегида и моноэтаноламина в композиции с техническим госсиполом (ЛКМА – ГТ) в качестве

композиционной депрессорной присадки, благодаря синергетическому эффекту, позволяет снизить значения температуры застывания и улучшить вязкостные характеристики парафинистой нефти. Жирные кислоты (ненасыщенные), полученные путем экстракции их из хлопкового соапстока и гудрона можно считать перспективным исходным сырьем для получения реагентов депрессорного действия [146,147].

На основе имеющихся экспериментальных данных нами были подобраны технологические параметры для получения композиционной присадки с более выраженными, чем исходные реагенты, свойствами снижения и ингибирования отложений парафинистых соединений на внутренних стенках нефтепроводов. Был получен патент на полезную модель №4538 от 11.12.2019 г. «Композиционная депрессорная присадка к высокопарафинистой нефти» [148].

Полезная модель относится к нефтехимии, в частности к присадкам на основе ЛКМА (продукт синтеза на основе линолевой кислоты и малеинового ангидрида), технического госсипола, а также моноэтаноламина, снижающим температуру застывания высокопарафинистой нефти и образование АСПО.

Предложена композиционная депрессорная присадка к высокопарафинистой нефти, содержащая соединение ЛКМА, стабилизатора - технического госсипола, а также моноэтаноламина при следующем соотношении компонентов, масс. %: ЛКМА-20-25; технический госсипол-0,4-0,6; моноэтаноламин – 0,2-0,4; растворитель (дизельное топливо: сивушное масло в соотношении от 90:10, 95:5), объем доводится до 100.

Известен способ получения депрессорных присадок путем прививки к сополимеру этилена с винилацетатом ненасыщенных мономеров: виниловые эфиры монокарбоновых кислот $C_{12}-C_{18}$, алкиловые эфиры ненасыщенных монокарбоновых кислот C_3-C_{12} , ненасыщенные α, β - дикарбоновые кислоты, их диалкиловые C_1-C_{12} эфиры или ангидриды [149]. Перечисленные реагенты проявляют депрессорную активность по отношению к парафинистой нефти, однако незначительно влияют на низкотемпературные свойства нефти с невысокой температурой застывания даже при больших концентрациях присадки и практически не оказывают депрессорного действия при введении в нефтепродукты, то есть предлагаемые присадки обладают очень узким избирательным спектром действия.

Авторы работы [150] с целью повышения эффективности ингибирования парафиноотложений в нефти в качестве полимерного ингибитора использовали сополимеры α – олефинов, содержащие алкильный радикал с $C_{10}-C_{18}$ атомами углерода, и малеиновый ангидрид (МА), этерифицированный спиртами, включающими алкильный радикал с $C_{18}-C_{24}$ атомами углерода. Эффективность данного метода обусловлена способностью сополимера селективно модифицировать кристаллы смоло-парафиновых отложений, уменьшая когезионные силы сцепления между кристаллами парафина и адгезию их к металлической поверхности оборудования. Это дает возможность

поддерживать кристаллы парафина во взвешенном состоянии при добыче и транспорте нефти. Однако данная присадка незначительно снижает температуру застывания нефти.

Известен способ введения ДП в парафинистую нефть, включающий растворение присадки в углеводородном растворителе и смешивание полученного раствора с нефтью, при этом в качестве присадки используют сэвилен, а в качестве углеводородного растворителя используют дизельное топливо [151]. Растворение ДП осуществляют при нагреве дизельного топлива до температуры 65-75°C, а смешивание полученного раствора с нефтью проводят при ее нагреве до температуры 50-55°C, при этом присадку вводят в нефть из расчета 25-35г сэвилена на 1 т нефти. Технический результат - обеспечение реологических свойств обработанной нефти, повышение экономичности способа. Данный патент выбран в качестве прототипа. Однако данная присадка и способ её введения в нефть не обеспечивают снижение АСПО, и практически нет сведений об эффективности её действия относительно температурной депрессии при введении в высокопарафинистые нефти.

Существенным недостатком всех вышеперечисленных депрессорных присадок является также недостаточная их растворимость в нефти и нефтепродуктах, а также избирательность действия к определенным типам нефти и нефтепродуктов.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому изобретению является способ получения депрессорной присадки к нефтепродуктам [152], путем взаимодействия синтетических жирных кислот (СЖК) фракции C₂₁-C₂₅ с пентаэритритом в присутствии окиси цинка. Полученные эфиры на основе жирных кислот и пентаэритрита дополнительно подвергают взаимодействию с фталевым ангидридом при мольном соотношении СЖК: пентаэритрит: фталевый ангидрид (1,2-2,7:1:1). Присадку получают в две стадии. На первой стадии в реактор загружают свободные жирные кислоты (СЖК) и пентаэритрит, взятые в соотношении 1,2 : 1 до 2,7 : 1, а также катализатор окись цинка(2%). Далее на второй стадии в реактор загружают фталевый ангидрид и после 6 часов реакции присадку в псевдокумоле подвергают центрифугированию, затем отгоняют растворитель.

Недостатком данной присадки является то, что для получения присадки используются исходные компоненты, такие как пентаэритрит и фталевый ангидрид, которые имеют относительно высокие температуры кипения: пентаэритрит - 276 °С при 30 мм рт. ст.; фталевый ангидрид - 284°C. Это усложняет технологию получения данной присадки. Кроме того присадка эффективна по отношению к некоторым поганам и незначительно снижает температуру застывания высокопарафинистой нефти.

Задачей данного раздела является создание эффективного состава депрессорной присадки на основе ЛКМА (продукт синтеза на основе линолевой кислоты и малеинового ангидрида), технического госсипола, а также

моноэтаноламина, снижающим температуру застывания высокопарафинистой нефти и образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО).

Предлагаемое техническое решение отличается тем, что для повышения эффективности депрессорной присадки к высокопарафинистой легкозастывающей нефти присадка содержит ЛКМА (продукт синтеза на основе линолевой кислоты и малеинового ангидрида), технический госсипол, а также моноэтаноламин при следующих соотношениях в %: ЛКМА - 20-25; технического госсипола - 0,4-0,6; моноэтаноламина - 0,2-0,4, а в качестве растворителя используется дизельное топливо в смеси с сивушным маслом в соотношении от 90:10 до 95:5, объем доводится до 100. Это отличие позволяет сделать вывод о соответствии заявляемого технического решения критерию "новизна".

Предлагаемый состав обеспечивает значительное снижение температуры застывания высокопарафинистой нефти (температурную депрессию) и образования АСПО, повышает стабильность низкотемпературных свойств нефти при хранении, улучшает реологические свойства ее. Новая совокупность заявляемых существенных признаков позволяет получить новый технический результат.

Как показали проведенные исследования, ЛКМА позволяет получить состав присадки именно для нефти, содержащей парафинистые соединения в пределах концентраций от 15 до 25%. Композиция, полученная на основе выше приведенного состава (ЛКМА) в смеси с техническим госсиполом в растворителе, состоящем из дизельного топлива и сивушного масла, позволяет значительно улучшить растворимость присадки, обеспечить высокую депрессорную активность ее в нефти. Кроме этого присадка позволяет также повысить стабильность низкотемпературных свойств нефти при хранении, улучшить реологические свойства и снизить скорость образования АСПО, что обеспечивает транспортировку нефти при температуре ниже ее температуры застывания.

Анализ известных технических решений показал, что в науке и технике не обнаружено объекта, аналогичного заявляемому по совокупности признаков и преимуществ, не обнаружены сведения о композиционной депрессорной присадки к высокопарафинистой нефти подобного состава, об эффекте повышения свойств присадки за счет введения в его состав ПАВ с стабилизирующим эффектом технического госсипола, о синергетическом эффекте при их совместном присутствии в композиции, что в целом подтверждает вывод о соответствии критериям «новизна» и «изобретательский уровень».

Линолевая кислота, как было сказано выше, бралась из продукта вакуумной дистилляции жирных кислот [133, с.88-92].

Линолевая кислота, используемая для получения присадки ЛКМА это одноосновная карбоновая кислота, имеет в своей структуре две изолированные двойные связи (цис-изомер), ввиду чего она сравнительно легче вступает в

реакцию с малеиновым ангидридом, что делает более реакционноспособной и привлекательной для получения продуктов нефтехимического синтеза.

Композиционный состав готовили простым смешением компонентов в следующей последовательности: в предварительно нагретый до температуры 50°C растворитель добавляли ЛКМА, технический госсипол, моноэтаноламин. Смесь продували азотом и нагревали до температуры 85°C. После достижения необходимой температуры, включали мешалку, и смесь перемешивали при постоянной температуре в течение 4 часов. После завершения цикла перемешивание выключали и содержимое колбы охлаждали до температуры 25-30°C.

Особыми отличиями предлагаемого решения от прототипа является получение состава в %: присадки ЛКМА-ТГ, полученной на основе линоленовой кислоты и малеинового ангидрида - 20-25; технического госсипола - 0,4-0,6; моноэтаноламина - 0,2-0,4. В качестве растворителя используется дизельное топливо в смеси с сивушным маслом в соотношении от 90:10 до 95:5, объем доводится до 100.

Данное техническое решение позволяет решить поставленную задачу и обеспечивает следующие преимущества по сравнению с прототипом:

1 Депрессия температуры застывания для высокопарафинистых нефти в оптимальных условиях достигает 30-32°C при дозировке 25-30 г на тонну нефти (предлагаемая присадка), против 28-30 °C при дозировке 25-30 г на тонну нефти (прототип).

2 Кинематическая вязкость обработанной нефти снижается до значений 5,4-6,1 сСт, что приблизительно 1,3-1,4 раза ниже, чем при использовании присадки прототипа.

3 Используется присадка ЛКМА-ТГ полученная из хлопкового соапстока - побочного продукта переработки масла хлопчатника, что снижает себестоимость полученной композиции.

4 Отложения АСПО снижаются на 80-90%, что является довольно значительным в практике эксплуатации трубопроводного транспорта углеводородов.

5 Стабильность нефтяной композиции (состояние без расслаивания) с заявляемой депрессорной присадки составляет 12-14 месяцев.

Приготовление составов депрессорной присадки с различным содержанием компонентов можно проиллюстрировать на следующих примерах.

Пример 1. В термостойкую трехгорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, загрузили компоненты: предварительно нагретый до температуры 50°C растворитель (смесь дизельного топлива с сивушным маслом в соотношении – 95:5); ЛКМА – 25 г; технический госсипол - 0,4 г; моноэтаноламин – 0,2.

Смесь продували азотом и нагревали до температуры 85°C. После достижения необходимой температуры включали мешалку, и смесь

перемешивали при постоянной температуре в течение 4 часов. После завершения цикла перемешивание выключали, содержимое колбы охлаждали до 25-30°C.

Примеры 2-5 выполняют аналогично примеру 1 в соответствии с составами, приведенными в таблице 9. В таблице приведены составы композиционных депрессорных присадок, характеризующие примеры 1-5, примеры 1-3 характеризуют оптимальные, примеры 4 и 5 – запредельные условия.

Таблица 9 - Состав депрессорной присадки ЛКМА-ТГ

Номер примера	ЛКМА	Технический госсипол	Моноэтаноламин	Растворитель с соотношением ДТ:СМ
1	22,5	0,5	0,40	93:7- 76
2	20,0	0,4	0,30	95:5 – 78
3	25,0	0,6	0,25	90:10 – 73
4	15,0	0,2	0,20	99:1 – 82
5	30,0	0,8	0,15	80:20 – 66

Результаты эффективности предлагаемых депрессорных присадок и прототипа на нефтях месторождения Акшабулак представлены в таблице 10.

Снижение содержания ЛКМА ниже 0,20 масс.% вызывает увеличение кинематической вязкости, а увеличение содержания ЛКМА выше 0,24 масс.% практически не даёт положительного эффекта.

Снижение содержания технического госсипола ниже 0,4 масс.% приводит к снижению депрессии температуры застывания и стабильности нефтяной композиции, а увеличение выше 0,6 масс.% повышает кинематическую вязкость обрабатываемой нефти по сравнению с оптимальным значением примера 1.

Таблица 10 – Влияние состава композиции депрессорной присадки ЛКМА-ТГ на свойства нефти

Номер примера	Депрессия температуры застывания, °С	Кинематическая вязкость при 20°C, сСт	Расход (г) ЛКМА на 1т нефти	Снижение АСПО, %	Стабильность нефтяной композиции, месяц
Прототип	28	7,2	50	-	10
1	33	5,3	24	90	15
2	30	5,5	21	87	14
3	32	5,4	28	90	15
4	22	7,8	18	60	6
5	23	7,5	32	76	14

Снижение содержания моноэтаноламина ниже 0,4 % приводит к уменьшению эффекта ингибирования АСПО, а при увеличении выше 0,5 % эффект ингибирования АСПО продолжает незначительно расти, но при этом депрессия температуры застывания и стабильность нефтяной композиции ухудшается.

При проведении экспериментов было установлено, что для улучшения совместимости новых депрессорных присадок с нефтью и повышения стабильности нефтяной системы в составы депрессорных присадок целесообразным является введение в небольшом количестве (5-10 % от состава растворителя) добавки сивушного масла. Действие сивушного масла объясняется тем, что оно облегчает распределение на границе раздела водонефтяной фазы при смешении реагента с нефтяными эмульсиями.

Таким образом, полученная композиционная депрессорная присадка к высокопарафинистой нефти, включающая ЛКМА, стабилизатор - технический госсипол, а также моноэтаноламин, отличается тем, что она содержит продукт синтеза на основе линолевой кислоты и малеинового ангидрида (ЛКМА-ТГ), а также в качестве растворителя - смесь дизельного топлива с сивушным маслом при следующем соотношении компонентов, %: ЛКМА-20-25; технический госсипол-0,4-0,6; моноэтаноламин – 0,2-0,4; растворитель (дизельное топливо: сивушное масло в соотношении от 90:10, 95:5), объем доводится до 100. Композиционная депрессорная присадка ЛКМА-ТГ к высокопарафинистой нефти при расходе 20-25 г на тонну нефти снижает кинематическую вязкость до 5,3 сСт, АСПО на 85-90%. В этих условиях при стабильности нефтяной композиции депрессия температуры застывания составляет 30-330°C.

3.5 Депрессорные композиты на основе сополимера этилен-винилацетата и технического госсипола

К числу депрессорных реагентов, которые значительно изменяют вязкость парафинистой нефти входят сополимеры этиленвинилацетата, содержащие полиэтиленовый сегмент, соединенный с каркасом винилацетата. В данном разделе для повышения депрессорного действия сополимера были получены его композиты с техническим госсиполом, путем совместного измельчения исходных компонентов в шаровой мельнице. Полученные композиты охарактеризованы ИК - спектроскопией с Фурье-преобразованием, УФ - спектроскопией, а также ЯМР - спектроскопией. Исследовалась температура застывания и вязкость сырой нефти месторождения Акшабулак (Казахстан). Композиты с содержанием технического госсипола 10, 20 и 25 мас.% при дозировке 50, 100, 250 и 500 ppm показали лучшее депрессорное действие в отношении сырой нефти, нежели сополимер этилен-винилацетата. Повышение эффективности композита в сравнение с коммерческим сополимером объясняется возникновением дополнительных неполярных и полярных функциональных групп при образовании композита.

Как было показано выше, увеличение вязкости жидкости, предотвращение или снижение количества твердых парафинов из сырой нефти при низких температурах на стенках трубопроводов является сложной и дорогостоящей задачей для нефтегазовой отрасли [153-156]. Известно, что парафины состоят, главным образом, из нормальных алканов, которые преимущественно приводят к процессу осаждения парафинистых веществ в сырой нефти [157-159]. В Казахстане проблему транспортировки парафинистых, высоковязких нефтей решали тепловыми методами, сущность которых заключается в том, что перекачиваемую нефть с помощью печей подогревали через определённые расстояния (50-100 км) в зависимости от вязкости ее. Однако эти методы в последние годы в силу экологических причин рекомендуется использовать в меньшей степени и таким образом, при транспортировке парафинистой нефти необходимо искать иное решение проблемы.

Одним из хорошо известных решений этой проблемы является использование химических веществ-реагентов, которые могут предотвращать осаждение парафина и (или) удалять парафиновые отложения. При транспортировке высоковязкой нефти эти химические вещества действуют как модификаторы парафиновых кристаллов, депрессанты или улучшители потока, и снижают способность кристаллов парафина к взаимодействию [160-164]. Среди различных видов химических добавок, используемых в качестве депрессантов при транспортировке сырой нефти, особо можно выделить полимеры [165,166]. На практике, например, сополимеры этиленвинилацетата (ЭВА) являются наиболее часто используемыми химическими реагентами, которые вводятся в нефть для предотвращения осаждения парафина на внутренних стенках трубопроводов [167-170]. Химическая структура сополимера этиленвинилацетата (ЭВА) представлена на рисунке 23.

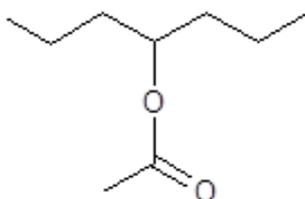


Рисунок 23 - Химическая структура этиленвинилацетата

Молекула этиленвинилацетата состоит из кристаллического полиэтиленового сегмента вдоль винилацетатного каркаса (по типу позвоночника). Как правило, в качестве депрессантов используются композиты с массовой долей винилацетата 18-30 %. Современные теории механизма действия композитов на основе винилацетата как депрессантов включают адсорбцию, сокристаллизацию, нуклеацию и улучшение растворимости парафина [171-175]. Увеличение содержания винилацетата в смеси повышает полярность полимера и его растворимость в нефти, однако увеличение содержания винилацетата одновременно уменьшает сокристаллизацию депрессанта с парафинами.

Одним из способов улучшения свойств полимерных добавок в качестве депрессантов является модификация полимера. Известны новые наногибридные депрессанты с органически модифицированными нано-SiO₂; полученный депрессант снижает температуру застывания модельной нефти с 34 до 5 °С [176].

Привлекательной является идея использования промышленных отходов для модификации исходных полимеров с целью улучшения их свойств как депрессантов. В данной работе исследуется возможность использования технического госсипола для этих целей. Технический госсипол содержит в своем составе до 20 % побочных соединений, которые по химической природе являются кислотами и полифенолами, и поэтому практически не оказывают отрицательных побочных эффектов в составе композитов. Кроме того технический госсипол в разы дешевле чистого, который получается путем трехкратного осаждения уксусной кислотой из технического продукта. Являясь сложным полифенольным соединением, госсипол способствует токсичности хлопкового масла, поэтому это вещество щелочной рафинацией выводится из масла. Госсипол содержит ряд полярных и неполярных групп, обладает высокой растворимостью в масле, а также является реакционноспособным веществом. В данном случае нами было сделано предположение, что композиция сополимера этиленвинилацетата вместе с госсиполом будет обладать более выраженными депрессорными свойствами по сравнению с коммерческим сополимером этиленвинилацетата. Поскольку и госсипол, и сополимер винилацетата являются твердыми веществами при нормальных условиях, они были совместно измельчены в шаровой мельнице для приготовления композитов.

Образец сырой нефти, использованный в работе, был получен с месторождения Акшабулак (Казахстан). Определенная по методике [137] плотность нефти месторождения Акшабулак составила 0,77-0,82 кг/м³, то есть нефть легкая.

Необходимо отметить, что плотность зависит от состава и строения компонентов, а также от температуры, давления и количества газа, растворенного в жидкости. Для углеводородов нефти плотность возрастает, начиная от, нормальных алканов до алкилциклогексанов, алкилбензолов и алкилнафталинов [13, с.360-388].

Выделение госсипола из соапстока рафинирования хлопкового масла проводили следующим образом. Соапсток - продукт щелочной рафинации хлопкового масла был получен с Шымкентмай (Шымкент, Южный Казахстан). Состав соапстока, мас. %: жирные кислоты – 47.4, нейтральные масла – 11.2, влага – 39.5, другие – 1.9.

Заданное количество соапстока загружали в термостойкую в колбу объемом 500 мл, затем добавляли 5%-й раствор серной кислоты до достижения значения рН=4,5-5,0. Образующуюся суспензию подвергли центрифугированию на центрифуге HettichMikro 220 R при 4500 об/мин;

твердую часть обрабатывали авиационным керосином при соотношении твердой и жидкой частей 1:1 (мас.) с помощью магнитной мешалки в течение 30 мин. Образовавшуюся смесь отстаивали в течение 2 ч до четкого разделения жидкой части на три слоя. Средний слой, содержащий коричневые хлопья, аккуратно отделяли от верхнего и нижнего слоя. Твердую часть среднего слоя отделяли от жидкости фильтрованием, дважды промывали экстракционным бензином, и сушили под вакуумом (100 -150 мм рт.ст.) при 60-65 °С. Полученный продукт далее называли как технический госсипол (ТГ).

Приготовление композита «сополимер этилен-винилацетат/технический госсипол» как депрессанта (ЭВА/ТГ). Композит ЭВА/ТГ готовили совместным измельчением predetermined количества исходных компонентов в лабораторной шаровой мельнице NT Machinery IBMT-30 (КазНУ им. Аль Фараби) с керамическим барабаном 0,5 л и керамическими шарами диаметром 8 мм, при массовом соотношении шаров к шихте 6:1 в течение 70 мин. Образующиеся композиты далее тестировались как депрессанты.

УФ спектроскопия была осуществлена с использованием спектрофотометра Shimadzu UV 2600.

ЯМР ¹H спектры были записаны с использованием спектрометра Fourier-300 (Bruker) в институте химии растительных веществ АН РУзб (г. Ташкент). Образцы представляли собой 20% -й раствор в CDCl₃.

Дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) осуществляли в Институте геотехнологических проблем нефти, газа и химии Азербайджанского университета нефти и промышленности (город Баку) на приборе DSC 1 (MettlerToledo) в температурном интервале 46 to 20 °С при скорости охлаждения 5 °С/min.

Определение температуры застывания и вязкости исследуемой нефти определялись в соответствии с методикой, приведенной в разделе 2.3. Перед определением температуры застывания, образцы нефти выдерживались при 60 °С в течение 2,5 ч и охлаждались естественным путем. Вязкость необработанной и обработанной сырой нефти измеряли с использованием вискозиметра (2.3). Образцы исходной и обработанной сырой нефти нагревались до определенной температуры и затем использовались в экспериментах по определению вязкости.

В таблице 11 приведены результаты измерения плотности, содержания парафинов, температуры застывания, а также кинематической вязкости образца сырой нефти.

Таблица 11 - Физические характеристики образца сырой нефти

Свойства нефти	Численные значения
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,8427
Содержание парафинов, мас. %	17.1
Температура застывания, °С	19
Кинематическая вязкость, мм ² /с	218,46

Значение плотности образца сырой нефти показывает, что она относится к среднетяжелым нефтям. Высокое значение парафинов позволяет отнести нефть к высокопарафинистым.

Спектроскопия композита «Сополимер этиленвинилацетат/технический госсипол» (ЭВА/ТГ). Для снятия спектров использовался композит с наиболее высоким содержанием технического госсипола (35%), для усиления эффекта присутствия технического госсипола в композите.

Для получения информации об образовании новых связей при совместном измельчении сополимера этиленвинилацетат и технического госсипола (ЭВА/ТГ), были записаны ИК спектры с Фурье-преобразованием исходных компонентов и продукта их совместного измельчения в мельнице. Полученные спектры приведены на рисунке 24.

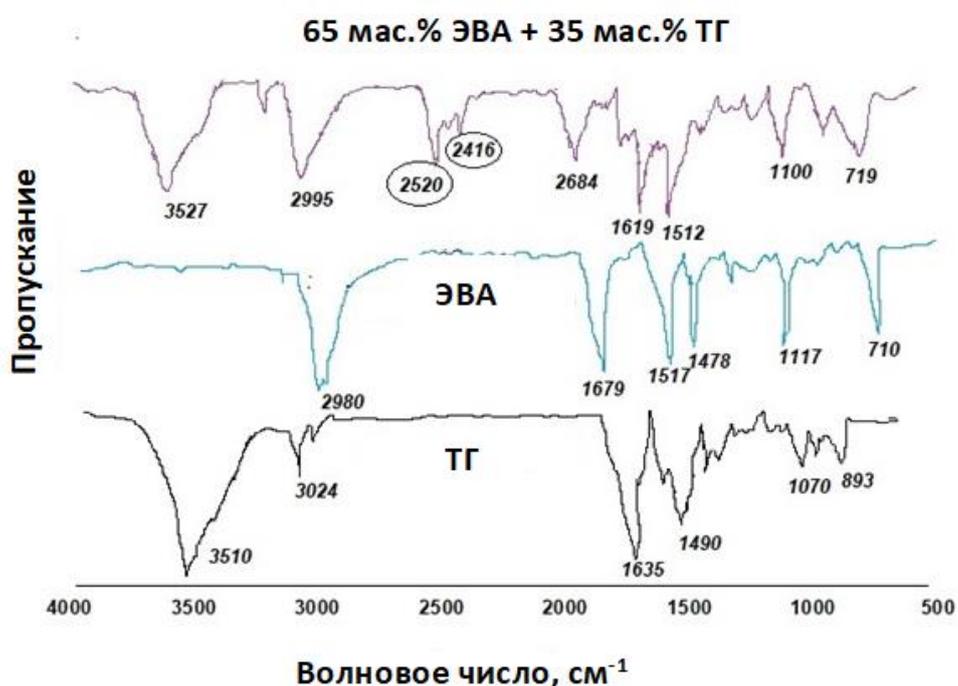


Рисунок 24 - ИК спектры чистого сополимера этиленвинилацетата, технического госсипола (ТГ), а также композита ЭВА/ТГ (65:35 мас. %)

В ИК - спектре госсипола имеется полоса при 3510 см^{-1} для гидроксильной группы, связанной с фенольным группам, а полоса при 3024 см^{-1} отнесена к ароматическим колебаниям - СН. Полосы при 1635 и 1490 см^{-1} связаны с ароматическими связями -С=С- и колебаниями метильной группы, соответственно. В плоскости -СН 1,2-замещенного фенила и вне плана -СН и изгиб кольца наблюдаются при 1070 и 893 см^{-1} соответственно.

В ИК - спектре сополимера наблюдаются полосы при 2980 см^{-1} (колебания – ОН групп), при 1679 , 1517 , и 1478 см^{-1} (C=O, -CH₂ (ethylene), и -CH₃). Полосы при 1117 and 710 см^{-1} связаны с колебанием С-О и О-С-О групп, соответственно.

Все характеристические пики сополимера и технического госсипола сохраняются и в композите; кроме того, появляются новые пики при 2520 и 2416 cm^{-1} . Сличенко О.В. и соавторы установили возможность образования водородных связей в смесях на основе полимеров и добавок [177]. Мы предположили, что указанные пики могут быть связаны с образованием межмолекулярных водородных связей O–H между компонентами смеси.

Для подтверждения (или опровержения) нашей гипотезы об образовании межмолекулярных водородных связей в композите «сополимер этилен-винилацетат / технический госсипол», проведены ЯМР ^1H исследования.

Наша гипотеза состояла в следующем. Если в спектре композита сохраняются те же сигналы протонов, что и в исходных компонентах, значит, не происходит образования никаких межмолекулярных связей. Появление новых сигналов (или сдвиг существующих в область более сильного или слабого поля) будет свидетельствовать об образовании новых связей. ЯМР ^1H спектры композита приведены в таблице 12.

Таблица 12 - Отнесение сигналов протонов в композите «этилен-винилацетат/технический госсипол» (65:35 мас. %)

Номер пика	ppm	Отнесение сигналов ^1H	
		Технический госсипол	Сополимер этилен-винилацетат
1	1.19 (quint)		$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
2	1.41 (q)		$\text{-CH-OCOCH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
3	1.55 (d)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}$	
4	1.76 (t)		$\text{-CH-OCOCH}_3\text{-CH}_2\text{-OCOCH}_3\text{-}$
5	1.93 (s)		$\text{-OCOCH}_3\text{-}$
6	2.16 (s)	CH_3	
7	3.90 (sept)	$\text{H-C(CH}_3)_2$	
8	4.46 (s)		
9	5.24 (quint)		$\text{-CHOCOCH}_3\text{-}$
10	5.73 (s)	H-O_1	
11	6.46 (s)	H-O_6	
12	7.79 (s)	H-C_4	
13	11.13 (s)	CHO	
14	15.19 (s)	H-O_7	

Все сигналы протонов, присутствующих в исходных компонентах, сохраняют свои значения; в то же время, появился новый сигнал, при 4.46 ppm (№8 в таблице 13). Известно, что образование водородной связи сдвигает сигнал протона в область более слабого поля. Мы предполагаем, что один из протонов гидроксильных групп (H-O_1 или $\text{H-O}_1'$) госсипола вовлечен в образование водородной связи с кислородом винилацетата. Тот факт, что сигналы всех протонов сохраняются, свидетельствует о том, что лишь один из

симметричных протонов госсипола (Н-О₁ или Н-О₁′) образует водородную связь.

УФ спектры исходных веществ, сополимера (ЭВА), госсипола (ТГ), а также композита (ЭВА/ТГ) в толуоле, представлены на рисунке 25.

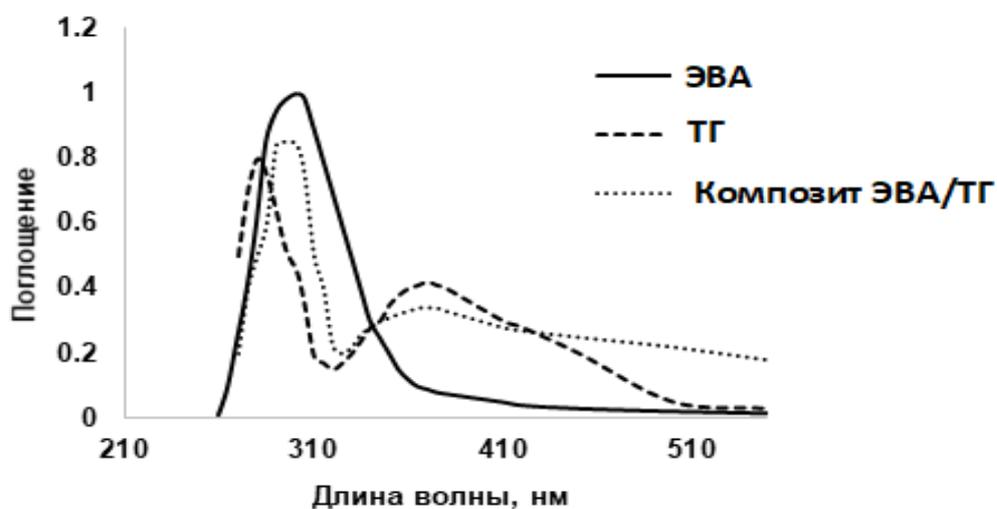


Рисунок 25 – УФ - спектры ЭВА, ТГ, и композита ЭВА/ТГ при концентрации 65:35 мас. % в толуоле

Из рисунка 25 видно, что спектр госсипола имеет узкий пик при 284 нм и широкий пик при 370 нм; сополимер имеет пик при 301 нм. В спектре композита наблюдается один относительно узкий пик при 295 нм и широкий пик при той же длине волны, что и пик на спектре госсипола. Сдвиг максимума адсорбции в УФ спектре композита может объясняться включением молекулярно диспергированного госсипола в сополимер вследствие образования водородных связей между функциональными группами реактантов[178-180].

Была исследована депрессия температуры застывания исходного соединения и полученного композита. В таблице 13 приведено влияние коммерческого сополимера и полученного композита на снижение температуры застывания нефти.

Таблица 13 - Снижение температуры застывания образца сырой нефти в присутствии коммерческого сополимера и композита

Концентрация добавки, ppm	Депрессия температуры застывания, °С					
	ЭВА	Композит ЭВА:ТГ, мас. %				
		90:10	80:20	75:25	70:30	65:35
50	6	8	8	9	3	1
100	9	11	12	9	4	2
250	8	10	10	11	5	4
500	6	7	7	7	6	4

Из данных таблицы 14 видно, что присутствие сополимера в сырой нефти снижает температуру застывания, и наибольшая депрессия достигается при концентрации сополимера 100 ppm. Присутствие технического госсипола совместно с коммерческим сополимером (10-20 мас.% госсипола в композите) приводит к увеличению депрессии в сравнении с чистым сополимером. Наилучшим эффектом обладает композит, содержащий 20 мас.% госсипола, при дозировке 100 ppm. Использование дозировки более 250 ppm снижает депрессорный эффект для всех исследованных добавок.

Определение температуры помутнения проводилось по методике ГОСТ 5066-91 (исо 3013-74) Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации. Для определения температуры, при которой появляются первые кристаллы парафина в нефти (температуры помутнения VAT), была проведена дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК). Термограммы исходной сырой нефти и нефти в присутствии 100 ppm депрессантов приведены на рисунке 26.

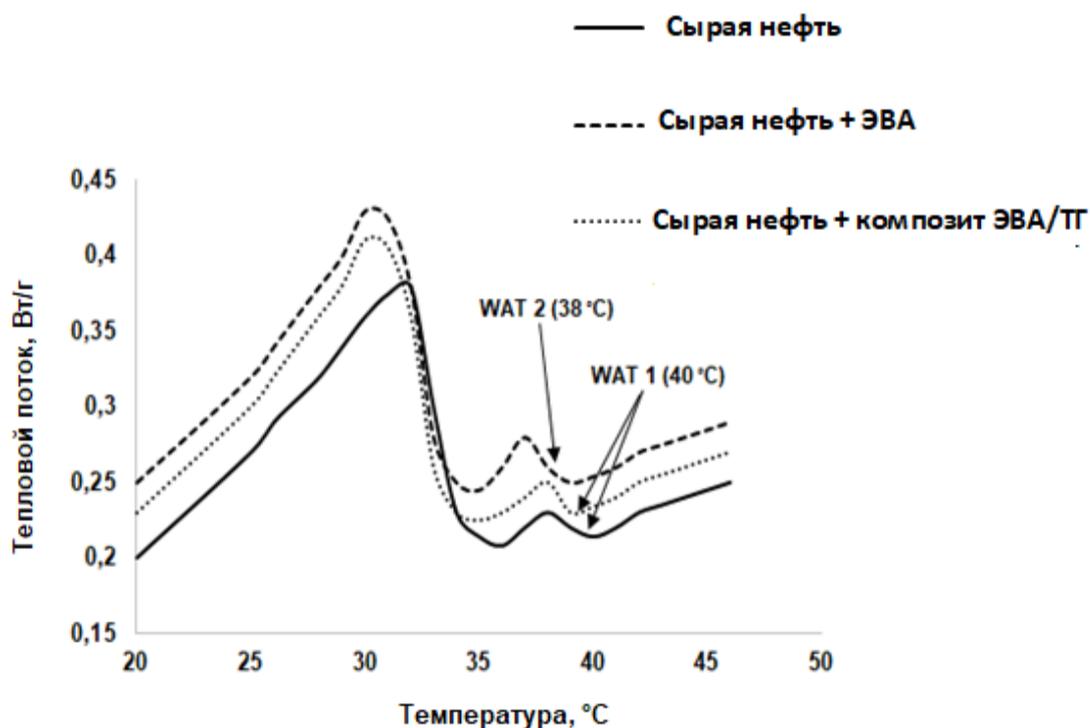


Рисунок 26 - Кривые ДСК сырой нефти и нефти в присутствии 100 ppm сополимера и композита (80:20 мас.%)

На термограммах ДСК, записанных при охлаждении образцов нефти в интервале температур 46 – 20 °С, имеются по два экзотермических пика во всех трех случаях. Температуре помутнения соответствует температура, при которой кривая отклоняется от своего хода. Как можно видеть из рисунка 19, нет различий между температурами помутнения сырой нефти и нефти в присутствии 100 ppm сополимера (WAT 1, 40 °С), тогда как присутствие

композита (20 мас.% госсипола) снижает температуру помутнения на 2 градуса (WAT 2, 38 °C).

Как было показано Liu T. с соавторами [181], первый пик может быть отнесен к осаждению асфальтенов, а второй пик возникает вследствие кристаллизации парафинов из нефти. Принимая во внимание это обстоятельство, можно заключить, что добавление технического госсипола к сополимеру затрудняет осаждение асфальтенов, но не изменяет температуру появления кристаллов парафинов.

Исследование вязкости исходной сырой нефти, нефти с добавкой композита и сополимера проводили по методике, приведенной в разделе 2.3 диссертации. Зависимости вязкости исходной сырой нефти, нефти с добавкой композита (20 мас.% госсипола), а также нефти с добавкой сополимера (дозировка добавок 100 ppm), от температуры, приведены на рисунке 27.

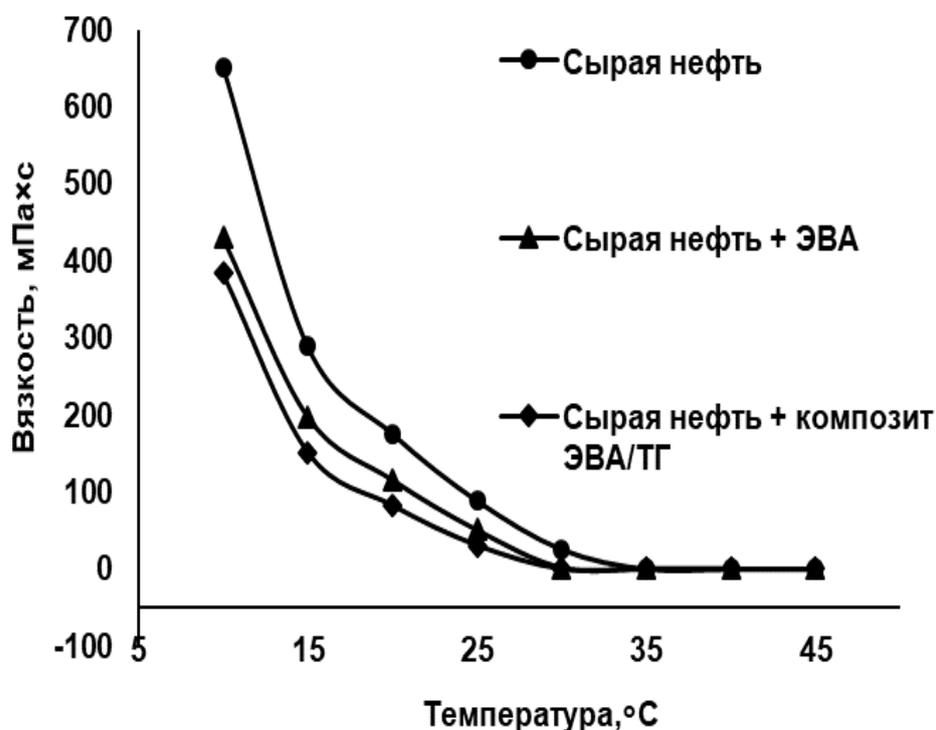


Рисунок 27 - Зависимости вязкости образцов сырой нефти и нефти с добавками депрессорного реагента (100 ppm)

Можно видеть, что при температуре свыше 35 °C вязкости всех трех образцов нефти (исходной и с добавками) принимают невысокие и практически одинаковые значения. При температуре ниже 35 °C, вязкость исходной нефти выше вязкостей нефти в присутствии добавок. Начиная с температуры 31 °C и ниже, вязкость нефти в присутствии композита становится ниже, чем вязкость, обработанная сополимером. Например, при 10 °C, вязкости образцов составили, соответственно, 384 и 430 мПа·с. Таким образом, композит повышает

текучесть сырой нефти при низких температурах в большей степени, чем сополимер, при той же дозировке (100 ppm).

Для объяснения предполагаемого нами механизма действия композита «этилен-винилацетат/технический госсипол» как депрессора, рассмотрим структуру обоих исходных веществ.

Химическая структура одной из таутомерных форм госсипола представлена на рисунке 28.

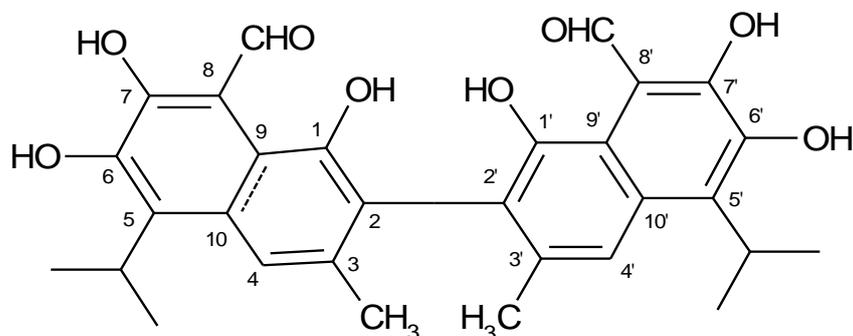


Рисунок 28 - Химическая структура госсипола

Как показано на рисунке 28 структура госсипола состоит из двух нафталиновых колец, соединенных одинарной связью между углеродными атомами 2 и 2'. В составе госсипола имеются 6 гидроксильных групп, 2 из которых (в позициях 1- и 1'-) являются наиболее реакционноспособными. Гидроксильные группы, а также две альдегидные группы (позиции (8- и 8')) представляют липофобную область молекулы, тогда как две метильные (позиции 3- и 3'-) и две изопропильные (позиции 5- и 5') группы представляют липофильную область молекулы госсипола [182].

Ввиду своей высокой реакционной способности, госсипол, при взаимодействии с сополимером, образует с ним водородные связи, как это было показано УФ спектроскопией. Возможность образования водородных связей между реагентами при их совместном измельчении в шаровой мельнице была показана в работах [183-185].

Если содержание винилацетата в сополимере составляет 25 мас.%, значит, можно допустить, что винилацетатные группы расположены при каждой пятой $-CH_2$ группе сополимера. Так как сигнал одного из двух протонов гидроксильных групп госсипола в позициях 1- и 1'- в ЯМР спектре сохраняется, можно предположить, что лишь один протон образует водородную связь с сополимером. Предполагаемая структура композита представлена на рисунке 29.

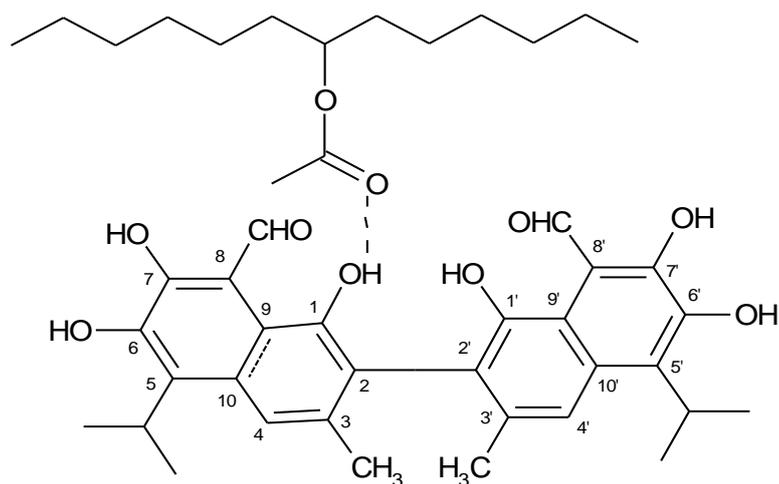


Рисунок 29 - Предполагаемая структура композита «этилен – винилацетат/технический госсипол»

Полученный композит имеет как неполярные (алкильные), так и полярные (винилацетатные, гидроксильные и альдегидные) группы, что позитивно сказывается на торможении парафинообразования. Как было показано в обзорной работе [186], алкильная часть цепи является критическим фактором, влияющим на эффективность депрессора. То есть, введение алкильных групп в исходный сополимер может увеличить депрессорную способность добавки.

Таким образом, водородные связи, способствующие образованию композита, способствуют повышению эффективности полученного нами сополимера как депрессора для нефти. Соплимер либо совместно кристаллизуется с молекулами парафина, либо включается в растущие кристаллы парафина. Сходство этиленового сегмента сополимера с молекулами парафина приводит к взаимодействию между ними в процессе роста кристаллов. Госсиполовая часть композита по структуре отличается от парафина. Поэтому госсиполовая часть в композите отвечает за предотвращение кристаллизации парафина, что, в конечном счете, делает осаждение парафина более слабым.

На основе коммерческого сополимера «этилен – винилацетат» и технического госсипола, получен композит - ЭВА/ТГ, композит протестирован как реагенты, обладающие депрессорным действием для сырой парафинистой нефти. В соответствии с результатами эксперимента, композиты, содержащие в своем составе 10, 20, и 25 мас. % технического госсипола показали более высокую эффективность как депрессоры, чем исходный сополимер, при дозировке 50, 100, 250 и 500 ppm. Более высокие значения показал композит, содержащий 20 мас. % госсипола, который снижает температуру застывания нефти на 12 °С при дозировке 100 ppm, тогда как исходный сополимер снижал температуру застывания испытуемой нефти на 9 °С при той же дозировке. Кроме того, композиты эффективнее улучшают текучесть нефти, нежели сам сополимер.

Более высокая эффективность композитов как депрессоров в сравнении с коммерческим сополимером объясняется появлением дополнительных неполярных и полярных групп в исходном сополимере. Эта новая часть композита отличается по структуре от кристаллов парафина и может предотвращать рост этих кристаллов. Более подробно результаты исследований были опубликованы нами в работе [187].

3.6 Экономическая эффективность и опытно-промышленные испытания реагентов-депрессаторов для парафинистой нефти

Расчет экономической эффективности производился на основе полученной нами композиционной депрессорной присадки к высокопарафинистой нефти (Патент на полезную модель №4538 от 11.12.2019 г), содержащей соединение ЛКМА (продукт синтеза на основе линолевой кислоты и малеинового ангидрида, стабилизатора - технического госсипола, а также моноэтаноламина) при соотношении компонентов, приведенном в разделе 3.4.

Исходными данными для осуществления расчета явились цены на сырье (гудрон, соапсток, малеиновый ангидрид, технический госсипол) вспомогательные материалы, энергетические средства и заработная плата. Калькуляция себестоимости по всем статьям расходов и доля внепроизводственных расходов, отнесенная на себестоимость, рассчитывалась самостоятельно и по оценкам завода изготовителя. Суммарная калькуляция себестоимости производства депрессорной присадки «ЛКМА» рассчитывалась исходя из оптимального технологического режима. Для переработки 800 тонн в год гудрона или соапстока требуется организация непрерывного производства в 2 смены. Стоимость 1 кг хлопкового гудрона на АО «Шымкентмай» в 2020 году составляла 22 и 20 тенге, соответственно с тарой и без нее. Стоимость 1 кг хлопкового соапстока и технического госсипола практически такая же, как и гудрона. Стоимость 1 кг малеинового ангидрида составляет порядка 1800 тенге (320 рублей). Структура затрат на производство продуктов переработки сырья представлена в таблице 14.

Таблица 14 - Структура затрат на производимую продукцию

Экономические элементы затрат	Затраты, %
Сырье и основные материалы	80
Вспомогательные материалы	2,5
Топливо	0,3
Энергия	0,6
Амортизация	1,6
Заработная плата и отчисления на социальное страхование	9,2
Прочие затраты	0,8
Итого	100

Для расчета экономического эффекта производства депрессорной присадки «ЛКМА» при переработке соапстока и гудрона было применена стандартная номенклатура основных статей калькуляции: сырье и материалы; топливо и энергия на технологические цели; заработная плата производственных рабочих; начисления на заработную плату производственных рабочих; общепроизводственные расходы; общехозяйственные расходы; прочие производственные расходы; коммерческие расходы [188,189].

Экономический эффект рассчитан по показателю затрат на 1 товарной продукции. Абсолютная экономия от снижения себестоимости товарной продукции в планируемом периоде рассчитывается по формуле:

$$\mathcal{E}_{\text{абс.т.п.}} = \frac{Z_{\text{тнб}} - Z_{\text{тпн}} \cdot \text{ТП}}{100}; \quad (3.6)$$

Исходя из тех же данных определяют процент снижения затрат на 1т товарной продукции в планируемом периоде в сравнении с отчетным периодом ($S_{\text{т.п.}}$):

$$S_{\text{т.п.}} = \frac{Z_{\text{тнб}} - Z_{\text{тпн}}}{Z_{\text{тнб}}} \cdot 100; \quad (3.7)$$

где $Z_{\text{тнб}}$ – затраты на 1т. товарной продукции в отчетном периоде, тг; $Z_{\text{тпн}}$ – то же, в плановом периоде; ТП – стоимость товарной продукции в плановом периоде, тыс. тг.

Следует иметь в виду, что на уровень затрат оказывает влияние целый ряд факторов, в том числе изменение норм расхода и цен на материалы, рост производительности труда, изменение объема производства и другие. Ввиду этого, при расчетах необходимо определить влияние каждого из вышеперечисленных факторов на общий экономический эффект.

Себестоимость продукции складывается из заводской себестоимости и непроизводственных расходов. Полная себестоимость представляет собой производственную себестоимость плюс производственные и внепроизводственные расходы. В статье «Сырье и материалы» рассчитывалась стоимость сырья и материалов (покупных и собственных), составляющих основу выпускаемых депрессорных присадок плюс транспортные расходы (5%), а также затраты на дополнительные материалы. По статье «Топливо и заработная оплата» и «отчисления на социальные нужды» рассчитывались расходы, предусмотренные действующими законодательствами. Заработная плата подсчитывалась из расчета операторам, механикам и машинистам. В среднем заработная плата на 12 единиц, в том числе инженерно-технических работников (ИТР) в месяц составила 90000(90000x12=1080 000). В статье «Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования» учитывались затраты на амортизацию, текущий ремонт оборудования, перемещение грузов на территории предприятия. Цеховые, общезаводские, непроизводственные

расходы также включали затраты на содержание персонала, доставку продукции и сырья [190-191]. Суммарная калькуляция приведена в таблице 15.

Таблица 15 - Затраты на производство продукции депрессатора «ЛКМА» по статьям калькуляции

Наименование затрат	Единица изм.	Норма расхода	Цена на единицу (тенге)	Сумма (тенге)
1 Сырье и материалы				
Основное сырьё:				
малеиновый ангидрид	тонна	0,875	120 000	105000
гудрон (Соапсток, ТГ)	тонна	0,м313	10000	3130
Остальные материалы	тонна	0,125	30000	3750
Итого				111 880
2 Топливо и электроэнергия на технологические цели				
Электроэнергия	т.квч.	3,7	4968	18381,6
Пар водяной	г. кал	3,290	3355	11037,9
Вода оборотная	т.м ³	8,420	3428,2	28865,4
Итого				58 284,9
3 Заработная плата производственных рабочих	тенге	-	-	150000
4 Начисления на заработную плату производственных рабочих (40%)	тенге	-	-	60000
5 Общепроизводственные расходы -10% к оплате труда основных производственных рабочих.				15000
6 Общехозяйственные расходы -20% к оплате труда основных производственных рабочих.				30000
7 Расходы на транспортировку и фасовку – 5% к производственной себестоимости.				210064.5
Полная себестоимость				420 128, 9

Таким образом, себестоимость промышленного производства депрессорного реагента «ЛКМА» составила 420 128,9 тенге за тонну продукции. Далее определили уровень цены изготовителя за одну тонну депрессатора и размер прибыли от реализации одной тонны, если приемлемая для изготовителя рентабельность составляет 20%.

Цена изготовителя за 1 тонну равна $420\,128,9 \times 1,2 = 504\,154$ тенге. Прибыль от реализации одной тонны составляет $504\,154 \times 0,2 = 100830,8$ тенге (таблица 16).

Таблица 16 - Расчет экономической эффективности от производства и реализации 100 тонн реагента-депрессатора «ЛКМА»

Наименование	Объем продукции, т	Себестоимость 1т продукции (тенге)	Цена за 1 т (тенге)	Прибыль от реализации 100 т продукции, (тенге)	Уровень рентабельности, (%)
Депрессорная присадка «ЛКМА»	100	420 128,9	504 154	10083000,8	20

Для сравнения нами бралась депрессорная присадка Difron 3004 для снижения температуры застывания сырой нефти. При вводе присадки в нефть дозировка ее зависит от исходных параметров нефти и обычно составляет от 100 до 1000 ppm (температура застывания – 33°C). Цена депрессорной присадки к нефти колеблется в некоторых пределах и зависит в основном от того, насколько данная присадка обеспечивает снижение температуры текучести перекачиваемой нефти. Стоимость за литр 25% -го раствора присадки составляет, примерно, 300 рублей или 1700 тенге (300x5,71) за 1 кг. В данном случае мы не располагаем данными по себестоимости тонны сравнительной присадки и исходим только из ее розничной (1700 000 тенге/т) и оптовой цены присадки Difron 3004(1190 000 тенге/т).

С учетом вполне конкурентной цены за 1 тонну – 504 154 тенге, завод-изготовитель обеспечивает себе с реализации 100 тонн продукции прибыль в размере 10083000,8 тенге. Эффект потребителя от приобретения отечественной продукции выражается не только в прямой экономии средств от разности оптовых цен с зарубежным аналогом. Проведенный анализ полученных результатов показывает, что производство и потребление отечественной депрессорной присадки «ЛКМА» обеспечивает не только прямой экономический эффект заводу-изготовителю и потребителю, но и значительный экологический эффект от утилизации гудрона и соапстока.

По результатам проведенных нами исследований были проведены опытно-промышленные испытания полученных реагентов депрессорного действия на предприятии ВУОУ АО «КазТрансОйл».

Целью испытаний было определение эффективности новых депрессорных присадок, предназначенных для улучшения низкотемпературных свойств нефтей и снижения их вязкости при транспортировке. В качестве объектов испытаний были использованы две депрессорные присадки ЭЖК и БЭГ,

полученные в ЮКУ им. М. Ауэзова: композиционные депрессаторы на основе этерифицированных жирных кислот и бутилового эфира жирных кислот (БЭГ).

Испытания проводили в соответствии с национальным стандартом РК СТ РК 2494-2014. Депрессорные присадки для нефти и нефтепродуктов. (Астана, 2014) и с учетом рекомендаций «О порядке организации и проведения опытно-промышленных испытаний новых видов технологий и оборудования для добычи нефти».

Результаты опытно - промышленных испытаний приведены в приложении А. При обычной термической обработке нефти без добавления присадки при 60°C депрессия составила 3-4°C. Было установлено, что ввод полученных составов присадки ЭЖК и БЭГ в парафинистую нефть Акшабулак и нефтесмеси Акшабулак - Ащысай (60:40) от концентрации 0,01-0,05 % и выше, повышает депрессорную активность в испытуемых образцах нефти на 8-14°C и 14-22°C соответственно. Кинематическая вязкость нефти и нефтесмеси также снижалась на 6-11 мм²/с в присутствии реагентов БЭГ и ЭЖК.

Предложенные реагенты депрессорного действия по эффективности действия не уступают применяемым образцам, по себестоимости в 2 раза ниже, так как получают на основе отходов производства - жирных кислот дистилляции хлопковых гудронов и соапстоков. Реагенты депрессорного действия могут быть использованы при транспортировке парафинистых и высокопарафинистых нефтей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных экспериментальных данных сделаны следующие основные выводы:

1 Установлена возможность получения депрессорных присадок для парафинистой нефти с использованием хлопковых гудронов и соапстоков. Разработана технология получения на основе пропилен - этиленовых полимеров депрессорной присадки «ГЭПАС».

2 Получена присадка на основе малеинового ангидрида и линолевой кислоты хлопкового соапстока. Показано, что при синтезе присадки ЛКМА-ТГ жирная кислота взаимодействует с малеиновым ангидридом по месту атома углерода молекулы ангидрида с сопряженной связью.

3 Разработана технология получения депрессорной присадки на основе бутиловых эфиров жирных кислот. Предложена структура присадки ЛКМА, полученной на основе малеинового ангидрида и эфиров жирных кислот и показано, что добавка ее при концентрации 0,4-0,6% в нефть снижает вязкость и температуру застывания.

4 Получена композиционная присадка к высокопарафинистой нефти, депрессорные композиты на основе сополимер этилен-винилаацетата и технического госсипола (ЭВА/ТГ). Предложена структура композиционной депрессорной присадки ЭВА/ТГ, показано, что данный реагент при концентрации 250 ppm в нефти вызывает депрессию на 10-12°C. Установлено, что взаимодействие сополимера этиленвинилцетата с молекулами госсипола происходит благодаря водородным связям групп О-Н... по месту атомов углерода в положении 1 и 1' нафталиновых ядер госсипола и этиленвинилцетата.

5 Проведен расчет экономической эффективности полученных реагентов депрессорного назначения. Проведенные опытно-промышленные испытания полученных депрессорных присадок на предприятии ВУОУ АО «КазТрансОйл» показали, что предложенные реагенты депрессорного действия по эффективности действия не уступают применяемым образцам, по себестоимости в 2 раза ниже, так как получаются на основе отходов производства - жирных кислот дистилляции хлопковых гудронов и соапстоков.

Приведенный в диссертации анализ трубопроводного транспорта нефти, осуществляемый национальной компанией АО «КазТрансОйл» показывает, что на месторождениях Кызылординской области (Кумколь, Акшабулак, Ащысай, Нуралы и другие) добываемые нефти являются эмульсионными, а также содержат значительное количество парафинов. Это усложняет задачу быстрого и экономичного способа доставки подготовленной нефти до пунктов хранения и переработки. Тепловые методы, которые до настоящего времени применялись при трубопроводном транспорте парафинистой нефти сегодня в силу известных причин не рекомендуются.

Для транспортировки парафинистой нефти целесообразным является использование химических реагентов, при условии, что данные реагенты депрессорного действия не будут оказывать влияние на качество перерабатываемой нефти. Следует отметить, что химические реагенты депрессорного действия, добавляемые к высоковязкой нефти, при ее транспортировке являются, главным образом, привозными и относительно дорогими, в ряде случаев ухудшают качество товарной нефти. В связи с изложенным автором была решена актуальная задача разработки новых видов депрессоров парафиноотложения для высокозастывающих и высоковязких нефтей и расширение ресурсов сырья для этой цели. В данной диссертационной работе было показано, что наряду с длинноцепочными алканами разветвленного строения и их полимерами, перспективным сырьем для получения новых присадок, а также композиции на их основе являются побочные продукты переработки хлопкового масла, в частности, гудроны дистилляции жирных кислот, соапстоки и технический госсипол.

Разработанные технологии, выводы и обоснования вносят вклад в химическую технологию органических веществ и имеют практическое значение для трубопроводного транспорта парафинистой нефти Республики Казахстан. Полученные автором химические реагенты депрессорного действия могут быть использованы при транспортировке парафинистой нефти.

В заключение следует отметить, что предложенные реагенты депрессорного действия, а также композиционные составы на их основе по эффективности действия не уступают применяемым образцам, отличаются относительно невысокой себестоимостью, так как получают на основе отходов производства - жирных кислот дистилляции хлопковых гудронов и соапстоков.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Коршак А.А., Шаммазов А.М. Основы нефтегазового дела. Учебник для ВУЗов. Издание второе, дополненное и исправленное: — Уфа: ООО «ДизайнПолиграфСервис», 2002 - 544с.
2. Егоров О.И., Аманиязова Г.Д., Омарова А.И. Нефтегазовый комплекс Прикаспийского региона: проблемы и пути их решения // Нефть и газ.-2018.- №3-С.122-126.
- 3 Надиров Н.К. Так начиналась история // Нефть и газ.-2009.-№2.-С.13.
- 4 Османов Ж.Д., Климов П.В., Махмотов Е.С., Саяхов Б.К. Состояние и перспективы развития транспорта нефти и газа Казахстана // Нефть и газ.-2019.- № 3.- С.- 86-101.
- 5 Каменщиков Ф.А. Тепловая депарафинизация скважин.- М.: Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005.- 254с.
- 6 Каменщиков Ф.А. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений растворителями. – М.: Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2008.- 384с.
- 7 Персиянцев Н.М. Добыча нефти в осложненных условиях. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр».-2000. – 384с.
- 8 Карабалин У.С. Результаты деятельности министерства нефти и газа РК за 2013 г. и перспективы развития нефтегазовой отрасли // Нефть и газ, №3.- 2013. –С.7-18.
- 9 Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. В 5 т.Т.2. Добыча, Подготовка. Транспортировка. - Алматы: «Ғылым», 2001.-344с.
- 10 Биккулов АЗ., Шаммазов А.М. Механизм парафиноотложения в гидродинамических условиях // Известия вузов. Нефть и газ, - 1998. - №5 - С.100-105.
- 11 Иванова И.К. Физико-химические подходы к выбору эффективных растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений. Автореф. ... докт. хим. наук. 02.00.13 - Нефтехимия. ИХН СО РАН. Якутск. – 2020.- 47с.
- 12 Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288с.
- 13 Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана: в 2-х частях. Часть 2.-Алматы: «Ғылым», 1995.- 400с.
- 14 Муллаев Б.Т., Саенко А.Е. Первоистоки Мангышлакской нефти. Месторождение Жетыбай. В 2-х томах. Киев: Издательство Стрельбитского, 2019. 1 том - 417с.
- 15 Гаррис Н.А., Гаррис Ю.О., Глушков А.А. Построение динамической характеристики магистрального трубопровода (модель вязкопластичной жидкости) // Нефтегазовое дело, 2004.-С.1-13.
- 16 Алдыяров Т.К. Разработка перспективных технологии транспортировки казахстанских нефтей с аномальными свойствами по магистральным нефтепроводам: дис.... канд. техн. наук: 25.00.19- Строительство и

эксплуатация газонефтепроводов, баз и хранилищ. Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа.2005.-181с.

17 Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. - М.: Химия,1990.-238с.

18 Коршак А.А., Шманов Н.Н., Мамонов Ф.А., Пирогов А.Г., Махмотов Е.С., Нечваль А.М. Магистральные трубопроводы. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2008. – 447с.

19 Trivedi V.C., Culbertson V.M. Maleic anhydride. – N.Y.: Plenum Press, 1982.- 800 p.

20 Филимошкин А.Г., Косолапова В.Ф. Особенности микроструктуры сополимера винилацетат-малеиновый ангидрид // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б, 2003. – Т. 45. –№ 1. – С.110–112.

21 Иванов В.И., Башкатова С.Т., Захарова Э.Л., Динцес А.И. Использование сополимеров этилена с винилацетатом в качестве присадок к нефтепродуктам //ХТТМ, 1982. №3. -С.55-58.

22 Кучевская А.С. и др. Динамика микроструктуры сополимеров малеинового ангидрида // Известия Томского политехн. ун-та. - 2011. -Т. 318.- № 3,С. 121-126.

23 Кучевская А.С. Структура и реакционная способность низкомолекулярных моделей некоторых сополимеров малеинового ангидрида. Диссер. ...канд. хим. наук. 02.00.04 - Физическая химия.ТГУ,Томск.- 2011.- 105с.

24 Сечко Е.В. Адгезионные свойства бинарных смесей полиолефинов.диссер. ...канд. техн. наук. 17.06.05.-Технология и переработка полимеров и композитов. Казан.гос. технол. ун-т,Казань- 2010.- 142с.

25 Патент №614043США. Присадки, понижающие температуру помутнения среднестиллятных топлив. Оpubл. 07.11.2000. - ИСМ. – 2001.– Вып. 44, №11. - С.10.

26 Патент№4240916 США.Pour point depressant additive for fuels and lubricants.Оpubл. 23.12.80.

27 Patent US4652611USA. Low-temperature fluidity improver / Kuroda K., Yoshimi K., Baba T.; 24.03.87.– Issue 61, № 2.

28 Миньков В.А., Сопина В.Е., Закордонец О.П., Ершов В.А., Некрасова Л.А. А.С. 1168580 СССР. Способ предотвращения образования смолопарафиновых отложений в нефтепромысловом оборудовании. Оpubл.23.07.85, Бюл. №27.

29 Патент РФ № 2181136. Способ получения депрессатора для нефтепродуктов / Агаев С.Г., Глазунов А.М; Оpubл. 10.04.2002, Бюл. № 1.

30 Патент РФ № 2183657. Депрессатор для нефтепродуктов / Глазунов А.М., Агаев С.Г. Оpubл. 20.06.2002, Бюл. № 5.

31 Предпатент РК №0268.1. Депрессорная присадка для высокопарафинистых нефтей и нефтепродуктов и способ ее получения / Бойко

Г.И., Любченко Н.П., Шайхутдинов Е.М., Маймаков Т.П.; Оpubл. 07.11.2006, Бюл. № 1.

32 Предпатент РК №0267.1 Депрессорная присадка для высокопарафинистых нефтей и нефтепродуктов и способ ее получения / Бойко Г.И., Любченко Н.П., Шайхутдинов Е.М., Маймаков Т.П.; Оpubл. 07.11.2006, Бюл. № 7.

33 Патент №3920622 США. Polymers comprising vinyl aromatic, C₆H₅CH=CH₂ (L to C₆H₅CH=CH₂) olefins are useful as lubricant additives. Оpubл.18.11.75.

34 Иванов В.И., Тертерян Р.А., Лившиц С.Д. Депрессорная присадка к дизельным топливам //ХТТМ. -1983. №8. -С.40-41.

35 Оразбекулы Е. Модифицированный сополимер малеинового ангидрида и его модельные соединения – новые химические реагенты для подготовки нефтей к транспортировке и переработке. Диссертация доктора философии (PhD). 6D073900 – Нефтехимия, Алматы- 2013.-120с.

36 Патент РФ № 2337942. Депрессорная присадка для парафинистых и высокопарафинистых нефтей. Егоров С. А. и др.; Оpubл. 10.11.2008.

37 Буров Е. А. Исследование эффективности действия функциональных присадок в дизельных топливах. Дисс. ...канд. хим. наук. 02.00.13 – Нефтехимия, РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, Москва.- 2015-26с.

38 Махмотов Е.С. О депрессорных присадках для транспорта высоковязких и высокозастывающих нефтей и нефтесмесей // Известия Научно -технического общества «КАХАК». Алматы. 2010, № 3 (28).- С.33-45.

39 Надиров Н.К. Как сделать Казахстан самой конкурентоспособной и передовой нефтяной страной мира. Нефть и газ. 2020. № 3-4. С.-7-50.

40 Юкин А.Ф. Управление тепловыми режимами транспорта вязких и застывающих нефтей и нефтепродуктов: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. 25.00.19 - Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ. Уфимский государственный нефтяной технический университет. Уфа – 2004. – 49с.

41 И.Ш. Ислямов. Использование полимерных присадок. Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2012. №2.-С.124-129.

42 Махмотов Е.С. Депрессорные присадки для нефти // Труды КазНТУ. - 2010. - №4 (80). - С. 31-36.

43 Аргишкина О.М. Исследование влияния групповых компонентов нефтей на их температуру застывания // Материалы 47-ой научно-технической конференции молодых ученых. Т.1, УГНТУ. - Уфа, 1996.-С.102-103.

44 Таранова Л. В., Гуров Ю. П., Агаев В. Г. Механизм действия депрессорных присадок и оценка их эффективности // Материалы конференции «Современные наукоемкие технологии». – №4. –2008. – С.90-91.

45 Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011.– № 1. – С. 268-284.

46 Бешагина Е.В. Кристаллизация нефтяных парафинов в присутствии поверхностно-активных веществ // Нефтегазовое дело. – 2007. - С.1– 8.

47 Пивоварова Н.А. О свойствах и строении нефтяных дисперсных систем // Вестник АГТУ. – 2008. – № 6 (47). – С.138-144.

48 Биккулов АЗ., Шаммазов А.М. Механизм парафиноотложения в гидродинамических условиях // Известия вузов. Нефть и газ, - 1998. - №5 - С.100-105.

49 Сюняев З. И. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия. – 1990. – 224с.

50 Борсуцкий З.Р., Ильясов С.Е. Исследование механизма магнитной обработки нефтей на основе результатов лабораторных и промышленных испытаний // Нефтепромысловое дело - №8. - 2002. - С.28 – 37.

51 Фозилов С. Ф., Атауллаев Ш. Н., Мавлонов Б. А., Норова М. С. Изучение депрессорных свойств многофункциональных полимеров на основе низкомолекулярного полиэтилена и частичного гидролизованного полиакрилонитрита // Молодой ученый. - 2014. - №2. - С.263-266.

52 Ковач В. И. Магнитная активация жидкости как метод защиты от коррозии и парафиноотложений // Нефтяное хозяйство. – № 10. – 2002. – С.126-128.

53 Semihina L. P. Research of electromagnetic fields effect on oildewatering level // Oil industry.– 2006. – №1. – P. - 100-101.

54 Патент РФ №2276252. Состав для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений (варианты) / Трушков А. В. заявл.10.11.2004; Опубл. 10.05.2006;Бюл. №13 – 6с.

55 Сомов В.Е. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2002. 292с.

56 Плешакова Н.А. Гидрооблагораживание масляных фракций нафтеноароматической нефти // Нефтехимия. 2008. № 5. С. 344-351.

57 Заклева Р.Р. Получение базовых масел III группы качества по классификации API из тяжелого углеводородного сырья с применением гидрокаталитических процессов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 17. С. 209-212.

58 Ахметов С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. - СПб: Недра, 2006. С. 465-554.

59 Грушова Е. И., Талерко Е. С. Способ очистки минеральных масел: пат. 7236 Республика Беларусь. № 20020324; заявл. 17.04.02; опубл. 30.09.05. бюл. 2005. № 3. 2с.

60 Грушова Е. И., Михалева Е. В. Влияние модификатора на депарафинизацию масляных дистиллятов // Труды БГТУ. Серия IV, Химия и технология орган.в-в. 2002. Вып. XVI. С. 16-63.

61 Технология переработки жиров/ Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнена, Л.И. Янова и др. / Под ред. Проф. Н.С. Арутюняна. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Пищепромиздат, 1998.- 452с.

- 62 Беззубов Л. П. Химия жиров. 5-е изд. — М.: Пищевая промышленность, 1995. - 289с.
- 63 Пекок А. Химия – 21 век. Нанохимия // NewSci. – 2011, №1 – 2.– С.14 - 16.
- 64 Зайцева Л.В., Нечаев А.П. Инновационные технологии получения и модифицирования масел и жиров // Масложир. пром-ть. – 2012, №6. - С.10 – 15.
- 65 Дубовик О.А., Зинченко И.В. Моделирование механизма самопроизвольного эмульгирования смесей жир/масло – водный раствор едкого натра //Сборник трудов 19-ой Международной научн. конф. Математические методы в технике и технологиях. ММТТ - 2006. Воронеж. –2006. – С.44 -51.
- 66 Абаева И.Н., Нартикоева А.О., Герасименко Е.О., Бутина Е.А. Использование электромагнитной активации в технологиях создания моющих средств нового поколения // Материалы 3 Общероссийской научной конференции с международным участием «Новейшие технологические решения и оборудование», г. Кисловодск, 19-21 апреля 2005г., С. 47-49.
- 67 Fochem F.H. Der MarktPflanzlicher Ole und Fette. // FettWissenschaftTechnologie. -1990. -№13. S. 496-498.
- 68 Turkulov Y., Karlovic Dy. Hitzebleichung des Oleswahrend der deodorisation. // FettWissenschaftTechnologie. 1990. -№14. -S.623-624.
- 69 Шаврак Е.И., Кудряшов В.А., Волкова Л.Д., Уварова Л.В. Выделение жирных кислот из хлопковых соапстоков путем многостадийного разложения мыльных растворов минеральной кислотой //Изв. Вузов. Технические науки. - 2002. №3. - С.40-43.
- 70 Шаврак Е.И., Рабинович Л.М., Кудряшов В.А. Выделение жирных кислот из отходов пищевой промышленности //Экологические системы и приборы. -2004. № 10. - С.17-21.
- 71 Rozet E., Ziemonts E. Метод оценки качества аналитических методов //Anal. Chem. – 2012, 84, №1.– С.105 – 112.
- 72 Zeng Zhengce, SuJun, WuHao. Определение степени омыления масел и жиров автоматическим методом потенциометрического титрования.// ChinaOilsandFats. -2011, 36, №10. – С.67 – 69.
- 73 Галимова А.Р., Глебов А.Н. Оптические методы исследования дисперсных систем // Ж. экол. и пром. безопасн. – 2012, №2.– С.60 – 62.
- 74 Горшунова К.Д. Исследование взаимодействия гидроксидов и токоферолов в эмульсионных жировых системах //Масложир. пром-ть.– 2013, №1. - С.20 – 23.
- 75 Кадолич Ж.В. Оценка свойств растительных масел термоактивационной токовой спектроскопии // Масложир. пром-ть. – 2013, №2. - С.20 – 22.
- 76 Абаева И.Н., Прудников С.М., Нартикоева А.О. Разработка способа оценки качества мыл на основе метода ядерной магнитной релаксации // Материалы Международной конференции «Аналитические методы измерения

и приборы в пищевой промышленности», Москва, 1-2 февраля 2005. - С.118-120.

77 Aparicio R., Aparicio-Ruiz R. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques // Journal of Chromatography. - 2000. – Vol. 881. - № 1-2. - P.93-104.

78 Christy A.A., Kasemsuran S., Du Y., Ozaki Y. The detection and quantification of adulteration in olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometrics // Analytical Sciences. - 2004. - Vol. 20. - № 6. - P. 935- 940.

79 Химический состав пищевых продуктов /Под ред. И.М.Скурихина, М.Н. Волгарева. - М.: Агропромиздат, 1987. - 360с.

80 Роева Н.Н., Касьяненко Г.Р., Кирничная В.К., Кузько В.С. Лабораторный практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа. - М.: МГТА, - 2003, - 80с.

81 Траунберг С.Е. Электрохимические методы анализа.- М.: ИКМГУПП. 1999.- 139с.

82 В.Г.Щербаков. Технологический контроль производства жиров и жирозаменителей. – М.: Колос. - 1996.- 207с.

83 Абдурахимов А., Набиев А.Х., Исаев Х.И., Турсунов М.Т. Разделение жирных кислот хлопкового соапстока //Изв. Вузов. Пищ. технол. 1987. -№6. - С.56-60.

84 А. с. 1759862 SU А1. Способ выделения жирных кислот их хлопковых соапстоков. Шаврак Е.И., Дроздов А.С., Волкова Л.Д., Уварова Л.В., Симагина Т.М. (СССР). - Заяв. 05.09.90; Опубл.07.09.92; Бюл. №33.

85 Дубовик О.А., Зинченко И.В. Моделирование кинетики солюбилизации водными растворами некоторых солей ПАВ//Вестник ВНИИЖа.-2005.-№ 2.- С.19-22.

86 Дубовик О.А., Зинченко И.В. Основы теории и расчета реактора нейтрализации высших жирных кислот едкой щелочью // Вестник ВНИИЖа. – 2006. – № 1 – С.12-18.

87 Тютюнников Б.Н. Химия жиров. - М.: Колос, 1992. – 448с.

88 Gosewinkel L., Knuth M. Seifenspaltung kontinuierlich und umweltfreundlich // Fett. Wiss.Technol.-1988.-№4. -S.155-158.

89 Beeger W., Kunze B. Raffination und Umwelt Verfahrenstechnische Losungen// Fett.Wiss.Technol.-1994.-№8. - S. 309-318.

90 Aparicio R., Aparicio-Ruiz R. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques // Journal of Chromatography. - 2000. – Vol. 881. - № 1-2. - P. 93- 104.

91 Волгина Т. Н., Сорока Л. С. Промышленная органическая химия: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 154с.

92 Евстигнеева Р. П., Звонкова Е. Н. Химия липидов. - М.: Химия, 1983. – 329с.

93 Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 588с.

94 Дьячкова Т.П., Орехов В.С., Брянкин К.В., Субочева М.Ю. Химическая технология органических веществ: учебное пособие. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – Ч. 2. – 100с.

95 Ройзман Б.Б., Иродов М.В., Атауллаев А.Х. Переработка хлопковых соапстоков по схеме разложение - расщепление –дистилляция // Масло-жировая промышленность. 1970. - №8. -С.34-37.

96 Weber K. New concepts of environmental, protection in oil mills.// Inform. Int. News Fats, Oils and Relat.Mater. -1994. -№4. -P.512.

97 Асилбекова Д.Т., Гусакова С.Д. Состав хлопковых соапсточных жиров // Химия природных соединений.- 1988.- №4.- С.502-508.

98 Шаврак Е.И. Сравнение различных способов выделения жирных кислот из отходов щелочной очистки растительных масел // Аспирант и соискатель. 2004. - № 6 - С. 502-503.

99 Шаврак Е.И. Исследование процесса разложения соапстоков растительных масел серной кислотой с целью выделения жирных кислот // Изв. Вузов. Технические науки. -2004. -№5. С.95-101.

100 Нартикоева А.О., Бутина Е.А., Герасименко Е.О., Буханов П.В. Фосфолипидно-гелевосковой соапсток – перспективное сырье для мыловаренного производства // Материалы докл. Всерос. научно-практической конф. с межд. участием «Инновационные технологии в создании продуктов питания нового поколения», 1-3 декабря 2005. - Краснодар, - С. 128-130.

101 Бозоров Д.Х. и др. Повышение качества и расширение ассортимента пищевого хлопкового масла.// Вест. ВНИИ жиров. . – 2011, №2– С.7 - 10.

102 Глушенкова А.И., Назарова И.П. Госсипол, его производные и их использование. Ташкент: ФАН, 1993. – 89с.

103 Дубовик О.А., Зинченко И.В., Тришин В.М. Кинетика реакций нейтрализации высших жирных кислот и омыления их сложных метиловых эфиров едкими щелочами натрия и калия в производстве натриевых и калиевых мыл//Вестник ВНИИЖа – 2005. – № 1. – С.24-28.

104 Шаврак Е.И. Определение содержания органических кислот и их солей в мыльных растворах // Естественные и технические науки. 2004.- № 5. - С.146-147.

105 Шаврак Е.И. Физико-химические закономерности процесса выделения жирных кислот из мыльных растворов путем их разложения минеральной кислотой // Естественные и технические науки. 2004.- № 5. - С.148-155.

106 Duzyol S., Ozhan A., Yekeler M. Критическое межфазное натяжение на границе масло-жидкость в некоторых методах получения мелких частиц в присутствии масла // ColloidsandSurfaces. – 2012, А. 398. - С.32-36.

107 Схаляхов А.А., Блягоз Х.Р., Кошевой Е.П., Тихонов Д.Э. Двуокись углерода при сверхкритических условиях как растворитель для экстракционной очистки жиров // Процессы, аппараты и машины пищевой технологии: Межвуз. сб. науч. тр. / М-во образования Рос. Федерации, С.- Петерб. гос. акад. холода и пищевых технологий. – СПб.,1999. – С. 153-159.

- 108 Кошевой Е.П., Блягоз Х.Р., Схаляхов А.А., Сиюхов Х.Р., Чундышко В.Ю. Анализ технологии и техники экстрагирования двуокисью углерода при сверхкритических условиях // Новые технологии: [сб. науч. тр. МГТУ] / Министерство образования и науки РФ, Майкопский гос. технол. ун-т. Майкоп, 2005. - С.178-180.
- 109 Схаляхов А.А. Мембранная экстракция двуокисью углерода в пищевой технологии.- Краснодар, 2007.- 159с.
- 110 Петер З., Вайднер Э., Дрешнер М., Кенинг В. Способ удаления свободных жирных кислот из жиров и масел биологического происхождения или их паровых дистиллятов (варианты). Заявка РСТ: ЕР 00/03498 (18.04.2000)(87) Публикация РСТ: WO 00/63327 (26.10.2000).
- 111 Надиров К.С., Сакибаева С.А., Бимбетова Г.Ж. Поверхностно-активные вещества на основе госсиполовой смолы и их использование. Шымкент: «Алем», Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, 2013.- 230с.
- 112 Плешакова Н. А. Гидрооблагораживание масляных фракций нафтеноароматической нефти // Нефтехимия. 2008. № 5. С. 344-351.
- 113 Адилов О. К., Джиянбаев С. В., Каршибаев Ш. Э., Кулмурадов Д. И., Самиев Х. Х. Вторичные продукты масложирового производства // Молодой ученый. - 2015. - №2. - С.118-121.
- 114 Кулиев Р.Ш., Кулиев Ф.А., Муталибоева А.А., Кулиева С.Р. Улучшение антиокислительных и антикоррозионных свойств растительных масел. «Химия и технология топлив и масел».- №6.- 2005.- С. 41–43.
- 115 Надиров К.С., Бимбетова Г.Ж., Сакибаева С.А., Орынбасаров А.К. Переработка органического сырья: учебник / Шымкент: типография «Алем», 2016. - 200с.
- 116 Надиров К.С., Бимбетова Г.Ж. Аширбаев Х.А. Орынбасаров А.К. Калменов М.У., Зият А.Ж. , Шуханова Ж.К. Экстракция жирных кислот из смеси компонентов госсиполовой смолы в вибромагнитном экстракторе // MaterialyXI mezinarodnivedecko-konference «Aktualnivozmozenostivedy – 2015».- Dil 6. Lekarstvi. Biologickevedy. Chemie a chemickatechnjjlgie. Ekologie. Zemedelstvi.: Praga. Publishing House «EducationandScitnce» - С.68-72.
- 117 Otarbaev N.Sh., Kapustin V.M., Nadirov K.S., Bimbetova G.Zh., Zhantasov M.K., Nadirov R.K. New potential demulsifiers obtained by processing gossypol resin // Indonesian Jjournal of Cemistri 2019 №19(4),P.959 -966.
- 118 Глушенкова А.И., Назарова И.П. Госсипол, его производные и их использование. Ташкент: Фан, 1993.-86с.
- 119 Шабаров Ю.С. Органическая химия: В 2-х кн. - М.:Химия, 1994.- 848с.
- 120 И.Л. Кунянц. Химический энциклопедический словарь. - М: Советская энциклопедия.-1983-792с.
- 121 Надиров К.С., Рамазанова Э.Э., Жусенов Б.А., Жұмабек Ж.Т. Состав депрессорной присадки для парафинистой нефти // Materialy XV

Miedzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji , «Strategiczne pytania światowej nauki - 2019» , Volume 9 Przemysł: Nauka i studia -52 s. –С.41-48.

122 K.S. Nadirov, G. Zh.Bimbetova, M.K. Zhantasov, A.S. Kolesnikov, A.S.Sadyrbaeva , A.K. Orynbasarov , A.N.Kutzhanova, R.S. Turemuratov, N.E. Botabaev, D. Zhantasova.Examination of optimal parameters if oxi-ethylation of tatty acids with a wife to obtaining demulsifiers for deliguefaction in the sestem of skimming and treatment oil f method to obtain demusifier from fatty acids // *ChimicaOggi - Chemistry Today* - vol. 34(1) January/February 2016. - С.72-77.

123 Kaziv S. Nadirov, GulnazZh. Moldabaeva, Saltanat E. Baibotaeva, Yury V. Zeygman, Aynur S. Sadyrbaeva.Reagent preparation for oil treatment and its use in the process of dehydration // *Jr. of Industrial Pollution Control* 33(1)(2017) pp 1075-1084.

124 Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. МГУ им.М.Ломоносова, Москва-2012.-52с.

125 ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. 2016. - 9с.

126 Силин М.А., Магадова Л.А., Гаевой Е.Г., Подзорова М.С., Мухин М.М. Исследование поверхностно-активных веществ различного типа, применяемых в составе технологических жидкостей // *Территория нефтегаз*, №8, 2011.-С.50-55.

127 Пусурманова Г.Ж., Дауренбек Н.М., Надиров К.С. Химия и физика нефти и газа: Учебник.– Алматы: Эверо, 2015.–351с.

128 ГОСТ 33-2016 Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. М.: Стандартиформ, 2019. - 66 с.

129 Государственная система обеспечения единства измерений. НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ. Лабораторные методы измерения плотности, относительной плотности и плотности в градусах АРІ. Москва: Стандартиформ, 2011.- 22с.

130 Кулиев, А. Н. Химия и технология присадок к маслам и топливам [Текст] / А. Н. Кулиев. - Л.: Химия, 1985. - 312с.

131 Кузьменко М.Ф. Технология производства сукцинимидных присадок к моторным маслам// *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. - 2011. - № 2. - С. 27.

132 Надиров К.С., Маренов Б.Т., Жантасов М.К., Орынбасаров А.К., Боташев Е.Т. Жандосов Б. Улучшение функциональных свойств алкенилсукцинимидных присадок // *MateriályXV Mezinárodní vědecko – praktickáconference zprávy vědecké ideje -2019 22 - 30 října 2019 r. Volume 7 Praha.Publishing house «Education and Science» 2019. С.12-17.*

133 Надиров К.С. Получение госсипола и его производных при переработке семян и масла хлопчатника.- Шымкент: Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, 2012.-110с.

134 Маренов Б.Т., Надиров К.С., Жантасов М.К., Орынбасаров А.К., Боташев Е.Т., Жандосов Б. Получение депрессорных присадок на основе пропилен-этиленовых полимеров // *MateriályXV Mezinárodní vědecko – praktickáconferenc zprávy vědecké ideje -2019,22 - 30 října 2019 r. Volume 7 Praha. Publishing house «Education and Science» 2019. С.17-21.*

135 Надиров К.С., Бимбетова Г.Ж., Сақыбаева Б.А., Жантасов М.К., Надиров Р.К., Орынбасаров А.К., Джусенов А.У. Исследование совместимости госсипола и госсиполовой смолы с различными полимерами // *Вестник ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, №2, 2016.- С.251- 256. [Nadirov K.S., Bimbetova G.ZH., Sakybaeva B.A., Zhantasov M.K., Nadirov R.K., Orynbasarov A.K., Dzhusenov A.U. Issledovanie sovместimosti gossipola i gossipolovoj smoly s razlichnymi polimerami // Vestnik ENU im. L.N.Gumileva, №2, 2016.- S.251- 256.*

136 Надирова Ж.К., Маренов Б.Т., Бимбетова Г.Ж. Надиров Р.К. Разработка составов композиционных депрессорных присадок расширенного спектра действия // *Нефть и газ, 2017, № 6.-С.78-88.*

137 Коршак А.А., Шманов Н.Н., Мамонов Ф.А., Пирогов А.Г., Махмотов Е.С., Нечваль А.М. Магистральные трубопроводы. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2008. – 447с.

138 Шарифуллин А.В., Шарифуллин В.Н. Композиционные составы для процессов удаления и ингибирования асфальтено-смоло-парафиновых отложений // *Монография. – Изд-во: КГТУ. Казань, 2010. – 304с.*

139 Алдыяров Т.К., Насибуллин М., Шахворостов А.В., Кудайбергенов С.Е., Дидух А.Г., Габсаттарова Г.А. Новые эффективные присадки к парафинистым нефтям // *Нефть и газ, №5, 2015.-С. 121- 133.*

140 Надиров К.С., Надирова Ж.К., Жантасов М.К., Амантаева Д.Б., Оразбеков О.С. Исследование кинетики процесса омыления жирных кислот в составе госсиполовой смолы // *Вестник КазНТУ, №4, - 2014. – С. 223-230.*

141 Акаева Т.К., Петрова С.Н. Основы химии и технологии получения и переработки жиров. Ч.1. Технология получения растительных масел: Учеб. пособие/ ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т; Иваново, 2007. – 124с.

142 А.П. Ивахненко, Б.Т. Маренов, К.С. Надиров, Э.Э. Рамазанова. Депрессорные реагенты для высокопарафинистой нефти // *Вестник КБТУ, Алматы. 2019, №1. - С.16-24.*

143 Гашумова Л.А., Ненахова Л.А., Заводовский А.Г. Определение коэффициента поверхностного натяжения на границе нефть-раствор асп методом вращающейся капли // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. Изд.: Тюменский индустриальный университет (Тюмень), 2014, №5. С.-10-15.*

144 Годовой отчет АО «КазТрансОйл» // *kaztransoil.kz. 2017 — С. 64.*

145 Иванова Л.В. Регулирование низкотемпературных свойств нефтяных систем разного уровня сложности. Автореферат дисс..... доктора хим. наук. 02.00.13.- Нефтехимия РГУ *нефти* и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва. – 2016.-48с.

146 Маренов Б.Т., Надиров К.С., Рамазанова Э.Э. Надиров Р.К. Бимбетова Г.Ж. Получение реагентов депрессорного действия для транспортировки парафинистой нефти // Нефть и газ, №6.- 2018. –С.89-102.

147 Marenov B.N., Nadirov K. S., Bimbetova G.Zh., Nadirov R.K., Tulekbayeva A.K. Pour Point Depressants for Transportation of Paraffinic Oil // Journal of Computational and Teoretical Nanoscience. 2019. - Vol. 16, 1-9.

148 Маренов Б.Т., Надиров К.С., Рамазанова Э.Э. Надиров Р.К. Бимбетова Г.Ж. Надирова Ж.К. Джусенов А.У. Танашев С.Т. Композиционная депрессорная присадка к высокопарафинистой нефти. Патент на полезную модель №4538 от 11.12.2019 г.

149 Патент 3920622 США. Polymers comprising vinyl aromatic, C[HD 2[L to C[HD 8] Lolefin are useful as lubricant additives. Оpubл.18.11.75.

150 Миньков В.А., Сопина В.Е., Закордонец О.П. А.с. 1168580 СССР. Способ предотвращения образования смолопарафиновых отложений в нефтепромысловом оборудовании. Оpubл.23.07.85.

151 Патент РФ № 2508393. Способ введения депрессорной присадки в парафинистую нефть. Предеин О.И., Казаков В.В., Федоров В.Т. Оpubл.27.02.2014.

152 Агаев С.Г., Таранова Л.В., Гамидов Р.С. А.с. 1049524 СССР. Способ получения депрессорной присадки к нефтепродуктам Оpubл.23.10.83.

153 Chala, G.T., Sulaiman, S.A.; Japper-Jaafar, A. Flow start-up and transportation of waxy crude oil in pipelines-A review. J. Non-Newton Fluid. 2018, 251, 69-87.

154 White, M.; Pierce, K.; Acharya, T.A. Review of Wax-Formation / Mitigation Technologies in the Petroleum Industry. SPE Prod. Oper. 2018, 33(03), 476-485.

155 Sivakumar, P.; Sircar, A.; Deka, B.; Anumegalai, A.S.; Moorthi, P.S.; Yasvanthrajan, N. Flow improvers for assured flow of crude oil in midstream pipeline-A review. J. Petrol. Sci. Eng. 2018, 164, 24-30.

156 Rehan, M.; Nizami, A.S.; Taylan, O.; Al-Sasi, B.O.; Demirbas, A. Determination of wax content in crude oil. Petrol. Sci. Technol. 2016, 34(9), 799-804.

157 Singh, P.; Venkatesan, R.; Fogler, H.S.; Nagarajan, N. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels. AIChE J. 2000, 46(5), 1059-1074.

158 García, M.D.C. Crude oil wax crystallization. The effect of heavy n-paraffins and flocculated asphaltenes. Energ. Fuel. 2000, 14(5), 1043-1048.

159 Chi, Y.; Sarica, C.; Daraboina, N. Experimental investigation of two-phase gas-oil stratified flow wax deposition in pipeline. Fuel 2019, 247, 113-125.

160 Yao, B.; Li, C.; Yang, F.; Sjöblom, J.; Zhang, Y.; Norrman, J.; Xiao, Z. Organically modified nano-clay facilitates pour point depressing activity of polyoctadecylacrylate. Fuel 2016, 166, 96-105.

161 Fang, L.; Zhang, X.; Ma, J.; Zhang, B. Investigation into a pour point depressant for Shengli crude oil. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51(36), 11605-11612.

- 162 Oliveira, L.M.; Nunes, R.C.; Melo, I.C.; Ribeiro, Y.L.; Reis, L.G.; Dias, J.C.; Lucas, E.F. Evaluation of the correlation between wax type and structure/behavior of the pour point depressant. *Fuel Process. Technol.* 2016, 149, 268-274.
- 163 Aiyejina, A.; Chakrabarti, D.P.; Pilgrim, A.; Sastry, M.K.S. Wax formation in oil pipelines: A critical review. *Int. J. Multiphas. Flow* 2011, 37(7), 671-694.
- 164 Chen, W.; Zhao, Z.; Yin, C. The interaction of waxes with pour point depressants. *Fuel* 2010, 89(5), 1127-1132.
- 165 Wu, Y.; Ni, G.; Yang, F.; Li, C.; Dong, G. Modified maleic anhydride copolymers as pour-point depressants and their effects on waxy crude oil rheology. *Energ. Fuel* 2012, 26(2), 995-1001.
- 166 Pedersen, K.S.; Rønningsen, H.P. Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point, and viscosity of waxy crude oils. *Energ. Fuel* 2003, 17(2), 321-328.
- 167 Machado, A.L.; Lucas, E.F.; González, 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. *J. Petrol. Sci. Eng.* 2001, 32(2-4), 159-165.
- 168 Yang, F.; Zhao, Y.; Sjöblom, J.; Li, C.; Paso, K.G. Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: a critical review. *J. Disper. Sci. Technol.* 2015, 36(2), 213-225.
- 169 Alves, B.F., Pereira, P.H., Rita de Cássia, P.N., Lucas, E.F. Influence of solvent solubility parameter on the performance of EVA copolymers as pour point modifiers of waxy model-systems. *Fuel* 2019, 258, 116196.
- 170 Yao, B., Li, C., Zhang, X., Yang, F., Sun, G., Zhao, Y. Performance improvement of the ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) pour point depressant by small dosage of the amino-functionalized polymethylsilsesquioxane (PAMSQ) microsphere. *Fuel* 2018, 220, 167-176.
- 171 Yang, F., Yao, B., Li, C., Shi, X., Sun, G., Ma, X. Performance improvement of the ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) pour point depressant by small dosages of the polymethylsilsesquioxane (PMSQ) microsphere: An experimental study. *Fuel* 2018, 207, 204-213.
- 172 Yang, S., Li, C., Yang, F., Li, X., Sun, G., & Yao, B. (2019). Effect of Polyethylene-Vinyl Acetate Pour Point Depressants on the Flow Behavior of Degassed Changqing Waxy Crude Oil before/after scCO₂ Extraction. *Energ. Fuel* 2019, 33(6), 4931-4938.
- 173 Li, N.; Mao, G.; Shi, X.; Tian, S.; Liu, Y. Advances in the research of polymeric pour point depressant for waxy crude oil. *J. Disper. Sci. Technol.* 2018, 39(8), 1165-1171.
- 174 Liu, T.; Fang, L.; Liu, X.; Zhang, X. Preparation of a kind of reactive pour point depressant and its action mechanism. *Fuel* 2015, 143, 448-454.
- 175 Yao, B.; Li, C.; Yang, F.; Zhang, X.; Mu, Z.; Sun, G.; Zhao, Y. Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer and Resin-Stabilized Asphaltenes Synergistically Improve the Flow Behavior of Model Waxy Oils. 1. Effect of Wax Content and the Synergistic Mechanism. *Energ. Fuel* 2018, 32(2), 1567-1578.

176 Jing, G.; Sun, Z.; Tu, Z.; Bian, X.; Liang, Y. Influence of different vinyl acetate contents on the properties of the copolymer of ethylene and vinyl acetate/modified nano-SiO₂ composite pour-point depressant. *Energ.Fuel*. 2017, 31(6), 5854-5859.

177 Slisenko, O.V.; Grigor'eva, O.P.; Starostenko, O.N.; Sukhorukov, D.I.; Lebedev, E.V. Hydrogen bonds in heterogeneous blends based on semicrystalline polyurethane and styrene-acrylic acid block copolymer. *Polym. Sci. Ser. A*+2006, 48(8), 809-820.

178 Hobza, P., Havlas, Z. Blue-shifting hydrogen bonds. *Chem Rev*. 2000, 100(11), 4253-4264.

179 Zhao, H., Chang, J., Du, L. Effect of hydrogen bonding on the spectroscopic properties of molecular complexes with aromatic rings as acceptors. *ComputTheor Chem*. 2016, 1084, 126-132.

180 Pieri, E., Ledentu, V., Huix-Rotllant, M., Ferré, N. (2018). Sampling the protonation states: the pH-dependent UV absorption spectrum of a polypeptide dyad. *PhysChemChemPhys*. 2018, 20(36), 23252-23261.

181 Liu, T.; Fang, L.; Liu, X.; Zhang, X. Preparation of a kind of reactive pour point depressant and its action mechanism. *Fuel* 2015,143, 448-454.

182 Kenar, J.A. Reaction chemistry of gossypol and its derivatives. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006, 83(4), 269-302.

183 Kamide, K.; Okajima, K.; Kowsaka, K.; Matsui, T. CP/MASS 13 C NMR spectra of cellulose solids: an explanation by the intramolecular hydrogen bond concept. *Polym. J.* 1985,17(5), 701.

184 Gupta, M.K.; Vanwert, A.; Bogner, R.H. Formation of physically stable amorphous drugs by milling with Neusilin. *J. Pharm. Sci.*2003, 92(3), 536-551.

185 Mallick, S.; Pattnaik, S.; Swain, K.; De, P. K.; Saha, A.; Ghoshal, G.; Mondal, A. Formation of physically stable amorphous phase of ibuprofen by solid state milling with kaolin. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2008, 68(2), 346-351.

186 Chi, Y.; Yang, J.; Sarica, C.; Daraboina, N. A Critical Review of Controlling Paraffin Deposition in Production Lines Using Chemicals. *Energ.Fuel*. 2019, 33(4), 2797-2809.

187 Marenov, B. T., Nadirov, K. S., Zhantasov, M. K., & Nadirov, R. K. (2020). Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Crude Gossypol Compositions as Pour Point Depressants for Waxy Oil. *International Journal of Chemical Engineering*, 2020. doi.org/10.1155/2020/4195382.

188 Новый экономический словарь / Под ред. А. Н. Азрилияна. - М.: Институт новой экономики, - 2006.-1088с.

189 Райзберг Б. А., Лозовский Л. Ш., Стародубцева Е. Б. Современный экономический словарь, - М.: Инфра-М, -2006. -567с.

190 Козлова Е. П., Патрушин Н. В., Бабченко Т.Н. Бухгалтерский учет в промышленности.— М.: Финансы и статистика, 1993. - 432с.

191 Бочкарева И. И., Левина Г. Г. Бухгалтерский финансовый учет: учебник. - М.: Магистр, - 2008. -413с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Ф.7.07-15



АКТ *№041 от 10.04.2020.*

проведения опытно-промышленных испытаний депрессорных присадок

Мы, нижеподписавшиеся, представители Восточного управления операторских услуг (ВУОУ), начальник службы эксплуатации магистральных нефтепроводов (СЭМП) Сариев Р., ведущий инженер по эксплуатации СЭМП Абсадыков С. с одной стороны и докторант кафедры «Нефтепереработка и нефтехимия» Маренов Б.Т., д.х.н., профессор кафедры «Нефтегазовое дело» Надиров К.С., представители Южно-Казахстанского государственного университета им. М.Ауэзова (далее ЮКГУ) с другой стороны, настоящим актом подтверждаем, что по результатам диссертационной работы: «Получение композиционных депрессорных присадок с использованием хлопковых гудронов и соапстоков для транспортировки парафинистой нефти» были проведены испытания в марте 2020 г. на предприятии ВУОУ АО «КазТрансОйл».

Целью испытаний являлась проверка эффективности новых депрессорных присадок (ДП), предназначенных для улучшения низкотемпературных свойств нефтей и снижения их вязкости при перекачке и транспортировке.

В качестве объектов испытаний были использованы две депрессорные присадки (ДП) ЭЖК и БЭГ, полученные в ЮКГУ им. М. Ауэзова. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Депрессорная активность составов ЭЖК и БЭГ.

Образец нефти	Содержание реагента, масс %	Депрессия, ΔТ°С		Кинематическая вязкость ν, мм ² /с	
		ЭЖК	БЭГ	ЭЖК	БЭГ
Ақшабулак	0	0	0	84	84
	термообработка	5	5	73	73
	0,01	6	12	68	62
	0,03	9	16	64	59
	0,05	12	19	59	50
Ащысай	0	0	0	92	92
	термообработка	6	6	79	79
	0,01	8	14	77	72
	0,03	12	19	68	66
	0,05	14	22	63	52

Акшабулак - Ащысай (60:40)	0	0	0	88	82
	термообработка	5	5	76	76
	0,01	6	9	73	70
	0,03	9	14	68	64
	0,05	12	18	65	58

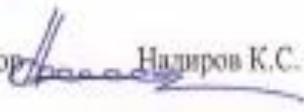
Испытания проводили в соответствии с национальным стандартом РК СТ РК 2494-2014. Депрессорные присадки для нефти и нефтепродуктов. (Астана, 2014) и с учетом рекомендаций «О порядке организации и проведения опытно-промышленных испытаний новых видов технологий и оборудования для добычи нефти». Определение внешнего вида пробы ДП производили визуально в пробирке из бесцветного стекла по ГОСТ 25336 диаметром 20мм, высотой наполнения 40мм в проходящем свете. Температуру застывания определяли по ГОСТ 20287 (метод Б) без обезвоживания и предварительного нагрева продукта. Определение плотности ДП проводили при температуре 20°C по ГОСТ 3900. При анализах были также использованы стандартные методы исследований: ГОСТ Р 51069-97 Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром; ГОСТ 33 - 2000 Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости производили по требованиям ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты.

Результаты: Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что при обычной термообработке нефти без добавления присадки при 60°C депрессия составила 3-4°C. Было установлено, что ввод полученных составов присадки ЭЖК и БЭГ в обезвоженную нефть Акшабулак и нефтесмеси Акшабулак - Ащысай (60:40) от концентрации 0,01-0,05 % и выше, повышает депрессорную активность ($\Delta T^{\circ}C$) в испытуемых образцах нефти на 8-14°C и 14-22°C соответственно. Кинематическая вязкость нефти и нефтесмеси также снижалась на 6-11 мм²/с в присутствии реагентов БЭГ и ЭЖК.

Выводы и предложения: Предложенные реагенты депрессорного действия по эффективности действия не уступают применяемым образцам, по себестоимости в 2 раза ниже, так как получаются на основе отходов производства - жирных кислот дистилляции хлопковых гудронов и соапстоков. Реагенты депрессорного действия могут быть использованы при транспортировке парафинистых и высокопарафинистых нефтей.

От ЮКГУ им. М.Ауэзова

Докторант  Маренов Б.Т.

Д.х.н., профессор  Надиров К.С.

От ВУОУ АО «КазТрансОйл»

Начальник СЭМТ ВУОУ
 Сариев Р.

Ведущий инженер по эксплуатации
 Абсадыков С.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 4538

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2019/0131.2
(22) 08.02.2019

Қазақстан Республикасы Пайдалы модельдер мемлекеттік тізімінде тіркелу күні / Date of registration in the State Register of Utility Models of the Republic of Kazakhstan: 11.12.2019

(54) Жоғары парафинді мұнайларға арналған композициялық депрессорлық қоспа
Композиционная депрессорная присадка к высокопарафинистой нефти
Composite depressor additive to highly paraffinic oil

(73) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің "М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті" шаруашылық жүргізу құрылымында республикалық мемлекеттік қоспормы (KZ)
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
"M.Auezov South Kazakhstan State University" Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Мәрінов Бекәйдәр Түлегенұлы (KZ)
Надіров Қасым Сәдуақасұлы (KZ)
Рамазанова Ельмира Маммадәминқызы (AZ)
Надіров Рашид Қасымович (KZ)
Бимбетова Гүлмира Жанкәсіпқызы (KZ)
Надірова Жанна Қасымовна (KZ)
Джусенов Абхатер Узақбайұлы (KZ)
Танашев Сейдахат Танашевич (KZ)

Marienov Bekaidar Tulegenuly (KZ)
Nadirov Kasim Sadykovich (KZ)
Ramzanova Elmira Mammadaminikizi (AZ)
Nadirov Rashid Kasimovich (KZ)
Bimbetova Gulmira Zhanikaspkyzy (KZ)
Nadirova Zhanna Kasimovna (KZ)
Jusenov Abxater Uzakbayuly (KZ)
Tanashev Seidkhat Tanashevich (KZ)



ЭЦҚ қол қойылып
Подписано ЭЦП
Signed by EDS

Е. Османов
Y. Osmanov

«Ұлттық интеллектуалдық меншік институты» РМҚ директоры
Директор РИП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE



ҚР ӨМ «Ұлттық интеллектуалдық меншік институты» РМҚ
РГП «Национальный институт
интеллектуальной собственности» МБӨ РК
National Institute of Intellectual Property,
Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan

Нұр-Сұлтан қаласы, Қорғалжын тас жолы, 3Б ғимараты
город Нур-Султан, шоссе Коргалжын, здание 3Б
Nur-Sultan, Korghalshyn highway, 3B Building
Телефон / Telephone number: +7 (7172) 62-15-15

E-mail: kazpatent@kazpatent.kz
[http:// www.kazpatent.kz](http://www.kazpatent.kz)

Патентті күшінде ұстау ақшам уақытылы төлеуген жағдайда,
патенттің күші Қазақстан Республикасының бүкіл аумағында қолданылады.
Действие патента распространяется на всю территорию Республики Казахстан
при условии своевременной оплаты поддержания патента в силе.
Subject to timely payment for the maintenance of the patent in force
the effect of the patent extends to the entire territory of the Republic of Kazakhstan.

«УЗМІ» РМҚ веб - порталында Қазақстан Республикасы Пайдалы модельдер мемлекеттік
тізіміне белгіленген пайдалы модель патентіне толық сипаттамасы қолжетімді.

Полное описание полезной модели к патенту
доступно на веб-портале РГП «НИИС» в разделе «Государственные реестры
полезных моделей Республики Казахстан».

Full description of the patent is available on the NIIP web portal in the State Register of Utility Models
of the Republic of Kazakhstan section.