

УДК; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2026-2.12>

<https://orcid.org/0000-0002-2912-3384>

<https://orcid.org/0000-0002-9572-9712>

<https://orcid.org/0009-0009-7933-4321>

<https://orcid.org/0000-0002-7133-808X>

<https://orcid.org/0000-0003-1480-2592>

<https://orcid.org/0009-0007-8764-9310>

<https://orcid.org/0009-0008-1283-3399>

<https://orcid.org/0009-0009-1651-3584>

<https://orcid.org/0009-0001-8746-7468>

ДЕПРЕССОРНЫЕ И АНТИКОРРОЗИЙНЫЕ ПРИСАДКИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНГИДРИДОВ КИСЛОТ



Г.И. БОЙКО²,
доктор химических наук,
профессор,
g.boiko@satbayev.university



Р.Г. САРМУРЗИНА¹,
доктор химических наук,
профессор,
sarmurzina_r@mail.ru



Н.П. ЛЮБЧЕНКО¹,
кандидат химических наук,
доцент,
amtek@bk.ru



А.С. ОТЕГАЛИ¹,
бакалавр, инженер,
asyaxxi@mail.ru

У.С. ҚАРАБАЛИН⁴, доктор технических наук, профессор, reception@kazenergy.com
 А.Г. ХАСЕНОВ³, главный научный сотрудник, a.khassenov@kmg.kz
 С.К. ЖАЙБЕРГЕН¹, бакалавр, инженер, sayanazh1702@gmail.com
 А.А. БАЙГОЖИНА¹, бакалавр, инженер, aigerim_baigozhina@bk.ru
 Е.А. БОЙКО¹, магистр, младший научный сотрудник, boiko.yelena@mail.ru

¹ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ,
 Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, д.29/133

²КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
 УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К.И. САТПАЕВА,
 Республика Казахстан, 050000, г. Алматы, ул. Каныша Сатпаева, 22

³АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО НАЦИОНАЛЬНАЯ КОМПАНИЯ «КАЗМУНАЙГАЗ»,
 Республика Казахстан, 010000, г. Астана, ул. Д. Кунаева, 8

⁴KAZENERGY
 Республика Казахстан, 010000, г. Астана, пр. Кабанбай батыра, 17, блок Б

Целью работы являлся анализ и оценка эффективности депрессорных присадок и ингибиторов коррозии на основе малеинового ангидрида и его модифицированных сополимеров для улучшения реологических свойств высокопарафинистых нефтей. В работе рассмотрены современные подходы к синтезу и модификации малеинового ангидрида и его сополимеров с α -олефинами и мономерами, содержащими алкеновую группу, а также изучены механизмы их действия в качестве депрессаторов температуры текучести и ингибиторов коррозии.

Экспериментальные исследования включали получение поверхностно-активных веществ одностадийным и двухстадийным способами с использованием этерификации и последующего амидирования. Проведено тестирование синтезированных ПАВ в качестве депрессорных присадок. Показано, что введение присадки SMATWEEN обеспечивает снижение температуры текучести нефти месторождений Кумколь и Жетыбай на 15 °С, а нефтесмеси Кумколь - Акишабулак - на 21 °С.

Полученные результаты подтверждают перспективность применения модифицированных сополимеров малеинового ангидрида для регулирования реологических свойств высокопарафинистых нефтей в нефтяной промышленности.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: высокопарафинистая нефть, депрессорные присадки, ингибиторы коррозии, малеиновый ангидрид, сополимеры, реология, температура текучести.

МОДИФИКАЦИЯ ЛАНҒАН ҚЫШҚЫЛ АНГИДРИДТЕРІ НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН ДЕПРЕССОРЛЫҚ ЖӘНЕ АНТИКОРРОЗИЯЛЫҚ ҚОСПАЛАР

Г.И. БОЙКО², химия ғылымдарының докторы, профессор, g.boiko@satbayev.university
 Р.Г. САРМУРЗИНА¹, химия ғылымдарының докторы, профессор, sarmurzina_r@mail.ru
 Н.П. ЛЮБЧЕНКО¹, химия ғылымдарының кандидаты, доцент, amtek@bk.ru
 А.С. ӨТЕГАЛИ¹, бакалавр, инженер, asyaxhi@mail.ru
 Ұ.С. ҚАРАБАЛИН⁴, техника ғылымдарының докторы, профессор, eception@kazenergy.com
 А.Г. ХАСЕНОВ³, бас ғылыми қызметкер, a.khassenov@kmg.kz
 С.К. ЖАЙБЕРГЕН¹, бакалавр, инженер, sayanazh1702@gmail.com
 А.А. БАЙГОЖИНА¹, бакалавр, инженер, aigerim_baigozhina@bk.ru
 Е.А. БОЙКО¹, магистр, кіші ғылыми қызметкер, boiko.yelena@mail.ru

¹МЕТАЛЛУРГИЯ ЖӘНЕ БАЙЫТУ ИНСТИТУТЫ,
 Қазақстан Республикасы, 050010, Алматы қ., Шевченко к., 29/133 үй

²Қ.И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ,
 Қазақстан Республикасы, 050000, Алматы қ., Қаныш Сәтпаев к., 22

³«ҚАЗМҰНАЙГАЗ» ҰЛТТЫҚ КОМПАНИЯСЫ АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ
 Қазақстан Республикасы, 010000, Астана қ., Д. Қонаев к., 8

⁴KAZENERGY

Қазақстан Республикасы, 010000, Астана қ, Қабанбай батыр даңғылы, 17, қауымдастығы Б

Жұмыстың мақсаты - жоғары парафинді мұнайлардың реологиялық қасиеттерін жақсарту үшін малеин ангидридi және оның модификацияланған сополимерлерi негiзiндегi депрессорлық қоспалар мен коррозия ингибиторларының тиiмдiлiгiн талдау және бағалау. Малeин ангидридi мен оның α-олефиндермен және алкен тобы бар мономерлермен сополимерлерiн синтездеу және модификациялау тәсiлдерi қарастырылып, олардың құю температурасының төмендетiштерi және коррозия ингибиторлары ретiндегi әсер ету механизмдерi зерттелдi.

Эксперименттік зерттеулер этерификация және кейiнгi амидтеу сатыларын қамтитын бiрсатылы және екiсатылы әдiстермен беткi-белсендi заттарды алуды қамтыды. Синтезделген ББЗ-лардың депрессорлық қоспа ретiндегi тиiмдiлiгi бағаланды. SMATWEEN қоспасын енгiзу Кумкөл және Жетiбай кен орындарының мұнайының құю температура-сын 15 °С-қа, ал Кумкөл - Ақшабұлақ мұнай қоспасын 21 °С-қа төмендететiнi анықталды.

Алынған нәтижелер жоғары парафиндi мұнайлардың реологиялық қасиеттерiн реттеу үшiн малеин ангидридiнiң модификацияланған сополимерлерiн қолданудың перспективалы екенiн көрсетедi.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: жоғары парафинді мұнай, депрессорлық қоспалар, коррозия ингибиторлары, малеин ангидридi, сополимерлер, реология, ағу температурасы.

DEPRESSANT AND ANTICORROSION ADDITIVES BASED ON MODIFIED ACID ANHYDRIDES

G.I. BOIKO², doctor of chemical sciences, professor, g.boiko@satbayev.university
R.G. SARMÜRZINA¹, doctor of chemical sciences, professor, sarmurzina_r@mail.ru
N.P. LIUBCHENKO¹, candidate of chemical sciences, associate professor, amtek@bk.ru
A.S. OTEGALI¹, bachelor's degree, engineer, asyaxxi@mail.ru
U.S. KARABALIN⁴, doctor of technical sciences, professor, reception@kazenergy.com
A.G. KHASSENOV³, chief scientific officer, a.khasenov@kmg.kz
S.K. ZHAIBERGEN¹, bachelor's degree, engineer, sayanazh1702@gmail.com
A.A. BAIGOZHINA¹, bachelor's degree, engineer, aigerim_baigozhina@bk.ru
E.A. BOIKO¹, master's degree, junior researcher, boiko.yelena@mail.ru

¹THE INSTITUTE OF METALLURGY AND ORE BENEFICIATION
 Republic of Kazakhstan, 050010, Almaty, Shevchenko Street, 29/133

²KAZAKH NATIONAL RESEARCH TECHNICAL UNIVERSITY
 NAMED AFTER K. I. SATPAYEV
 Republic of Kazakhstan, 050000, Almaty, Satpayev Street, 22

³JOINT STOCK COMPANY NATIONAL COMPANY «KAZMUNAYGAS»
 Republic of Kazakhstan, 010000, Astana, D. Kunaev Street, 8

⁴KAZENERGY

Republic of Kazakhstan, 010000, Astana, Kabanbay Batyr ave., 17, block B

The aim of this work was to analyze and evaluate the effectiveness of depressant additives and corrosion inhibitors based on maleic anhydride and its modified copolymers to improve the rheological properties of high-paraffin oils. Modern approaches to the synthesis and modification of maleic anhydride and its copolymers with α-olefins and alkene-containing monomers are considered, and the mechanisms of their action as pour point depressants and corrosion inhibitors are analyzed.

Experimental studies included the preparation of surfactants using one-stage and two-stage methods involving esterification and subsequent amidation. The synthesized surfactants were tested as depressant additives. It was shown that the introduction of the SMATWEEN additive reduces the pour point of oils from the Kumkol and Zhetybai fields by 15 °C, and that of the Kumkol–Akshabulak oil blend by 21 °C.

The obtained results confirm the prospects of using modified maleic anhydride copolymers for regulating the rheological properties of high-paraffin crude oils in the oil industry.

KEYWORDS: *high-paraffin crude oil, depressant additives, corrosion inhibitors, maleic anhydride, copolymers, rheology, pour point.*

Введение. Высокопарафинистые нефти представляют собой одну из наиболее сложных категорий углеводородного сырья. Их главная особенность - высокое содержание *n*-алканов с числом атомов углерода от C_{18} до C_{65} .

При снижении температуры ниже температуры появления кристаллов (wax appearance temperature, WAT) начинается процесс кристаллизации парафинов, сопровождающийся формированием пространственной сетчатой структуры. Отмечается [1-8], что в результате резко возрастают вязкость и предел текучести нефти, что приводит к серьёзным технологическим осложнениям при добыче, транспортировке и хранении. Парафиновые отложения способны блокировать трубопроводы и оборудование, вызывая значительные экономические потери. Для предотвращения выпадения парафиновых углеводородов в технологии транспортировки нефти используют методы механической очистки, а также метод термообработки нефти и путевого подогрева, «горячая перекачка», депрессорные присадки [9]. Выявлено, что температурная обработка оказывает значительное влияние на реологические свойства нефти. Чем выше разница между нефтью и стальной поверхностью нефтетрубопровода, тем меньшее количество парафинов выпадает на стальной поверхности. В этих парафинах превалирует содержание длинноцепных парафинов (C_{30} и выше).

Отмечено, что скорость охлаждения нефти после термической обработки является одним из ключевых факторов, оказывающих влияние на процессы кристаллизации парафинов в нефти. Быстрое охлаждение способствует образованию множества центров кристаллизации, что связано с неупорядоченным расположением молекул. В результате образуются мелкие и рыхлые кристаллы. Эффективным решением проблемы кристаллизации парафинов в нефти, вызывающей серьёзные эксплуатационные проблемы, включая блокировку трубопроводов, является предварительная обработка полимерными депрессорами, которые улучшают текучесть нефти при низких температурах [10].

Депрессорные присадки, вмешиваясь в процесс кристаллизации, препятствуют формированию пространственно-связанной структуры, снижают температуру застывания, препятствуют агрегации кристаллов. В работе [6] исследовано совместное воздействие депрессорной присадки на основе полиэфира (PTE) и термообработки при температурах 60°C и 90°C на реологические свойства Западно-Казахстанской нефтяной смеси и Кумколь-Акшабулакской нефтяной смеси. Выявлено, что эффект от термообработки на температуру потери текучести, измеренной в первый день после термообработки нефтесмесей, сохраняется до 5 дней.

Механическая очистка от асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) и подогрев сопряжены со значительными материальными и энергетическими затратами и ограниченной эффективностью, особенно при длительной транспортировке или в условиях низких температур. Для снижения потерь и энергозатрат при применении технологии «горячей» перекачки» в работе [5] создана математическая модель и разработан алгоритм для оптимизации транспортировки высокопарафинистых и высоковязких нефтяных смесей по нефтетрубопроводу Узень-Атырау.

Определены оптимальные параметры скорости потока, давления, температуры, условия эксплуатации насосных агрегатов и нагревательных печей, что позволило снизить удельные затраты на 32%.

Среди различных типов депрессорных добавок особое место занимают сополимеры малеинового ангидрида (СМА) и их производные [1-4]. Эти полимеры обладают уникальной архитектурой: полярный основной скелет обеспечивает возможности для химической модификации, а неполярные боковые фрагменты способны со-кристаллизоваться с парафинами. Благодаря такому строению сополимеры действуют по комбинированному механизму - нарушают упорядоченность парафиновой решётки и одновременно препятствуют росту и агрегации кристаллов.

Материалы и методы исследования

Сополимер стирола и малеинового ангидрида (стиромаль) производства НПО "КАУСТИК" (г. Стерлитамак). Содержание ангидридных групп 44.7%, ММ 40000.

Реагенты: пиромеллитовый диангидрид, п-толуолсульфоновая кислота, арахидиловый спирт (1-эйкозанол), полиоксиэтиленсорбитантриолеат (Tween -85), толуол приобретены у компании «Sigma-Aldrich» и использованы в исходном виде без дополнительной очистки.

Малеиновый ангидрид, пиридин, N, N-диметилформамид, диметилсульфоксид, о-ксилол приобретены группой компаний "Алтей" / ТОО «Лаборфарма».

Сталь ST3 (мас. %): C-0,14, Si-0,15, Mn-0,4, Ni- 0,3, S-0,05, P-0,04, Cr-0,3, N-0,0008, Cu-0,3, As-0,08 и Fe-98,24.

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-6490LV (JEOL), оснащённый системой INCA Energy 350 (Oxford Instruments).

Испытания коррозии проводили в коррозионных ячейках в термостате STANHOPE-SETA.

Модельные пластиковые воды были приготовлены путем смешивания равных объемов двух растворов солей: раствора А и раствора В в соотношении 1:1. Раствор А: хлорид кальция 1100 мг/л и хлорид магния (шестигранный) 380 мг/л. Раствор В: хлорид натрия 1404,5 мг/л и бикарбонат натрия 976 мг/л

Методики синтеза олигомерных и высокомолекулярных поверхностно-активных полифункциональных реагентов

Методика синтеза депрессорной присадки MATWEEN

В трехгорловой колбе растворяют 0.001 моля Tween-85 в 0,001 молях диметилсульфоксида при 60-70°C. К раствору из мерника постепенно при работающей мешалке добавляют 0.001 моля пиридина и малеиновый ангидрид в количестве 0,001 моля. Температуру поднимают до 100°C, и при этой температуре выдерживают в течение 40 минут при непрерывном перемешивании и контроле температуры. Процесс осуществляют в токе инертного газа. После окончания синтеза из мерника добавляют (о-ксилол или толуол) при массовом соотношении растворитель: разбавитель равном 1:0,5, смесь перемешивают еще в течение одного часа, и затем дополнительно вводят разбавитель. Соотношение растворитель: разбавитель становится равным 1:1. Общая продолжительность процесса 1 час 40 минут. Готовый раствор олигомерной депрессорной присадки MATWEEN охлаждают. Степень этерификации достигает 99%, ГЛБ, рассчитанных по методу Гриффина составляет 13.

Методика синтеза депрессорной присадки SMATWEEN.

В трехгорловой колбе растворяют 0,001 моля Tween-85 в 0,001 моля ДМСО при температуре 60-70°C. Продолжая перемешивание, и поддерживая температуру реакционного раствора 60-70°C, в колбу добавляют 0,002 моля пиридина и 0,001 моля сополимера стирола и малеинового ангидрида. Температуру поднимают до 150°C, и при этой температуре выдерживают в течение 80 минут при непрерывном перемешивании и контроле температуры, затем тонкой струйкой подают разбавитель из расчета растворитель: разбавитель = 1:1, синтез продолжают в течение 1 часа. Степень этерификации достигает 88%, гидрофильно-липофильный (ГЛБ), рассчитанная по методу Гриффина составляет 8-11,5.

Методика синтеза депрессорной присадки PTE. В трехгорловую колбу засыпают 0,872 г пиромеллитового диангидрида заливают 10 мл диметилсульфоксида (ДМСО) в качестве растворителя, смесь перемешивают при температуре 60-70°C до полного растворения пиромеллитового диангидрида (ПМДА), поддерживая температуру реакционного раствора 60-70°C добавляют 14,7 г Tween-85 в о-ксилоле., вводят 1,36 г катализатора п-толуолсульфокислоты. Температуру поднимают до 140°C и при этой температуре выдерживают в течение 5-ти часов при непрерывном перемешивании и контроле температуры, затем добавляется 1,84 г 1-эйказанола. Конденсацию продолжают еще в течение 2-х часов при 140°C.

Синтез ингибитора марки МА/Tween-DEA

Синтез осуществляли каталитической этерификацией малеинового ангидрида (0,5 г, 0,005 моль, 1 эквивалент) в диметилформамиде (ДМФ, 5 мл) с Tween-85 (6,5 г, 0,005 моль, 1 эквивалент) в 7,5 мл ДМФ (добавляется по каплям) в слабощелочных условиях с раствором пиридина (0,4 г, 0,005 моль, 1 эквивалент). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч. На втором этапе к смеси добавляют диэтанолламин (DEA, 0,8 г, 0,005 моль, 1 эквивалент) и реакцию продолжали еще 5 ч. После этого процесс останавливали, охлаждали до комнатной температуры и растворитель удаляли путем выпаривания. Выход желаемого продукта составил 80–85 % [11].

Синтез ПАВ-ингибитора марки МА-Tween/Th.

В трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и штуцером для ввода катализатора, растворителя, помещали 0,5 г, 0,005 моля малеинового ангидрида (МА), 7,5 мл ДМФ. После полного растворения МА в колбу добавляли (6,5 г, 0,005 моль, 1 эквивалент) Tween-85. Раствор перемешивали при температуре 80°C в течение 3-х часов. По истечении времени в реакционную смесь добавляли (0,005 моль, 1 эквивалент) тиомочевины (Th). Синтез продолжают при температуре 100°C еще в течение 2-х часов.

Гравиметрический метод исследования скорости коррозии

Сталь была разрезана на образцы размером 5 см × 2,5 см × 0,2 см для измерения потери веса. Перед началом испытаний образцы подвергались механической обработке с использованием абразивной шлифовальной бумаги, затем были дважды промыты дистиллированной водой и обезжирены ацетоном или этиловым спиртом, высушены, взвешены (с точностью до 0,0001г) и помещены в эксикатор для предотвращения дополнительной коррозии. Подготовленные образцы стали ST3 были помещены в модельный раствор, имитирующий состав пластовых вод в отсутствие и присутствии различных концентраций ингибиторов коррозии МА/Tween-DEA, МА/

Tween -ГМДА (гексаметилендиамин) и MA/Tween - Th. при температуре 30, 40, 50, 60 и 70°C. Испытания проводились в коррозионных ячейках в термостате STANHOPE-SETA. После погружения на срок не менее 5 часов образцы стали ST3 очищали от продуктов коррозии щеткой с щетиной, промывали дважды в дистиллированной воде и ацетоне, сушили на воздухе, а затем повторно взвешивали. Образцы извлекали и обрабатывали в соответствии с методом, описанным в стандарте ASTM G1-03(2017) e1.

Все экспериментальные измерения проводились в трёхкратной повторности ($n = 3$) с целью обеспечения воспроизводимости и надёжности полученных результатов. Экспериментальные данные представлены в виде средних значений со стандартным отклонением (среднее \pm SD). Различия считались статистически значимыми при уровне значимости $p < 0,05$.

Методы исследования эффективности действия депрессорных присадок: определение температуры потери текучести (ASTM D5853-09), определение вязкости нефти (ASTM D445-01).

Результаты и обсуждение

Гидрофобно-модифицированные полимерные и сополимерные депрессорные присадки

На основании проведенного обзора работ новым направлением создания депрессаторов снижения температуры потери текучести нефти является синтез гидрофобно-модифицированных полимерных и сополимерных присадок [7-9]. Модифицирование полимерного скелета осуществляется путем введения в состав боковых групп длинных алкильных цепей (преимущественно n-алканы). При этом становится достижимым растворение полимеров в большинстве органических растворителей, включая бензин, керосин и дизтопливо. К разряду гидрофобно-модифицированных полимерных и сополимерных присадок относят: сополимеры на основе этилена, винилацетата или других олефинов; гомополимеры на основе алкилакрилатов; сополимеры на основе сложных эфиров алкил малеинового ангидрида и стирола; сополимеры на основе алкилформиата и винилацетата; различные виды простых ненасыщенных карбоксильных эфиров малеинового ангидрида; тройные сополимеры на основе алкиламида малеиновой кислоты, α -олефинов, стирола; сополимеры на основе малеинового ангидрида и алкилакрилатов [7-9].

Эффективность сополимеров малеинового ангидрида как депрессорных присадок во многом определяется природой боковых цепей и способом их модификации [1]. Современные исследования рассматривают несколько ключевых подходов для их синтеза. Введение длинных алкильных фрагментов позволяет повысить сродство полимера к парафинам. Так, авторы [1] показали, что амидирование сополимера малеинового ангидрида и бензилолеата стиrolамином обеспечивает снижение температуры застывания нефти на 21°C при дозировке 2000 ppm. Модификация высшими спиртами различной длины цепи позволяет подбирать присадки с температурой плавления, близкой к температуре кристаллизации парафинов.

В качестве депрессорной присадки были испытаны модифицированные сополимеры поли-бензилолеат-со-малеинового ангидрида на нефти месторождения Аламин, расположенного в Западной пустыне Египта [1]. Нефть месторождения Аламин характеризуется низкой плотностью, высоким содержанием парафинов, температура появления кристаллов парафина выше 50°C (таблица 1).

Таблица 3 – Сравнение CPC Blend, BTC Blend и Urals с позиции НПЗ

Показатели	Значения	Метод
Плотность (г/см ³)	0,818	ASTM D1298
Плотность по шкале API	41,38	ASTM D1298
Кинематическая вязкость (сСт), 60°C	7,43	ASTM D445
100°C	3,67	
Температура застывания, °C	24,0	ASTM D97
Содержание парафинов, %	12,40	UOP46
Температура появления парафинов (WAT 1), °C	53,23	
Содержание асфальтенов, %	1,32	ASTM D6560
Содержание воды, % об.	0,10	ASTMD-4006
Содержание механических примесей, % масс.	0,034	ASTMD-473
Содержание воды и механических примесей, % об.	0,15	ASTMD-4007
Содержание солей (PT B)	85,0	ASTMD-3230
Зольность, % масс.	0,018	ASTMD-482

Схема синтеза депрессорной присадки полибензилолеат-со-дистериламина (PBOCODSA) приведена на рисунке 1.

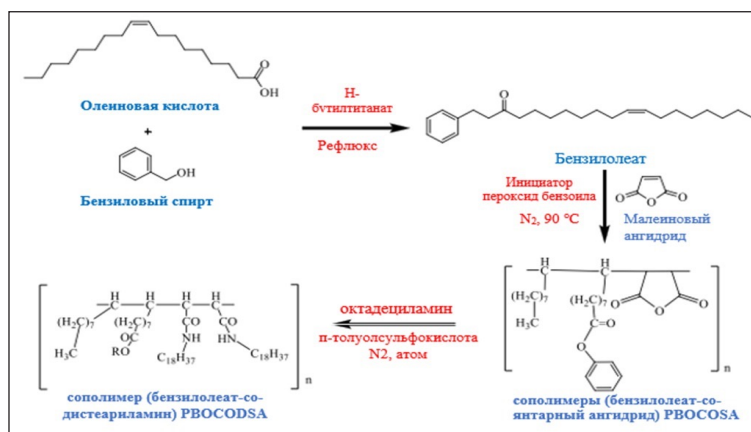


Рисунок 1 - Схема синтеза депрессорной присадки полибензилолеат-со-дистериламина (PBOCODSA) [1]

На первом этапе при взаимодействии олеиновой кислоты и бензилового спирта образуется бензилолеат [1], последующей сополимеризацией которого с малеиновым ангидридом в присутствии инициатора (перекись бензоила) получали сополимер полибензилолеат-со-сукциновый ангидрид (PBOCOSA). С целью увеличения количества боковых ответвлений осуществлена модификация PBOCOSA длинноцепочечным амином (октадециламин) в присутствии кислотного катализатора. Такая модификация позволила ввести в структуру макромолекулы сополимера PBOCODSA дополнительные амидные группы и длинные алкильные цепи, которые усиливают взаимодействие с парафиновыми кристаллами и повышают эффективность сополимера как депрессора снижения температуры застывания нефти. Сополимеры

полибензилолеат-со-сукцинового ангидрида и полибензилолеат-со-диоктадециламина были идентифицированы методом ИК-спектроскопии. Испытания показали [12], что модифицированные сополимеры на основе олеиновой кислоты обладают высокой эффективностью. Так, добавка 2000 ppm PBOCODSA с длинными алкильными боковыми цепями снижала температуру застывания парафинистой нефти с 24°C до 6°C. Депрессия составила 18°C. Повышение дозировки депрессорной присадки до 3000 ppm приводит к дальнейшему уменьшению температуры застывания до 0°C. Высокая депрессорная активность присадок, по мнению авторов, связана со способностью длинноцепочечных заместителей препятствовать росту и агрегации парафиновых кристаллов, изменять их морфологию и размер. Применение сополимера PBOCODSA значительно улучшало реологические характеристики парафинистой нефти месторождения Аламин [1]. При дозировке депрессорной присадки 500 ppm предел текучести составлял 0,8 Па (30°C); 0,39 Па (24°C) и 20,7 Па (15°C), а вязкость при этих температурах составляет 4,9; 6,71 и 80,6 мПа·с соответственно. Повышение дозировки присадки до 2000 ppm существенно снижает вязкость и усилие, необходимое для возобновления течения, предел текучести снизился до 0,05 Па (30°C), 0,35 Па (24°C) и 1,98 Па (15°C), а вязкость - до 4,33; 5,91 и 31,1 мПа·с соответственно. До обработки нефти предел текучести 0,17 Па (30°C), 37,8 Па (15°C), что значительно осложняет ее транспортировку. Высокая эффективность PBOCODSA, согласно [1], обусловлена наличием длинных неполярных алкильных боковых цепей, которые со-кристаллизуются с парафинами и препятствуют образованию крупных кристаллов парафина, а также полярных амидных групп, взаимодействующих с асфальтенами и смолами. Комплексный эффект: одновременное понижение температуры застывания и заметное снижение кажущейся вязкости при низких температурах облегчает транспортировку нефти. Авторы отмечают, что присадка PBOCODSA в дозе 500 ppm существенно изменяет процесс кристаллизации парафинов в нефти, при этом энтальпия кристаллизации снижается с 86,97 Дж/г до 64,18 Дж/г. Увеличение дозировки присадки до 2000 ppm подавляет рост и агрегацию парафиновых кристаллов, изменяя их морфологию и снижая общую склонность нефти к застыванию (рисунок 2).

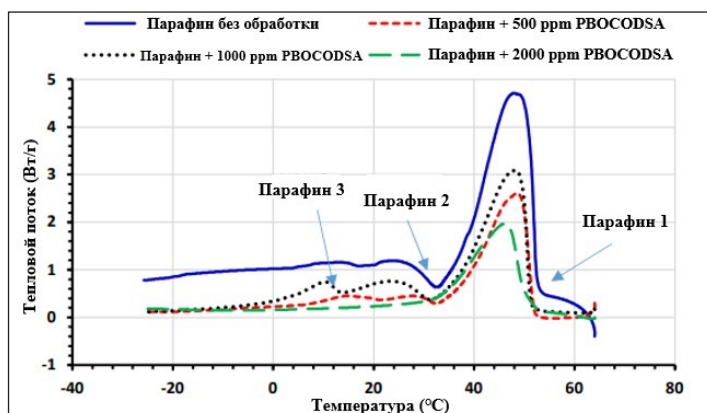


Рисунок 2 - DSC-термограммы парафинистой нефти, обработанной PBOCODSA в концентрациях 500, 1000 и 2000 ppm при охлаждении со скоростью 10°C/мин [1]

На снижение упорядоченности структуры при добавлении сополимера указывает сравнительный анализ дифрактограмм образцов исходной нефти и с добавкой PBOCODSA. Без добавки полимерной присадки наблюдается высокая концентрация мелких кристаллов парафина, образующих плотные агрегаты, препятствующие течению. При введении PBOCODSA количество и размеры кристаллов значительно снижаются, а их агрегация ослабляется. Согласно [13] механизм действия связан с со-кристаллизацией неполярных алкильных цепей депрессорной присадки с парафинами и адсорбцией полярных аминогрупп на поверхности кристаллов с образованием так называемого «сольватного слоя», который изменяет межфазные свойства, и препятствует слипанию кристаллов, улучшая текучесть нефти при низких температурах.

Депрессорные присадки на основе модифицированных сополимеров малеинового ангидрида, отличающихся по типу привитых функциональных групп

Китайскими исследователями [2] была разработана серия модифицированных сополимеров малеинового ангидрида, отличающихся по типу привитых функциональных групп: POMO (содержащий октадеканол), POMN (содержащий аминогруппы), POMB (содержащий бензильные заместители) и исследована их эффективность как депрессорных присадок для высокопарафинистой нефти месторождения Чанцин.

Доля n-парафинов в нефти достигала от 20,78 до 55,66 мас.%, что приводило к образованию прочных гелеобразных структур и объясняло высокую температуру застывания нефти. Основные физико-химические характеристики нефти приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Физико-химические свойства нефти месторождения Чанцин (Китай) [2]

Показатели	Значение
Плотность при 20 °С (г/см ³)	0,8127
Температура появления парафинов (WAT), °С	42
Температура застывания (°С)	30
Содержание парафинов (% масс.)	20,78
Содержание смол (% масс.)	1,27
Содержание асфальтенов (% масс.)	0,13
Начало кипения (IBP), °С	51,5

Авторами для получения сополимеров на первой стадии прямой этерификацией акриловой кислоты и октадеканола был получен октадецил акрилат в присутствии п-толуолсульфоновой кислоты (катализатор) и гидрохинона (ингибитор полимеризации). Затем методом радикальной сополимеризации в среде толуола при 80°С на его основе синтезировали сополимер октадецил акрилат–малеиновый ангидрид (POM) с выходом 90%, и Mw - 35518 г/моль (в присутствии инициатора дибензоилпероксида). Полученный сополимер осаждали в метаноле и сушили. Сополимер POM подвергали дальнейшей химической модификации: реакциями этерификации с додеканолом (POMO) и бензиловым спиртом (POMB) и амидирования (POMN) с додециламином. Молекулярная масса Mw для POMO - 43640 г/моль, POMN - 43080 г/моль и POMB - 39857 г/моль. Выход сополимеров 81-90% (рисунки 3).

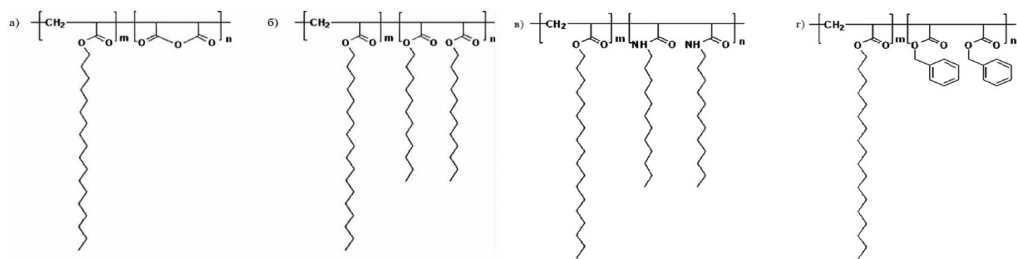


Рисунок 3 - Структурные формулы сополимера октадецил акрилат–малеиновый ангидрид: (а) POM, (б) POMO, (в) POMN, (г) POMB [2]

Для подтверждения химической структуры полимерных присадок авторами были привлечены методы ИК-спектроскопии (FTIR). Спектры свидетельствовали о наличии основных функциональных групп в структуре сополимеров, указанной на схеме (рисунок 3).

Эффективность полимерных депрессорных присадок оценивалась по снижению температуры застывания образцов нефти в отсутствие и в присутствии синтезированных сополимеров в концентрациях 50–500 ppm. На основании результатов DSC- термограмм парафинистой нефти установлено, что введение присадки POMB снижает температуру и тепловой эффект выделения парафинов, замедляет процесс кристаллизации парафинов, продлевает время их выпадения, улучшая текучесть нефти при пониженных температурах. Как утверждают авторы, действие POMB связано с модификацией процесса роста кристаллов, и не влияет на зародышеобразование и общее количество образующихся кристаллов. В отсутствие присадок формируются крупные кристаллы с сетчатой структурой, тогда как в присутствии сополимеров они становятся мельче и менее склонны к агрегации. Установлено, что присадки снижают температуру застывания нефти, вязкость, уменьшают предельное напряжение сдвига, облегчая возобновление течения нефти после остановки. Базовый сополимер (POM) снижает температуру застывания на 3°C при 50 ppm и до 9°C при 500 ppm, POMO (с короткой додеканольной боковой цепью) на 12°C при этой дозировке, POMN (с аминогруппами) обеспечил снижение на 13°C при 500 ppm. Следует заметить, что POMB (с ароматическими группами) показал наибольшую эффективность: депрессия составляет 19°C при 500 ppm (с 30 до 11°C) и на 9°C при минимальной дозе 50 ppm. Авторы связывают полученные результаты с улучшенной совместимостью ароматических групп с асфальтенами и смолами, что повышает растворимость присадки и усиливает её взаимодействие с парафинами. Кристаллы в необработанной нефти характеризуются игольчатой формой, большой поверхностью контакта с жидкой фазой и высокой поверхностной энергией. При охлаждении они легко образуют прочные пространственные сети, что резко снижает текучесть нефти. В нефти с добавкой POMB (500 ppm), формируются крупные сферические агрегаты парафиновых кристаллов. Эти результаты согласуются с известными литературными данными, и объясняются влиянием двух факторов: π - π взаимодействием между ароматическими кольцами заместителей или асфальтенов, а также межмолекулярных и внутримолекулярных гидрофобных ассоциаций алкильных цепей [2]. В результате такого механизма удерживаемая в гелях жидкая

нефть высвобождается, увеличивается доля объёма, свободного от кристаллов, и улучшаются реологические свойства нефти.

Введение присадки РОМВ в нефть приводит к заметному улучшению реологических характеристик. Обработка присадкой снижает предельное напряжение сдвига и облегчает течение нефти при низких температурах (рисунки 4, 5). Сравнительный анализ влияния температуры на предельное напряжение сдвига нефти, обработанной различными добавками (рисунок б), показал, что синтезированные полимерные добавки обеспечивают более выраженное снижение напряжения сдвига в сравнении с коммерческой депрессорной присадкой - этиленвинилацетатом (EVA).

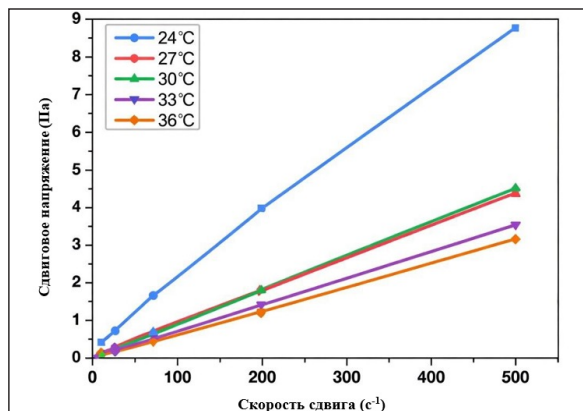


Рисунок 4 - Зависимость между скоростью сдвига и напряжением сдвига для нефти, обработанной депрессорной присадкой РОМВ в концентрации 500 ppm [2]

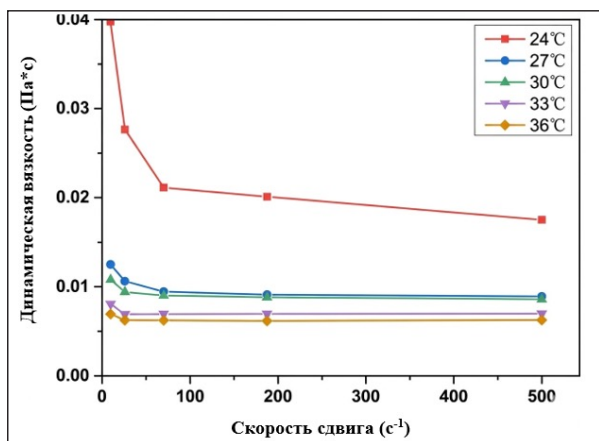


Рисунок 5 - Зависимость между скоростью сдвига и вязкостью для нефти, обработанной депрессорной присадкой РОМВ в концентрации 500 ppm [2]

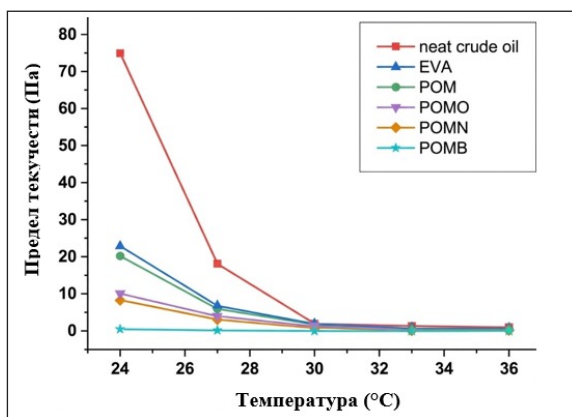


Рисунок 6 - Влияние температуры на предельное напряжение сдвига нефти, обработанной различными депрессорными присадками [2]

Снижение вязкости начинается при температуре появления кристаллов (WAT, 42°C) и достигает максимума при 26°C, где фиксируется уменьшение на 88,4%, и подтверждает, что при пониженных температурах использование депрессатора POMB значительно улучшает текучесть нефти. Результаты реологических исследований хорошо согласуются с данными по депрессии температуры застывания.

На основании полученных результатов авторы делают вывод, что эффективность депрессаторов во многом определяется их структурой. Полярные боковые цепи способны со-кристаллизоваться с парафинами, изменяя морфологию образующихся кристаллов. В то же время полярные группы в цепи полимера усиливают взаимодействие с парафином, стабилизируют образующиеся структуры, препятствуя формированию прочных гелей. Наилучшего депрессорного эффекта удастся достичь, используя оптимальное сочетание функциональных групп и длины боковых цепей.

Депрессорные присадки на основе тернарных сополимеров малеинового ангидрида и ненасыщенных мономеров

Для снижения температуры застывания сырой парафинистой нефти месторождения Шэнли (Китай) были синтезированы и испытаны в качестве депрессорных присадок многокомпонентные сополимеры малеинового ангидрида с ненасыщенными мономерами, включая акриловую кислоту и акриловые эфиры: метилакрилат, пропилакрилат, 2-бутен-1-метилакрилат, метилметакрилат, винилацетат, октадецил акрилат, нонадецил акрилат [3]. Получены восемь сополимеров марок: PPD-1, PPD-2, PPD-3, PPD-4, PPD-5, PPD-6, PPD-7 и PPD-8. Основным способом получения является введение в полимерную цепь дополнительно полярных и ароматических фрагментов (бензиловый спирт, безводный этанол, диэтилмалеат, дибензилмалеат), что позволяет варьировать химический состав и свойства присадок. Все вещества имели аналитическую чистоту и применялись без дополнительной очистки [3]. Физико-химические свойства нефти Шэнли представлены в *таблице 3*.

Структурные формулы депрессорных присадок многокомпонентных сополимеров малеинового ангидрида с ненасыщенными мономерами марок: PPD-1, PPD-2, PPD-3, PPD-4, PPD-5, PPD-6, PPD-7 и PPD-8 приведены на *рисунке 7*.

Таблица 3 - Физико-химические свойства нефти Шэнли (Китай) [3]

Показатель	Значение
Плотность при 20 °С (г/см ³)	0,85
Температура застывания (°С)	32
Содержание парафинов (% масс.)	21,23
Содержание смол (% масс.)	2,17
Содержание асфальтенов (% масс.)	0,89
Начало кипения (ИВР), °С	60,5

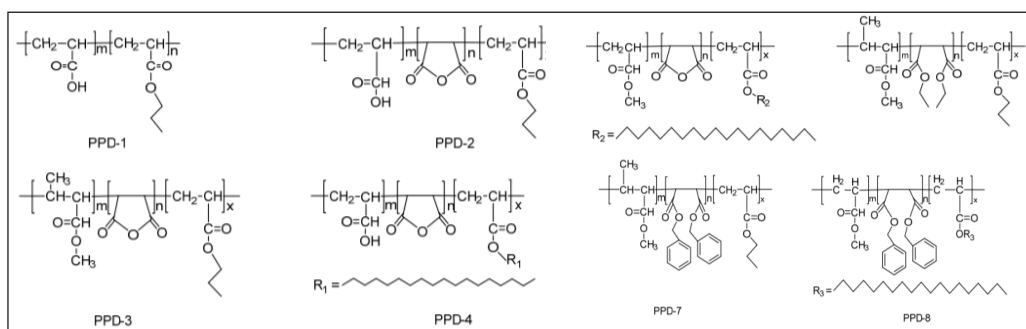


Рисунок 7 - Структурные формулы депрессорных присадок многокомпонентных сополимеров малеинового ангидрида с ненасыщенными мономерами [3]

В статье [3] подробно описаны способы получения присадок и даны их характеристики. Средневесовая молекулярная масса (M_w) восьми синтезированных сополимеров находится в пределах 34 958 -42 339 г/моль, и согласно литературным данным, в оптимальном диапазоне. Эффективный диапазон молекулярной массы составляет от 4000 до 100 000. По мнению авторов [3], такие значения (M_w) обеспечивают баланс: молекулы обладают достаточной длиной цепи для адсорбции на поверхности кристаллов парафина и предотвращения их роста, но при этом не склонны к агрегации или выпадению в осадок. При M_w ниже 2000 добавки практически не оказывают заметного влияния на снижение температуры застывания. При превышении M_w более 500 000 эффективность депрессатора снижается вследствие особенностей механизма действия присадок или их плохой растворимости в нефти.

Химическая структура сополимеров была подтверждена методом ИК спектроскопии Фурье – FTIR. На рисунке 8 приведен ИК-спектр депрессорной присадки PPD-8. Спектр свидетельствует о наличии основных функциональных групп в структуре сополимеров.

Спектр содержит полосы поглощения в области 3440 см^{-1} , характерные для валентных колебаний O–H. Полоса в области 1600 см^{-1} связана с колебаниями групп C=C ароматического кольца. Характерный пик валентных колебаний карбонильной группы проявляется при 1730 см^{-1} . Абсорбция C–H ароматического кольца фиксируется при 699 см^{-1} .

Эффективность восьми полученных депрессаторов на снижение температуры застывания и текучесть парафинистой нефти оценивали при дозировке 100 ppm. Образцы нефти выдерживали при 60°C в течение 3 часов, после чего постепенно охлаждали.

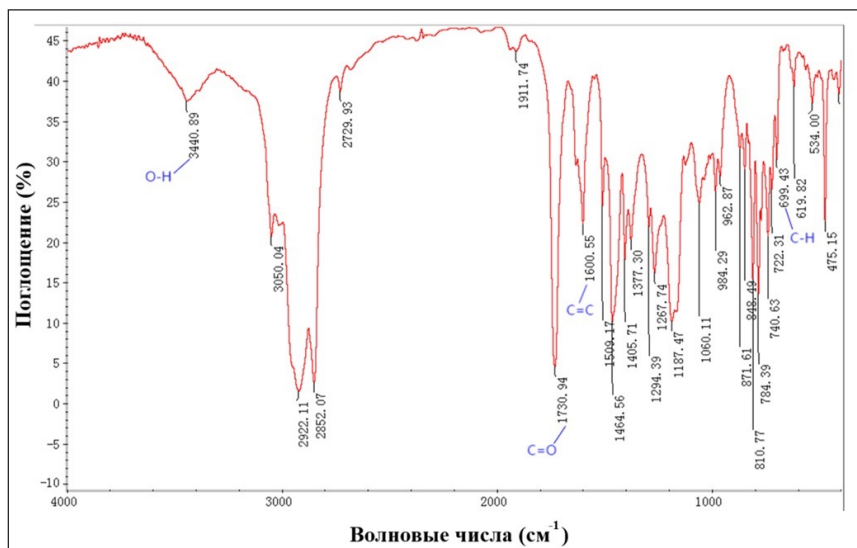


Рисунок 8 - ИК-спектр депрессорной присадки PPD-8 [3]

Все исследованные добавки снижают температуру застывания нефти по сравнению с контрольным образцом PPD без добавки. Депрессия составляет от 4 °С для PPD-2 до 12 °С для PPD-8. Авторы обращают внимание, что ряд синтезированных образцов имеет аналогичную структуру с депрессорными присадками, полученными в работе [2], например, PPD-4 и POM, PPD-8 и POMB близки по строению. Однако тернарные (тройные) сополимеры обеспечивают высокую эффективность при меньшей дозировке чем 100 ppm, при дозировке 200 ppm депрессия составляет 14 °С. При дальнейшем повышении концентрации эффект практически не усиливается, что делает такие дозировки экономически нецелесообразными.

Сравнение различных типов добавок показало, что: PPD-4 и PPD-5, содержащие длинные алкильные боковые цепи, снижают температуру застывания на 7–8 °С, что по мнению авторов, подтверждает важность адсорбционных центров для взаимодействия с кристаллами парафина.

PPD-7 и PPD-8, включающие ароматические звенья, демонстрируют более высокую эффективность (9 и 12 °С соответственно), что обусловлено лучшей растворимостью сополимеров и усилением взаимодействия с парафинами за счёт бензольных колец.

Добавление присадки PPD-8 меняет режим кристаллизации парафина в сырой нефти: снижает количество захваченной нефти, и флокуляционную способность парафиновых агрегатов, уменьшает прочность пространственной сетчатой структуры и повышает текучесть нефти.

Депрессорные присадки на основе сополимеров малеинового ангидрида и линейных α -олефинов

Казахстанскими исследователями [10, 14] созданы депрессорные присадки для снижения температуры застывания парафинистой нефти на основе сополимеров малеинового ангидрида и линейных α -олефинов. Для синтеза сополимеров

использованы длинноцепные α -олефины – додецен-1 (ДДЦ), тетрадецен-1 (ТДЦ) и октадецен-1 (ОДЦ). Сополимеризацию проводили методом иницированной радикальной полимеризации в среде ароматического растворителя (рисунок 9).

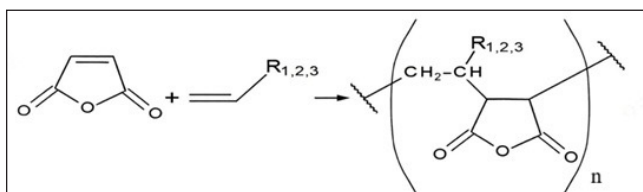


Рисунок 9 - Схема структуры сополимеров на основе α -олефинов (ОДЦ-МА, ТДЦ-МА, ДДЦ-МА) и малеинового ангидрида (МА) [14]

Выход сополимера ДДЦ-МА составлял – 81%, ТДЦ-МА – 79%, ОДЦ-МА – 83%.

Сополимеры охарактеризованы методом инфракрасной Фурье спектроскопии. в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Определены вязкостные характеристики сополимеров методом капиллярной вискозиметрии. Депрессорную активность сополимеров оценивали путем исследования сравнительных реологических и низкотемпературных свойств нефти Акшабулак (ASTM-D97, ASTM-D5853) термообработкой нефти при 60°C и различной дозировкой сополимеров. Синтезированные сополимеры проявили депрессорную активность, улучшая текучесть нефти при низких температурах. Присадка влияет на процесс кристаллизации парафинов, модифицируя их структуру и замедляя их агрегацию, что сохраняет подвижность нефти при низких температурах. Показано, что эффективность действия полимерных депрессорных присадок определяется длиной разветвленных групп α -олефинов. При дозировке сополимеров 300 и 500 ppm температура потери текучести нефти Акшабулак снижается по сравнению с термообработанной нефтью на $8\text{--}10^\circ\text{C}$, что указывает на депрессирующую активность сополимеров. Наибольшая депрессия наблюдалась для сополимера ОДЦ-МА.

Кривые зависимости динамической вязкости нефти Акшабулак от температуры с дозировкой депрессорных присадок (ОДЦ-МА, ТДЦ-МА, ДДЦ-МА) и с термообработкой при 60°C приведены на рисунке 10.

На основании данных рисунка 10 сделан вывод, что реологические свойства нефти заметно улучшаются с увеличением длины цепи α -олефинов в сополимере.

Депрессорные присадки на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом и полиоксиэтиленсорбитантриолеата

В работе [10] разработан способ модификации промышленно доступного сополимера стирола и малеинового ангидрида полиоксиэтиленсорбитантриолеатом (Tween-85). Реакция модификации стиромалея протекает с раскрытием ангидридной группы малеинового ангидрида гидроксильной группой Tween-85 в присутствии пиридина как катализатора. В результате синтеза было получено новое высокомолекулярное многофункциональное поверхностно-активное вещество марки “SMATWEEN”, сочетающее в себе функции деэмульгирующей, депрессорной и антикоррозионной присадок.

Деэмульгирующая способность была протестирована в отношении эмульсий с месторождений Кызылкия, Кенлык, в диапазоне концентраций 30-90 ppm, эффек-

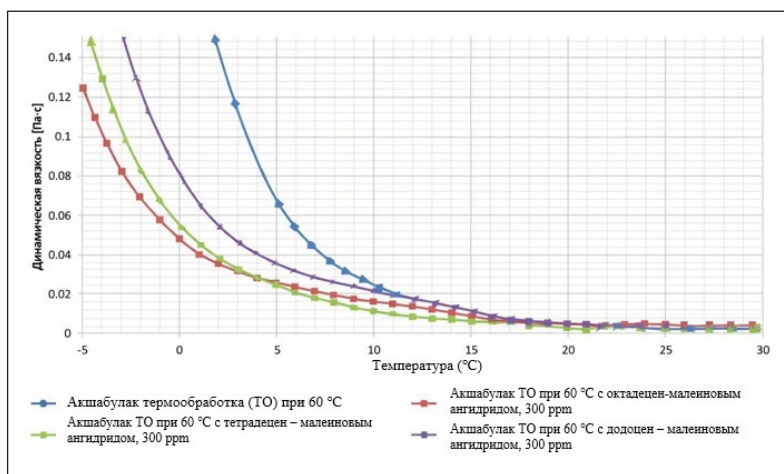


Рисунок 10 – Кривая зависимости динамической вязкости нефти Акшабулак от температуры с дозировкой депрессорных присадок (ОДЦ-МА, ТДЦ-МА, ДДЦ-МА) и с термообработкой при 60°C [14]

тивность составляет 88-99% соответственно. В случае применения SMATWEEN в качестве депрессорной присадки в отношении нефти Кумколь (200 ppm), Жетыбай (5000 ppm) и нефтесмеси Кумколь-Акшабулак (200 ppm) депрессия температуры составила 15, 15 и 21 °C соответственно. Было установлено, что деэмульгатор необходимо вводить незадолго до достижения температуры застывания. Реологические параметры реагента улучшаются при введении его в нефть перед кристаллизацией наиболее высокомолекулярных парафинов.

Таким образом, сравнительный анализ исследований по синтезу модифицированных сополимеров малеинового ангидрида, используемых в качестве депрессорных присадок к высокопарафинистым нефтям, позволяет выделить несколько общих закономерностей, определяющих их эффективность как депрессорных присадок.

Во-первых, **длина боковых алкильных цепей** играет ключевую роль: более длинные цепи ($C_{16}-C_{22}$) обеспечивают лучшее взаимодействие с парафиновыми компонентами нефти и создают более выраженный депрессорный эффект.

Во-вторых, **природа функциональных групп** определяет механизм действия присадок. Алкильные заместители способствуют со-кристаллизации с парафинами, тогда как ароматические и полярные группы нарушают регулярность их кристаллической решетки, предотвращая образование плотной пространственной структуры.

В-третьих, **оптимальная концентрация присадок** составляет 1000–2000 ppm. Повышение дозировки выше этого диапазона не приводит к существенному увеличению эффективности и экономически нецелесообразно.

Все исследователи применяли **стандартные методы испытаний** - определение температуры застывания (ASTM D97), вязкости (ASTM D445) и предела текучести (ASTM D3829). Для более глубокого анализа использовались инструментальные методы, такие как дифференциальная сканирующая калориметрия и поляризационная микроскопия, позволяющие не только количественно оценить эффект, но и визуализировать изменение морфологии парафиновых кристаллов.

Защита от коррозии систем трубопроводного транспорта

Коррозия является одной из основных причин снижения эффективности эксплуатации систем трубопроводного транспорта и хранения нефти, приводя к значительным экономическим потерям и экологическому ущербу. По оценкам специалистов, в промышленно развитых странах потери от коррозии составляют 2-4% валового национального продукта и ежегодно исчисляются миллиардами долларов. Существенные средства направляются на защиту трубопроводов — до 20 % их стоимости. Согласно данным NACE International (Национальной ассоциации инженеров по коррозии), ежегодные затраты на борьбу с коррозией в нефтегазовом секторе составляют около 1,4 млрд долларов, включая расходы на защиту, техническое обслуживание, ремонт и капитальные вложения. Особенно остро проблема проявляется в агрессивных средах, содержащих сероводород (H_2S) и диоксид углерода (CO_2), которые значительно ускоряют разрушение материалов и требуют разработки эффективных методов защиты, включая ингибиторы коррозии и защитные покрытия.

Мировой рынок ингибиторов коррозии для нефтяных месторождений к 2030 году достигнет 2144,7 млн долларов США при совокупном годовом темпе роста добычи сернистых нефтей в 2,4% в течение прогнозируемого периода 2024- 2030 годы [15].

Для предотвращения коррозии оборудования в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности используются различные методы защиты, такие как обессеривание нефти и газа, специальные антикоррозионные покрытия, направленные на снижение агрессивного воздействия серосодержащих и кислородсодержащих соединений, а также воды и других агрессивных веществ, использование ингибиторов коррозии и др.

Опасность коррозии уменьшается специальной подготовкой воды до поступления ее в систему подземного поддержания давления (ППД), а именно, благодаря удалению из нее едких агрессивных газов, а также солей и песка. При этом наряду с такой подготовкой воды к закачке, применяют ингибиторы коррозии.

Необходимое количество ингибитора для обработки всей поверхности защищаемого оборудования, включая внутреннюю поверхность эксплуатационной колонны, наружную и внутреннюю поверхность подъемных труб, поверхность штанг, внутреннюю поверхность выкидной линии, рассчитывается по формуле [15]:

$$P = qS,$$

где q — норма расхода ингибитора на 1 м² поверхности, кг/м²;

S — суммарная площадь поверхности защищаемого оборудования, м².

Отмечается, что выбор класса ингибитора зависит от конкретных условий эксплуатации оборудования, таких как температура, давление, а также состав коррозионных сред, содержания в рабочей среде CO_2 , H_2S , Cl^- , температуры, pH, содержание воды, типа сырья (сырая нефть, конденсат). К эффективным органическим ингибиторам относятся вещества, содержащие в своем составе атомы азота, серы, кислорода фосфора. Эффективность ингибирования соответствует последовательности $O > N > S > P$. Кислород, азот и сера являются активными центрами процесса адсорбции на поверхности металла.

Азотсодержащие ингибиторы коррозии

Азотсодержащие ингибиторы коррозии давно успешно применяются в нефтедобыче и транспортировке. Метод ингибирования отличается легкостью производственного внедрения, не требуют изменения ранее принятого технологического режима и не предусматривает для реализации дополнительного оборудования. Введение ингибиторов в агрессивную среду вызывает изменение поверхности корродирующего металла, а также влияет на кинетику электрохимических реакций, обуславливающих саморастворение металла.

По механизму действия ингибиторы делятся на адсорбционные и пассивирующие. Пассивирующие ингибиторы (нитриты), наиболее эффективны в слабощелочной среде при pH 8–10, где окислительная способность металлов максимальна [16].

Современные и перспективные классы азотсодержащих ингибиторов коррозии, используемых в нефтегазовой промышленности, обсуждены в работе [17]. Дается классификация ингибиторов коррозии по механизму их действия. В качестве ингибиторов коррозии, проявляющих хороший защитный эффект рассмотрены различные алифатические амины и их соли, аминокислоты, азометины (имины), анилины, гидразиды, имиды, акрилонитрилы, уротропин, тиомочевина, азотсодержащие 5-членные гетероциклы (бензимидазолы, имидазолины, бензотриазолы) и 6-членные (пиридины, хинолины, пиперидины). В работе особенно отмечается, что потенциально эффективным классом ингибиторов коррозии металлов и сплавов в водных электролитах, агрессивных средах (15% HCl) являются имидазолины и их производные. Эти органические соединения с гидрофильной группой и гидрофобной «хвостовой» частью известны своей способностью образовывать адсорбционную гидрофобную пленку на металлических поверхностях, которая предотвращает контакт металла с агрессивной средой и защищает металл от разрушения. Ингибиторы эффективны в средах с CO₂, экономичны для внутренней защиты трубопроводов, предназначенных для транспортировки нефти. Химическая структура состоит из 5-членного гетероциклического кольца (C₃H₆N₂) с двумя атомами азота, которые легко адсорбируются на поверхности металла, алкиламиновый заместитель в имидазолиновом кольце способствует его адсорбции на стальных поверхностях. Хвост представляет собой длинную углеводородную цепочку, которая образует гидрофобную пленку (рисунк 11).

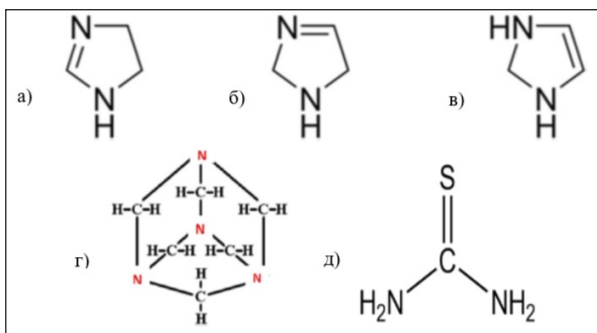


Рисунок 11 - (а) – 2-имидазолин; (б) – 3-имидазолин; (в) – 4-имидазолин, (г) -уротропин; (д)- тиомочевина [17]

Основным методом получения имидазолинов является взаимодействие кислот с аминокислотами или аминопроизводными, что позволяет варьировать их химический состав и свойства. Простота синтеза, низкая стоимость, низкая токсичность и высокая эффективность ингибирования коррозии привлекают внимание компаний [17].

В то же время авторы [17] обращают внимание, что в агрессивных средах, характеризующихся высокими концентрациями H_2S , имидазолины не эффективны. Отмечено, что в средах, содержащих H_2S , CO_2 и другие агрессивные вещества, эффективно снижает скорость коррозии уротропин, даже при высоких температурах и, в смеси с тиомочевинной эффективностью ингибирования достигает в растворах HCl до 95,56%. По мнению авторов, механизм действия смеси ингибиторов заключается в образовании защитных пленок на поверхности металла за счет хемосорбции. Смесь тиомочевины и уротропина действует как смешанный ингибитор, ингибирующий как анодный (растворения металла), так и катодный (водородный, снижение) процесс коррозионных реакций. Синергетический эффект выявлен также для смеси имидазолов и фосфонатов, за счет повышения плотности и стабильности защитных слоев на металлических поверхностях, которые препятствуют проникновению кислорода, воды, агрессивных газов к металлу, и тем самым продлевают срок эксплуатации оборудования в сложных коррозионных средах и условиях.

Неионогенные олигомерные ПАВ- ингибиторы коррозии

Анализ патентной и периодической литературы позволил сделать вывод, что одним из наиболее эффективных способов защиты металлических поверхностей от коррозии в нефтяной промышленности является использование ингибиторов коррозии на основе ПАВ (катионные, анионные и неионогенные) [11, 18]. ПАВ-ингибиторы, в зависимости от их заряда, могут быть более эффективны для защиты определенных металлов или в определенных средах и способны продлить срок службы оборудования и трубопроводов. Как уже отмечалось выше, в качестве ингибиторов коррозии, применяют алифатические и ароматические амины и их соли, аминокислотные спирты, аминокислотные кислоты, азот- или кислородсодержащие пятичленные и шестичленные гетероциклы, которые сами по себе могут быть ПАВ [18].

В работе [11] для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии авторами разработаны и описаны новые неионогенные олигомерные ПАВ-ингибиторы путем каталитической этерификации в мягких условиях малеинового ангидрида Tween-85, с последующей модификацией полученной эфиры кислоты DEA.

Каталитическую этерификацию ангидридов кислот (алифатических, ароматических) с Tween-85, осуществляли в среде апротонного амидного растворителя (N,N-диметилформамида) или диметилсульфоксида в присутствии пиридина в качестве катализатора. Полученный раствор эфиры кислоты (ингибитор марки Ин-МА Tween) используют для дальнейшей модификации (амидирования) диэтаноломином, гексаметилендиамином или тиомочевинной с целью получения неионогенных ПАВ-ингибиторов коррозии марок: МА/Tween-DEA, МА/ Tween - ГМДА и МА/ Tween - Th.

Характеристика реакционных растворов реагентов в различных органических средах приведена в *таблице 4*.

Таблица 4 – Физико-химические свойства реакционных растворов неионогенных ПАВ-ингибиторов коррозии [11]

Показатели	Реагент (концентрация реагенте 20%)				
	*Ин-МА/ Tween	**Ин-МА/ Tween	***Ин-МА/ Tween	Ин-ПМДА/ Tween	Ин-МА/ Tween-ГМДА
Кинематическая вязкость при 24°C. мм ² /с	3,97	2,70	1,51	3,18	3,47
Плотность, кг/дм ³	761	773	779	979	918
pH	4,00	6,96	6,86	6,90	8,90
*Ин-МА/ Tween растворитель толуол, разбавитель о-ксилол **Ин-МА/ Tween растворитель ДМФА, разбавитель-метанол ***Ин-МА/ Tween растворитель ДМФА, разбавитель о-ксило (10% раствор) Ин-ПМДА/ Tween Ин-МА/ГМДА					

Схема синтеза ПАВ- ингибитора коррозии МА/TWEEN-DEA приведена ниже:

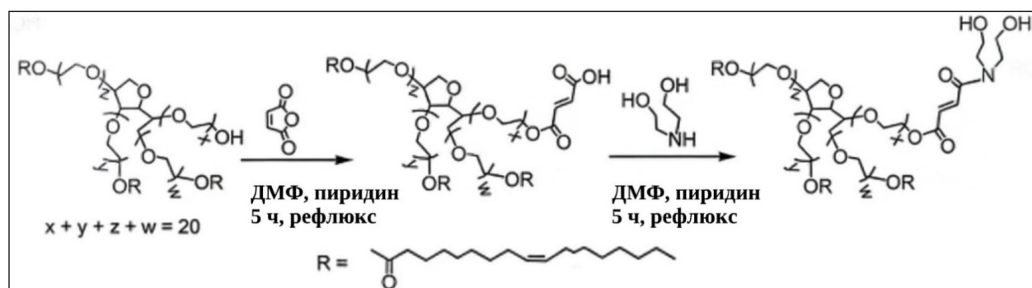


Рисунок 12 - Схема синтеза олигомерного ПАВ на основе малеинового ангидрида, Tween-85 и диэтаноламина (ПАВ -ингибитор коррозии. МА/Tween-DEA) [11]

Ингибитор МА/Tween-DEA был протестирован на модельном водно-солевом растворе, имитирующем состав пластовых вод на стальных пластинках углеродистой стали марки ST3 в статических условиях. Эффективность антикоррозионной защиты реагентов исследовали с использованием методов снижения массы и СЭМ [11]. Показано, что степень ингибирования зависит от концентрации МА/Tween-DEA и температуры пластовых вод, растет с увеличением расхода ингибитора, но снижается с повышением температуры. При дозе 200 ppm эффективность ингибирования (IE) достигает 80% при 30°C, при этом скорость коррозии снижалась с $9,629 \cdot 10^{-6}$ г/см² до $1,313 \cdot 10^{-6}$ г/см², с увеличением температуры скорость коррозии (CR) увеличивается, а эффективность ингибирования уменьшается. При температурах 40, 50, 60 и 70°C максимальная эффективность ингибирования составляла 71,3%, 67,1%, 67,0% и 62% соответственно.

Ингибитор потенциально может легко наноситься на внутренние и внешние поверхности стальных труб для эксплуатации в различных агрессивных средах, а также на внешнюю поверхность стальных конструкций. Адсорбция исследуемого реагента на поверхности углеродистой стали в модельном водном растворе описывается уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра. Уравнение изотермы Ленгмю-

ра имеет вид: $a = ambp / (1 + bp)$, где b — адсорбционный коэффициент, зависящий от энергии адсорбции и температуры; am — ёмкость монослоя. Адсорбция Ленгмюра описывает образование мономолекулярного слоя на локализованных активных центрах, где отрицательные значения энергии Гиббса адсорбции ($\Delta G_{ads} < 0$) свидетельствуют о самопроизвольном, энергетически выгодном процессе. Величина ΔG_{ads} рассчитывается через константу равновесия K .

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K$$

Отрицательные значения ΔG_{ads} подтверждают стабильность адсорбированной пленки на поверхности. Пленка предотвращает реакцию коррозионного раствора с углеродистой сталью. Эффективность ингибирования была подтверждена гравиметрическими исследованиями и СЭМ.

Результаты СЭМ свидетельствуют, что образцы в растворе без ингибитора сильно повреждены из-за агрессивного воздействия солей кислорода. В присутствии ингибитора количество отложений уменьшается, а шероховатость поверхности углеродистой стали ST3 резко снижается по сравнению с чистым раствором. Установлено, что кажущаяся энергия активации коррозии является функцией концентрации ингибитора. Увеличение концентрации ингибитора приводит к увеличению энтальпии, что объясняется тем, что снижение скорости коррозии стали в основном, контролируется кинетическими параметрами активации. Для изучения реакционной способности и адсорбционных свойств ПАВ были использованы квантово-химические параметры для молекулы МА/Tween-DEA, Результаты экспериментальных и теоретических исследований хорошо дополняли друг друга.

Для ингибитора марки Ии-ПМДА-ГМДА на различных модельных водно-солевых растворах исследована зависимость скорости электрохимической коррозии от времени экспозиции в присутствии промышленного ингибитора CGW65576 в сравнении с реагентом Ии-ПМДА-ГМДА.

Начальная скорость коррозии для промышленного реагента в наиболее коррозионно-активном водно-солевом растворе №4, составляет 0,07 мм/год, тогда как для ингибитора Ии-ПМДА-ГМДА- 0.04 мм/год, что позволяет сделать вывод об эффективности нового ингибитора.

Ингибитор МА-Tween/Th получен каталитической этерификацией малеинового ангидрида с Tween -85 с последующей реакцией амидирования эфирокислоты тиомочевинной. В качестве катализатора использовали пиридин. Реакция протекает по схеме:

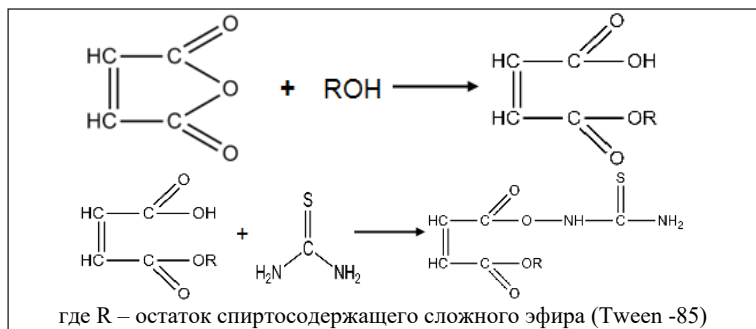


Рисунок 13 - Схема синтеза поверхностно-активного вещества МА-Tween/Th [11]

Результаты испытаний разработанного ингибитора коррозии марки МА-Tween/Th приведены в *таблице 4*. Для оценки эффективности данного реагента были проведены испытания на стальных пластинках марки Ст3 в статических условиях в имитате пластовой воды. Время экспозиции - 1 сутки и 3 суток.

Данные *таблицы 5* позволяют судить о том, что при повышении расхода ингибитора скорость коррозии уменьшается, а эффективность защиты от коррозии при времени экспозиции 24 часа возрастает с 62,5 до 89,5%, а в течение 72 часов - с 63,4% до 90,7% соответственно.

Таблица 5 – Результаты испытаний ингибитора коррозии марки МА-Tween/Th в модельном водно-солевом растворе при различных концентрациях (время экспозиции 24 и 72 часа) [11]

Концентрация, ppm	24 часа		72 часа	
	Скорость коррозии, ($v_{кор}$ 10 ⁶) г/см ² ·ч	Эффективность ингибитора, %	Скорость коррозии, ($v_{кор}$ 10 ⁶) г/см ² ·ч	Эффективность ингибитора, %
Без ингибитора	20,226	-	28,887	-
10	7,585	62,5	10,573	63,4
30	4,288	78,8	9,215	68,1
50	3,378	83,3	8,002	72,3
100	3,074	84,8	5,979	79,3
150	2,251	86,4	3,611	87,5
200	2,124	89,5	2,686	90,7

Сравнительная эффективность ингибиторной защиты реагента марки МА-Tween/Th в сравнении с полифункциональными реагентами SMATWEEN, SMATWEEN-A на стальных пластинках ST3 в модельном водно-солевом растворе при различном расходе реагента и времени экспозиции 24 часа представлены на *рисунке 14*.

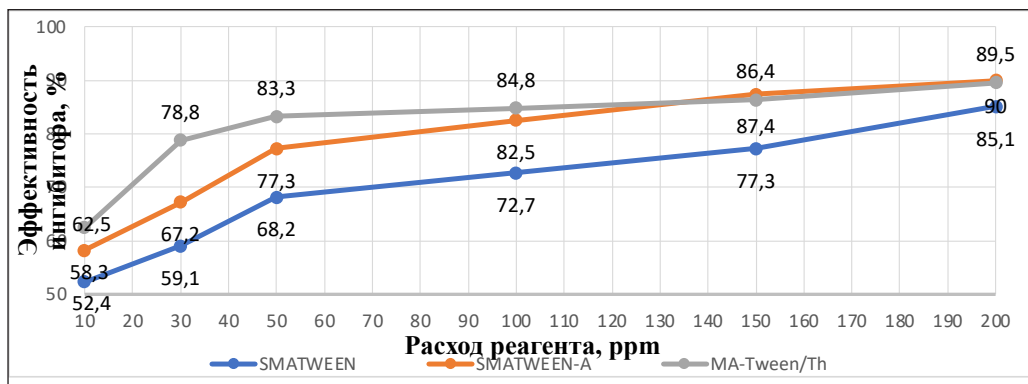


Рисунок 14 - Зависимость эффективности ингибиторной защиты новых реагентов марок SMATWEEN, SMATWEEN-A и МА-Tween/Th в модельном водно-солевом растворе при различном расходе реагента и времени экспозиции 24 часа

Анализ *рисунка 14* показывает, что наибольшей эффективностью защиты от коррозии обладает ингибитор марки MA-Tween/Th. При расходе реагента 200 ppm эффективность составляет 90%, для SMATWEEN-A - 89% и для SMATWEEN - 85%.

Заключение и выводы

Рассмотрены причины сложности добычи и транспортировки высокопарафинистых нефтей. Предложены и системно обоснованы методы борьбы с парафиноотложениями, основанные на комплексном анализе физико-химических свойств нефти и механизма кристаллизации парафинов. Рассмотрены и обсуждены новые подходы к прогнозированию и ингибированию парафинообразования с применением современных технологий и реагентов.

Установлено, что температурная обработка оказывает значительное влияние на реологические свойства нефти. Чем выше разница между нефтью и стальной поверхностью нефтетрубопровода, тем меньшее количество парафинов выпадает на стальной поверхности. В этих парафинах превалирует содержание длинноцепных парафинов (С30 и выше).

Отмечено, что скорость охлаждения нефти после термической обработки является одним из ключевых факторов, оказывающих влияние на процессы кристаллизации парафинов в нефти. Быстрое охлаждение способствует образованию множества центров кристаллизации, что связано с неупорядоченным расположением молекул. В результате образуются мелкие и рыхлые кристаллы. При медленном охлаждении упорядоченные образования.


Одним из наиболее эффективных методов улучшения текучести нефти является введение депрессорных присадок, которые вмешиваясь в процесс кристаллизации, препятствуют формированию пространственно-связанной структуры. В результате снижается температура потери текучести, уменьшается вязкость, потери давления, а также сокращаются расходы на подогрев нефти и очистку оборудования.

Анализ показал, что акцент делается на разработку депрессорных присадок на основе ангидрида и его модифицированных сополимеров, поверхностно-активных веществ, как в мономерной, так и полимерной форме.

В рамках данного исследования получены новая депрессорная присадка РТЕ, синтез проводили в две стадии. Этерификацию пиромеллитового ангидрида с Tween-85 с последующим присоединением арахидилового спирта (C20H42O). Анализ ИК-спектров подтвердил наличие характерных функциональных групп, соответствующих сложному эфиру и полиэфирным фрагментам. Оценка эффективности РТЕ проводилась на нефтесмеси Кумкольского месторождения. Снижение температуры потери текучести составило от 15 до 18°C при концентрации присадки 500 ppm.

Разработаны два способа получения ПАВ реагентов : 1- одностадийный способ этерификация малеинового ангидрида и его сополимера со стиролом с Tween-85; 2-двухстадийный способ – этерификация с последующей модификацией эфирокислоты азотсодержащими соединениями: диэтаноламин, гексаметилендиамин, тиомочевина., Осуществлен комплексный анализ структуры и свойств ПАВ и их тестирование в качестве депрессаторов и ингибиторов коррозии.

Депрессия снижения температуры текучести при введении депрессорной присадки SMATWEEN в нефть Кумколь (200 ppm), Жетыбай (5000 ppm) и нефтесмесь Кумколь-Акшабулак (200 ppm) составила 15, 15 и 21°C соответственно.

Для защиты нефтепромыслового оборудования разработаны и описаны новые неионогенные олигомерные ПАВ-ингибиторы путем каталитической этерификации в мягких условиях малеинового ангидрида Tween-85 с последующей модификацией полученной эфирокислоты диэтаноломином, гексаметилендиамином, мочевиной или тиомочевиной. Эффективность антикоррозионной защиты реагентов исследовали методами термогравиметрии и СЭМ. 

Финансирование: Данное исследование было профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR24992868).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Elkatory M.R., Hassaan M.A., Soliman E.A., Niculescu V.-C., Raboaca M.S., El Nemr A. Influence of poly(benzyl oleate-co-maleic anhydride) pour point depressant with di-stearyl amine on waxy crude oil // *Polymers*. – 2023. – V. 15. – P. 306. <https://doi.org/10.3390/polym15020306>
- 2 Wu Y., Ni G., Yang F., Li C., Dong G. Modified maleic anhydride co-polymers as pour-point depressants and their effects on waxy crude oil rheology // *Energy & Fuels*. – 2012. – V. 26. – P. 995–1001. <https://doi.org/10.1021/ef201444b>
- 3 Yuan D., Liu Q., Zhang W., Liu R., Jiang C., Chen H., Yan J., Gu Y., Yang B. Synthesis and performance testing of maleic anhydride–ene monomers multicomponent co-polymers as pour point depressant for crude oil // *Polymers (Basel)*. – 2023. – V. 15. N 19. – P. 3898. <https://doi.org/10.3390/polym15193898>
- 4 Soliman E.A., Elkatory M.R., Hashem A.I., Ibrahim H.S. Synthesis and performance of maleic anhydride copolymers with alkyl linoleate or tetra-esters as pour point depressants for waxy crude oil // *Fuel*. – 2018. – V. 211. – P. 535–547. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.038>
- 5 Ramazanova G.I., Bekibayev T.T., Soltanbekova K.A., Aldzhambekova G.T. Sequential transportation of different oil batches through the industrial pipeline // *Complex Use of Mineral Resources*. – 2025. – V. 332. N 1. – P. 108–118. <https://doi.org/10.31643/2025/6445.10>
- 6 Boranbayeva L., Boiko G., Didukh A., Sarmurzina R., Ilmaliyev Z., Lubchenko N., Kozhamzharova A., Mombekov S., Raheem S. Combined effect of depressor additive and heat treatment on the rheological properties of highly paraffinic oils // *ACS Omega*. – 2025. – V. 10. N 8. – P. 7783–7794. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c08126>
- 7 Kudaibergenov S.E., Didukh A.G., Ibraeva Z.E., Bimendina L.A., Rullens F., Devillers M., Laschewsky A. A regular, hydrophobically modified polyampholyte as novel pour point depressant // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – V. 98. N 5. – P. 2101–2108. <https://doi.org/10.1002/app.22007>
- 8 Koizhaiganova R.B., Sigitov V.B., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E. Synthesis and characterization of novel linear and crosslinked polyelectrolytes derived from the acetoacetic ester and acrylic acid // *Polymer Bulletin*. – 2005. – V. 53. N 3. – P. 161–168. <https://doi.org/10.1007/s00289-004-0328-3>
- 9 Boranbayeva L., Boiko G., Sharifullin A., Lubchenko N., Sarmurzina R., Kozhamzharova A., Mombekov S. Analysis of the processes of paraffin deposition of oil from the Kumkol group of fields in Kazakhstan // *Processes*. – 2024. – V. 12. – P. 1052. <https://doi.org/10.3390/pr12061052>

- 10 Orazbekuly Y., Boiko G.I., Lubchenko N.P., Dergunov S.A. Novel high-molecular multifunctional reagent for the improvement of crude oil properties // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – V. 128. – P. 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.039>
- 11 Ayukayeva V.N., Boiko G.I., Lyubchenko N.P., Sarmurzina R.G., Mukhamedova R.F., Karabalin U.S., Dergunov S.A. Polyoxyethylene sorbitan trioleate surfactant as an effective corrosion inhibitor for carbon steel protection // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2019. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123636>
- 12 El Nemr A., Hassaan M.A., Elkatory M.R., Ragab S., Pantaleo A. Efficiency of Fe₃O₄ nanoparticles with different pretreatments for enhancing biogas yield of macroalgae *Ulva intestinalis* Linnaeus // *Molecules*. – 2021. – V. 26. – P. 5105. <https://doi.org/10.3390/molecules26165105>
- 13 Al-Sabagh A.M., El-Din M.R.N., Morsi R., Elsabee M. Styrene-maleic anhydride copolymer esters as flow improvers of waxy crude oil // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2009. – V. 65. – P. 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2008.12.022>
- 14 Жубанов А.А., Талипова К.М., Кожабеков С.С. Синтез и исследование депрессорной присадки для парафинистых нефтей на основе α-олефинов и малеинового ангидрида // *Химический журнал Казахстана*. – 2020. – № 1(69). – С. 160–168 [Zhubanov A.A., Talipova K.M., Kozhabekov S.S. Sintez i issledovanie depressornoj prisadki dlya parafinistyh neftej na osnove α-olefinov i maleinovogo angidrida // *Himicheskij zhurnal Kazahstana*. – 2020. – № 1(69). – S. 160–168.] <https://chemjournal.kz/index.php/journal/issue/view/7>
- 15 Valuates Reports. Global oilfield corrosion and scale inhibitor market research report 2024. – 2024. – URL: <https://reports.valuates.com/market-reports/QYRE-Auto-24Y9223/global-oilfield-corrosion-and-scale-inhibitor>
- 16 Рожков А.С., Редькина Г.В., Сергиенко А.С., Графов О.Ю. Пассивация оцинкованной стали алкилфосфонатными ингибиторами коррозии и октилтриэтоксисиланом // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2023. – Т. 37. № 2. – С. 82–84. [Rozhkov A.S., Redkina G.V., Sergienko A.S., Grafov O.Yu. Passivaciya ocinkovannoj stali alkilfosfonatnymi ingibitorami korrozii i oktiltrietoksisilanom // *Uspekhi v himii i himicheskoj tekhnologii*. – 2023. – Т. 37. № 2. – S. 82–84.] <https://istina.msu.ru/publications/article/621991353/>
- 17 Ouakki M., Galai M., Cherkaoui M. Imidazole derivatives as efficient and potential class of corrosion inhibitors for metals and alloys in aqueous electrolytes: a review // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – V. 345. – P. 117815. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117815>
- 18 Javadian S., Yousefi A., Neshati J. Synergistic effect of mixed cationic and anionic surfactants on the corrosion inhibitor behavior of mild steel in 3.5% NaCl // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 285. – P. 674–681. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.109>