

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ  
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ  
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

### CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

**4 (60)**

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2017

С. С. КОЖАБЕКОВ<sup>1</sup>, Г. К. КУСАИНОВА<sup>2</sup>, Ә. Ә. ЖУБАНОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО "Казахстанско-Британский технический университет", Алматы, Республика Казахстан,

<sup>2</sup>НАО "Казахский национальный исследовательский технический университет  
им. К. И. Сатпаева", Алматы, Республика Казахстан

## РАЗРАБОТКА ЭМУЛЬСИОННЫХ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ ПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ

**Аннотация.** Разработана композиционная депрессорная присадка эмульсионного типа, которая сформирована ультразвуковым диспергированием дисперсной фазы (ЭВА в органическом растворителе) в дисперсионной среде в присутствии поверхностно активного вещества в качестве эмульгатора. Процесс эмульгирования состоит из собственно диспергирования макромолекул, т.е. образования капелек дисперсной фазы в дисперсионной среде и их стабилизации в результате адсорбции на поверхности эмульгатора. Работа представляет инновационную технологию, которая устраняет необходимость сильного разбавления ДП для улучшения низкотемпературных характеристик депрессорных присадок и ингибиторов парафиновых отложений. Нами оптимизированы условия синтеза композиционной депрессорной присадки эмульсионного типа путем подбора эффективного ПАВ и его концентрации, подбором частоты ультразвука и времени воздействия. Показано, что полученная эмульсия обладает высокой агрегативной устойчивостью и стабильна в течение достаточно большого времени. Исследована эффективность воздействия разработанной эмульсий на реологию парафинистых нефтях.

**Ключевые слова:** депрессорная присадка, эмульсия, эмульгатор, сополимер ЭВА, парафинистая нефть.

Применение депрессорных присадок в процессе подготовки и транспортировки нефти позволяет снизить гидродинамическое сопротивление и тем самым повысить безопасность пускового режима нефтепровода, транспортировать обработанную нефть по трубопроводам на большие расстояния без дополнительных затрат энергии, тем самым дает возможность отключить промежуточные станции подогрева нефти, способствует экономии электроэнергии и снижению выбросов вредных газов в атмосферу.

К сожалению, в неразбавленном виде депрессорные присадки и ингибиторы парафиновых отложений являются гелеобразными материалами, которые при положительных температурах застывают и теряют текучесть. Для того, чтобы дозировать депрессорные присадки в нефть при подготовке к транспорту, они как правило должны быть существенно разбавлены растворителем. Растворитель добавляется к депрессорной присадке, с целью улучшения эксплуатационных свойств присадки особенно в зимних условиях.

В настоящее время значительное внимание уделено производству низкозастывающих депрессорных присадок (PPD) с помощью процесса эмульгирования. Эмульсия представляет собой тип дисперсии, в которой два не-

смешивающихся вещества стабилизированы другим веществом, называемым эмульгатором. Подготовка эмульсии и ее стабилизация могут достигаться путем длительного механического перемешивания и добавления эмульгаторов или других поверхностно-активных веществ.

С другой стороны, в химическом производстве депрессорных присадок (ДП), эмульсионная технология недостаточно изучена, но является полезной для дальнейшего изучения в этой области. Автор [1] показал, что эмульсионные ДП являются более предпочтительными для использования в температурах ниже температуры окружающей среды, так как это улучшает физико-химические характеристики ДП по сравнению с традиционными продуктами. рядом исследований показано, что сополимеры этиленвинилацетата (ЭВА) являются наиболее эффективными депрессантами температуры застывания нефти и нефтепродуктов по сравнению с другими добавками. [2-4]

Тем не менее, имеется мало сведений о факторах гомогенизации для поддержания или улучшения стабильности эмульсионных ДП, например, в вопросах подбора ПАВ-эмульгаторов, интенсивности гомогенизации, температуры и времени. В работе [5] также отметили, что сформированные эмульсии в значительной степени зависят от производственного процесса и химического состава. Поддержание качества эмульсионного продукта имеет решающее значение для обеспечения того, чтобы после изменения температуры не происходило разделение эмульсии. Авторы [6] указали, что депрессорные присадки, применяемые в условиях холодных температур, например, при закачке в скважины на шельфовых месторождениях, должны сохранять свою текучесть, чтобы нагнетательная линия не была нарушена.

Нами для оптимизации режима синтеза устойчивых эмульсионных композиционных депрессорных присадок были приняты следующие параметры: подбор ПАВ и концентрации эффективных ПАВ неионогенного типа; частота ультразвука; время диспергирования.

### Экспериментальная часть

*Подготовка композиционных депрессорных присадок эмульсионного типа.* В качестве исходных реагентов для получения эмульсионного ДП использовали: сополимер этиленвинилацетата (ЭВА) с содержанием винилацетата (25, 40%) компании ALDRICH; этиленгликоль; ксилол марки х.ч.; эмульгаторы – серии TWEEN (ALDRICH) и этоксилированные производные алкилфенол формальдегидных смол.

Исходный сополимер ЭВА интенсивно смешивали с растворителем ксилолом на магнитной мешалке, с нагревом до 60°C в течение 30 мин. Поверхностно-активное вещество, выбранное из таблицы 1, добавляли в раствор полимера и перемешивали в течение 10 мин. Затем добавляли водный раствор этиленгликоля и перемешивали еще в течение 10 мин. Наконец, на стадии гомогенизации, предварительно смешанную эмульсию охлаждали до 40°C.

Полученную смесь подвергали обработке ультразвуковым гомогенизатором – UltrasonicProcessorCP 505, Cole-Parmer Instruments USA, 500 Вт и частотой 20 кГц. Время обработки 5 мин, с цикличностью обработки 40 с и паузой 10 с. После УЗ обработки образуется высокодиспергированный раствор белого цвета, который показал устойчивость и текучесть при комнатной температуре и на холоде вплоть до  $-35^{\circ}\text{C}$  в течение длительного времени.

При обработке ультразвуком формируется прямая эмульсия типа масло в воде. На создание агрегативно-устойчивой эмульсии сильно влияет природа и содержание в системе эмульгатора. Эффективность эмульгатора характеризуется специальным числом – гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ).

### Результаты и их обсуждение

Подбор эмульгатора проводился для ряда ПАВ серии TWEEN и алкоксилированных алкил ФФС с различным числом ГЛБ, отличающихся по химическому строению и составу. Выявлено, что эффективными в ряду исследованных ПАВ явились АЭФС-1 и АЭФС-2. Далее нами исследовалось влияние концентрации ПАВ в пределах от 0,1 до 1,0% масс. на стабильность полимерной эмульсии. При этом установлено, что оптимальной концентрацией ПАВ является 0,8% масс.

Проведена оценка влияния ультразвуковой частоты и времени действия ультразвука на устойчивость эмульсии, при этом выявлено, что оптимальной по частоте является 22 кГц, время воздействия 5 мин при дискретном воздействии через каждые 10 с. Полученная полимерная эмульсия представляет собой высокодисперсный устойчивый раствор белого цвета (рисунок 1). Эмульсия стабильна в течение длительного времени, то есть не расслаивается.



Рисунок 1 – Фотоснимок депрессорных присадок эмульсионного типа, полученных после оптимизации синтеза.

Для полученной эмульсии проведена оценка размера частиц методом микроскопии.

Микроскопические исследования проводили на поляризационном микроскопе Eclipse E200POL (Нидерланды), снабженном эпископическим осветителем падающего света L-IM с галогеновым источником света 12, 50 Вт и рефокусируемым предметным столиком с ограничителем верхнего перемещения, а также прецизионным центрируемым поворотным столиком. С помощью специализированной микрофотографической насадки Н-III серии FX-III на тринокулярный тубус проводили документирование наблюдаемых изображений (при увеличении  $\times 40$ ) в виде микрофотографии. Размер частиц определенный с помощью программы ImageJ составлял 0,5–0,7 мкм (рисунок 2).

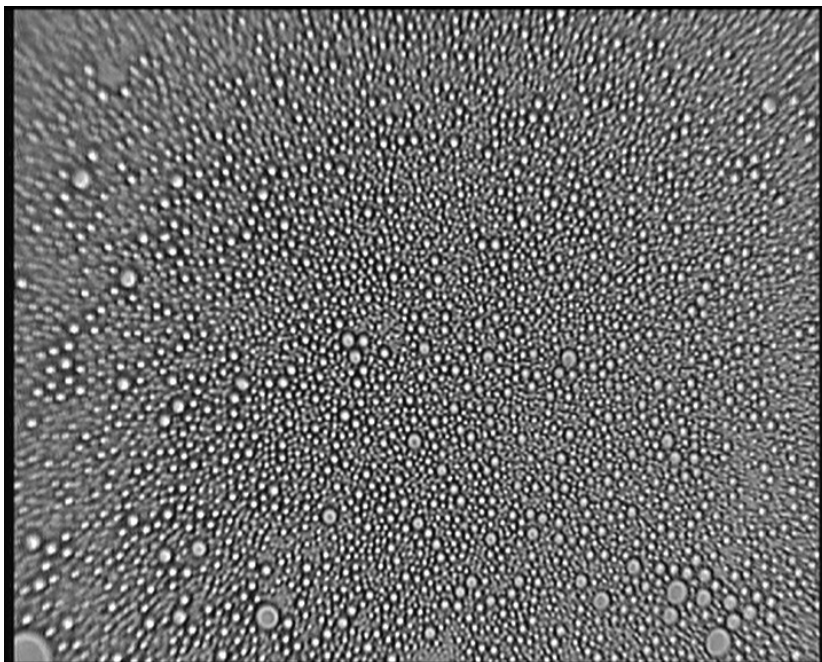


Рисунок 2 – Микрофотография эмульсионной депрессорной присадки (кратность увеличения 40)

*Испытание депрессорной присадки на парафинистых нефтях.* Полученная эмульсионная депрессорная присадка (далее ЭДП1) была испытана в качестве депрессорной присадки для парафинистой нефти, добываемой компанией ТОО "КазГерМунай" (КГМ). Реологическое поведение нефти исследовалось на реометре AntonPaar "RheolabQS" с программным обеспечением Rheocalc. Реологические данные приведены на рисунке 3.

По данным реологических кривых (рисунок 3) видно, что эмульсионная присадка, по сравнению с термообработкой, значительно улучшает текучесть нефти, понижая вязкость. Наблюдается понижение вязкости нефти с уменьшением концентрации депрессорной присадки. Показано, что разрабо-

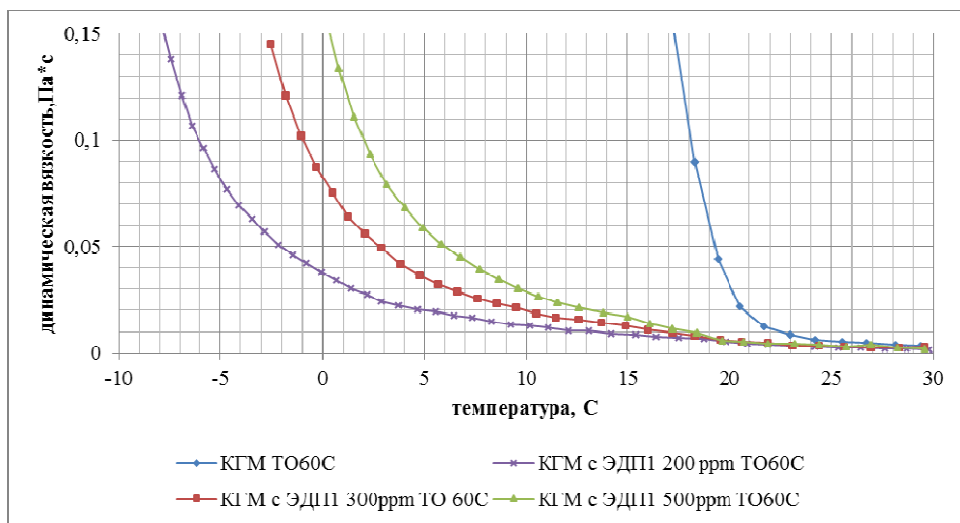


Рисунок 3 – Сравнительные кривые зависимости динамической вязкости от температуры для нефти КГМ: 1 – при термообработке 60°C и при дозировке ЭДП-1: 2 – 500 ppm, 3 – 300 ppm, 4 – 200 ppm

танная присадка обладает высокой депрессорной активностью. Температура потери текучести, определенная по ASTM D5853, понижается на 21°C по сравнению с термообработанной нефтью.

Зависимость температуры потери текучести от дозировки депрессорной присадкой ЭДП-1

Концентрация, ppm	Точка гелеобразования, °C
Без присадки	+18
200	-3
300	+3
500	+6

**Выводы.** Разработана новая эффективная депрессорная присадка эмульсионного типа. Оптимизированы условия синтеза композиционной депрессорной присадки эмульсионного типа путем подбора эффективного ПАВ и его концентрации, подбором частоты ультразвука и времени воздействия. Показано, что полученная эмульсия обладает высокой агрегативной устойчивостью, стабильна в течение достаточно большого времени.

Эмульсионная депрессорная присадка эффективно работает на парафинистых нефтях, улучшая их реологические и низкотемпературные свойства. Разработанная присадка удобна для дозировки при низких температурах вплоть до -35°C, что позволяет применять ее без дополнительного нагрева и использования растворителей.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Becker, J.R., 1999. Winterized Paraffin Crystal Modifiers // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. – Houston, Texas, 1999. – 1. – 1 p.
- [2] Machado, Andre L.C., Lucas, Elizabete F., Gonzalez, Gaspar. Poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of aBrazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior oforganic solutions // J. Petrol. Sci. Eng. – 2001. – 32(2). – P. 159-165.
- [3] Pedersen, Karen S., Rønningsen, Hans P. Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point, andviscosity of waxy crude oils // Energy Fuels. – 2003. – 17(2). – P. 321-328.
- [4] Taraneh, Jafari Behbahani, Rahmatollah, Golpasha, Hassan, Akbarnia, Alireza, Dahaghin. Effect of wax inhibitors on pourpoint and rheological properties of Iranian waxy crude oil // Fuel Process. Technol. – 2008. – 89(10). – P. 973-977.
- [5] Hall, S., Cooke, M., El-Hamouz, A., Kowalski, A.J. Droplet break-up by in-line Silverson rotor–stator mixer // Chem. Eng. Sci. – 2011. – 66 (10). – P. 2068-2079.
- [6] Jennings, David Wayne, Michael Edward Newberry. Paraffin Inhibitor Applications in Deepwater Offshore Developments // International Petroleum Technology Conference. – Kuala Lumpur, Malaysia, 2008.
- [7] Ramirez, Marta, Bullon, Johnny, Anderez, Jose, Mira, Isabel, Salager, Jean-Louis. Drop size distribution bimodality and its effecton O/W emulsion viscosity // J. Dispersion Sci. Technol. – 2002. – 23(1–3). – P. 309-321.
- [8] Heldmann, Carsten, Ivan Cabrera, R., Momper, Bernhard, Kuroпка, Rolf, Zimmerschied, Klaus. Influence of nonionic emulsifierson the properties of vinyl acetate/VeoVal10 and vinyl acetate/ethylene emulsions and paints // Prog. Org. Coat. – 1999. – 35(1–4). P. 69-77.
- [9] Ghosh, S., Rousseau, D. Freeze–thaw stability of water-in-oilemulsions // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – 339(1). – P. 91-102.
- [10] Walstra, Pieter. Principles of emulsion formation // Chem. Eng. Sci. – 1993. – 48(2). – P. 333-349.
- [11] Degner, Brian M., Chung, Cheryl, Schlegel, Vicki, Hutkins, Robert, Julian McClements, David. Factors influencing the freeze–thaw stability of emulsion-based foods // Compr. Rev. Food Sci.Food Saf. – 2014. – 13(2). – P. 98-113.
- [12] Chen, Gonglun, Tao, Daniel. An experimental study of stability of oil–water emulsion // Fuel Process. Technol. – 2005. 86 (5). – P. 499-508.
- [13] Joshi, Harish Chandra, Pandey, Indra Prasad, Kumar, Ashish, Gar, Nikita. A study of various factors determining the stability ofmolecules // Adv. Pure Appl. Chem. – 2012. – 1(1). – P. 7-11.
- [14] Thakur, Goutam, Analava Mitra, Amit Basak, Derick Rousseau, Kunal Pal. Characterization of oil-in-water gelatin emulsiongels: effect of homogenization time // Systems in medicine andbiology (ICSMB). International Conference. – 2010.
- [15] Garciaa, Lorena C., Renata V. Tonona, Miriam D. Hubingera.Effect of oil in emulsion and homogenization pressure on the microencapsulation of basil oil // Embrapa Agroindustria de Ali-mentos-Artigo em anais de congresso (ALICE). – 2012.
- [16] Joshi, Harish Chandra, Pandey, Indra Prasad, Kumar, Ashish, Gar, Nikita. A study of various factors determining the stability ofmolecules // Adv. Pure Appl. Chem. – 2012. – 1(1). – P. 7-11.

## REFERENCES

- [1] Becker, J.R., 1999. Winterized Paraffin Crystal Modifiers // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Houston, Texas, 1999. 1. 1 p.
- [2] Machado, Andre L.C., Lucas, Elizabete F., Gonzalez, Gaspar. Poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of aBrazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior oforganic solutions // J. Petrol. Sci. Eng. 2001. 32(2). P. 159-165.

- [3] Pedersen, Karen S., Rønningsen, Hans P. Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point, and viscosity of waxy crude oils // *Energy Fuels*. 2003. 17(2). P. 321-328.
- [4] Taraneh, JafariBehbahani, Rahmatollah, Golpasha, Hassan, Akbarnia, Alireza, Dahaghin. Effect of wax inhibitors on pourpoint and rheological properties of Iranian waxy crude oil // *Fuel Process. Technol.* 2008. 89(10). P. 973-977.
- [5] Hall, S., Cooke, M., El-Hamouz, A., Kowalski, A.J. Droplet break-up by in-line Silverson rotor-stator mixer // *Chem. Eng. Sci.* 2011. 66(10). P. 2068-2079.
- [6] Jennings, David Wayne, Michael Edward Newberry. Paraffin Inhibitor Applications in Deepwater Offshore Developments // *International Petroleum Technology Conference*. Kuala Lumpur, Malaysia, 2008.
- [7] Ramirez, Marta, Bullon, Johnny, Anderez, Jose, Mira, Isabel, Salager, Jean-Louis. Drop size distribution bimodality and its effect on O/W emulsion viscosity // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2002. 23(1-3). P. 309-321.
- [8] Heldmann, Carsten, Ivan Cabrera, R., Momper, Bernhard, Kuroepka, Rolf, Zimmerschied, Klaus. Influence of nonionic emulsifiers on the properties of vinyl acetate/VeoVa10 and vinyl acetate/ethylene emulsions and paints // *Prog. Org. Coat.* 1999. 35(1-4). P. 69-77.
- [9] Ghosh, S., Rousseau, D. Freeze-thaw stability of water-in-oil emulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. 339(1). P. 91-102.
- [10] Walstra, Pieter. Principles of emulsion formation // *Chem. Eng. Sci.* 1993. 48(2). P. 333-349.
- [11] Degner, Brian M., Chung, Cheryl, Schlegel, Vicki, Hutkins, Robert, Julian McClements, David. Factors influencing the freeze-thaw stability of emulsion-based foods // *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2014. 13(2). P. 98-113.
- [12] Chen, Gonglun, Tao, Daniel. An experimental study of stability of oil-water emulsion // *Fuel Process. Technol.* 2005. 86(5). P. 499-508.
- [13] Joshi, Harish Chandra, Pandey, Indra Prasad, Kumar, Ashish, Gar, Nikita. A study of various factors determining the stability of molecules // *Adv. Pure Appl. Chem.* 2012. 1(1). P. 7-11.
- [14] Thakur, Goutam, AnalavaMitra, Amit Basak, Derick Rousseau, Kunal Pal. Characterization of oil-in-water gelatin emulsions: effect of homogenization time // *Systems in medicine and biology (ICSMB)*. International Conference. 2010.
- [15] Garciaa, Lorena C., Renata V. Tonona, Miriam D. Hubinger. Effect of oil in emulsion and homogenization pressure on the microencapsulation of basil oil // *Embrapa Agroindustria de Alimentos - Artigo em anais de congresso (ALICE)*. 2012.
- [16] Joshi, Harish Chandra, Pandey, Indra Prasad, Kumar, Ashish, Gar, Nikita. A study of various factors determining the stability of molecules // *Adv. Pure Appl. Chem.* 2012. 1(1). P. 7-11.

## Резюме

*С. С. Кожобеков, Г. К. Кушаинова, Ә. Ә. Жубанов*

### ПАРАФИНДІ МҰНАЙЛАРДЫ ТАСЫМАЛДАУ ҮШІН ЗАМАНАУИ ДЕПРЕССОРЛЫҚ ҚОСЫМШАЛАР АЛУ

Эмульгатор терінде беттік белсенді заттар қатысында дисперсті ортада дисперстік фазаны ультрадыбыстық диспергирлеу арқылы алынған эмульсия типтес композитті депрессорлық қосымша алынды. Депрессорлық қосымшалар және парафин ингибиторларының төмен температуралық қасиеттерін жақсарту үшін депрессорлық қосымшаны сұйылтуды қажет етпейтін инновациялық технологиялық жұмыс болып табылады. Композитті депрессорлық қосымшалар синтезінің шарттары тиімді БАЗ және оның концентрациясын таңдау, ультрадыбыс жиілігі және әсер ету уақытын таңдау арқылы оңтайландырылды. Алынған эмульсия жоғары агрегатты



берік және ұзақ уақыт бойында тұрақты болып келеді. Парафинді мұнайлардың реологиясына алынған эмульсияның әсері тиімді болатыны зерттелді.

**Түйін сөздер:** депрессорлық қосымша, эмульсия, ЭВА сополимері, парафинді мұнай.

### Summary

*S. S. Kozhabekov, G. K. Kussainova, A. A. Zhubanov*

#### DEVELOPMENT OF NEW GENERATION POUR POINT DEPRESSANTS FOR TRANSPORTATION OF WAXY OILS

An emulsion-type composite pour point depressant is formulated which is formulated by ultrasonic dispersion of a disperse phase in a dispersion medium in the presence of a surfactant as an emulsifier. The work presents an innovative technology that eliminates the need for strong dilution of PPD to improve the low-temperature characteristics of depressant additives and inhibitors of waxy deposits. We optimized the conditions for the synthesis of an emulsion-type composite PPD by selecting the effective surfactant and its concentration, selecting the ultrasound frequency and the exposure time. It is shown that the emulsion obtained has a high aggregative stability, is stable for a sufficiently long time. The effectiveness of the effect of the developed emulsions on the rheology of paraffinic oils was investigated.

**Key words:** pour point depressant, emulsion, emulsifier, EVA copolymer, waxy oil.