

УДК 665.7.035.6 + 543.421/429/84 + 544.77

ВЛИЯНИЕ НАЛИЧИЯ НЕФТЯНЫХ СМОЛ И ДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА СВОЙСТВА РАСТВОРА НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА В *n*-ДЕКАНЕ И СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ СМОЛ В ОСАДКАХ

© 2023 г. Г. И. Волкова*, А. В. Морозова

Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

* E-mail: galivvol@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.07.2022

После доработки 24.10.2022

Принята в печать 31.01.2023

Ультразвуковая обработка 6 мас. % раствора нефтяного парафина в декане приводит к повышению температур фазовых переходов, вязкости и количества парафиновых отложений. Добавление нефтяных смол в раствор подавляет кристаллизацию углеводородов и способствует снижению вязкости, энергии активации вязкого течения, удельной энергии разрушения дисперсной системы, температуры золь-гель перехода, массы осадка. Комплексное воздействие ультразвука и смол более эффективно снижает структурно-механические параметры. Усредненные молекулы смол, выделенных из осадков, характеризуются меньшей ароматичностью, большим количеством гетероатомных структур и парафиновых атомов углерода по сравнению с исходными молекулами.

Ключевые слова: нефтяной парафин; нефтяные смолы; ультразвуковая обработка; вязкость; структурно-групповой состав

DOI: 10.53392/27823857-2023-3-1-121; EDN: OWMBPQ

Введение

По оценкам специалистов около 20% мировых запасов сырой нефти являются парафинистыми, причем, в основном, это нефти арктических месторождений и глубоководных месторождений на шельфе, где температура окружающей среды относительно низкая [1].

Высокое содержание парафиновых углеводородов, особенно высокомолекулярных, изменяет коллоидную структуру нефти, что приводит к значительному увеличению ее вязкости при низких температурах, повышению температуры застывания, формированию парафиновых отложений на поверхности нефтепромыслового и транспортного оборудования, в резервуарах, что особенно актуально для нефтеносных районов Арктики. Улучшение структурно-механических характеристик добываемой и транспортируемой по трубопроводу нефти достигается применением различных методов: термическая обработка [2], воздействие полей — магнитного [3], электрического [4], низкочастотного акустического [5] и ультразвукового [6, 7], введение депрессорных и ингибирующих присадок [8–10], разбавление неф-

ти легкими фракциями нефти или растворителями различной природы [11].

В настоящее время активно проводятся исследования свойств нефтяных дисперсных систем (НДС) после воздействия ультразвуковым полем, так как ультразвуковая обработка (УЗО) — один из наиболее экологически чистых методов обработки НДС. Характер изменения реологических и энергетических характеристик НДС после УЗО существенно зависит от компонентного состава системы и параметров обработки [12–19]. УЗО весьма эффективна для улучшения вязкостно-температурных показателей парафинистых смолистых нефтей [17]. Воздействие ультразвука на высокопарафиновые дисперсные системы, напротив, приводит к повышению напряжения сдвига, вязкости, температуры застывания [18]. Негативное влияние акустического воздействия на высокопарафиновые системы может быть нейтрализовано в присутствии полимерных депрессорных присадок [19] и нефтяных смол, являющихся природными депрессантами вязкости, температуры застывания и ингибиторами осадкообразования [20].

Согласно [21], смолы при взаимодействии с парафиновыми углеводородами образуют доста-

точно прочные ассоциативные комплексы с упорядоченной структурой. В результате этого взаимодействия температура начала кристаллизации твердых углеводородов в нефтях смещается в область более низких температур. В то же время, авторы работы [22] отмечают, что нефтяные смолы могут способствовать как стабилизации, так и дестабилизации ядер, что связано с их способностью к самоагрегации.

Цель данной работы — изучение влияния нефтяных смол на структурно-механические параметры раствора нефтяного парафина в *n*-декане, обработанного ультразвуком, и определение структурно-группового состава смол в осадках нефтяного парафина.

Объекты и методы

Реактивы. В работе были использованы следующие реагенты: нефтяной парафин (НАФАТА, Россия), *n*-декан (АО «Экос-1», Россия), *n*-гексан (АО «Экос-1», Россия), бензол (АО «Экос-1», Россия), этанол (АО «Вектон», Россия) и силикагель ASA (0.25–0.50 мм) (Hong Kong Chemical Corporation, Гонконг).

Объекты исследования. Исследовали 6 мас.%-ный раствор нефтяного парафина в декане (НП-д), который подвергали УЗО, или в него вводили нефтяные смолы (НС), а также системы, которые сначала обрабатывали ультразвуком, а затем вводили смолы (комплексная обработка).

Смолы были выделены из высокосмолистой нефти методом жидкостно-адсорбционной хроматографии. Сначала *n*-гексаном из нефти высаживали асфальтены. Деасфальтезат адсорбировали на силикагеле, предварительно прокаленном в течение 2 ч при 220°C. Затем силикагель с адсорбированным деасфальтезатом сушили в вакуумной печи в течение 24 ч при 50°C, затем помещали в экстрактор Сокслета и последовательно экстрагировали насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды и нефтяные смолы *n*-гексаном, смесью гексан: бензол = 95:5 (об. %/об. %) и смесью бензол:этанол = 50:50 (об. %/об. %) соответственно. Смеси вещество–растворитель фильтровали от частиц силикагеля, удаляли растворитель на роторном испарителе, а затем помещали в вакуумную печь до полного высыхания (60°C, 48 ч).

Методы исследования. Обработку 6 мас. %-ного раствора НП-д проводили с использованием ультразвукового дезинтегратора УЗДН-2Т (частота 22 кГц, интенсивность поля 18 Вт/см²) в течение 3–10 мин с последующим добавлением 0.3 мас. % смол при температуре окружающей среды 20°C.

Подробное описание условий и параметров УЗО приведено в работе [20].

Реологические параметры растворов определяли с использованием ротационного вискозиметра НААКЕ Viscotester iQ. Вязкостно-температурные зависимости получали при непрерывном понижении температуры со скоростью 0.3 град/мин при скорости сдвига 1 с⁻¹, при которой разрушение структуры тиксотропной системы минимально. Энергию активации вязкого течения (E_a) определяли по тангенсу угла наклона прямолинейных участков зависимостей $\ln(\mu) = f(1/T \text{ K})$ [23].

Изотермические кривые течения прямого и обратного хода получали при температуре 10°C. Гистерезисные явления в тиксотропных системах обычно связывают с запаздыванием процессов восстановления структуры или недостаточным разрушением исходной структуры [24]. По площади петли гистерезиса, образованной восходящей и нисходящей кривыми течения, рассчитывали удельную энергию разрушения надмолекулярной структуры дисперсной системы (ΔW) [20].

Процесс осадкообразования исследовали с использованием установки, работающей по принципу «холодного стержня» при следующих условиях: температура стержня 8°C, температура образца 30°C, время эксперимента 1 ч, навеска образца — 40 г. Массу осадка, образовавшегося на стержне, определяли гравиметрически и полученные значения пересчитывали на 100 г раствора.

ИК-спектры НС записывали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-5700 в области 400–4000 см⁻¹ в тонком слое. Образцы смол наносили в виде пленки на стекла из КВг. Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation.

Определение массового содержания элементов (С, Н, S, N) осуществляли с помощью автоматического элементного анализатора Vario El Cube. Содержание кислорода оценивали по разнице между 100% и суммой элементов С, Н, N, S. Абсолютная погрешность анализа для каждого определяемого элемента не превышала ±0.1%.

Анализ распределения протонов в смолах проводили согласно спектрам, записанным на 1H ЯМР-Фурье-спектрометре AVANCE III HD 400 фирмы Bruker (Германия). Спектры записывали в растворах CDCl₃, химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана при комнатной температуре. Площади областей H_{ар}, H_α, H_β, H_γ, пропорциональные количеству протонов, дающих эти сигналы, определяли по значениям интегральной кривой полученного спектра.

Молекулярные массы веществ измеряли методом криоскопии в нафталине с помощью прибора «Крион» (ИХН СО РАН).

Данные спектроскопии ЯМР ^1H , результаты элементного анализа и значения молекулярной массы смол легли в основу расчета средних структурных параметров молекул [25, 26]. В ходе расчетов определяли следующие параметры: число атомов в средней молекуле (C, H, N, S, O); число атомов углерода в парафиновом ($C_{\text{п}}$), ароматическом ($C_{\text{а}}$) и нафтеновом ($C_{\text{нас}}$) фрагментах средней молекулы; общее количество и число ароматических и нафтеновых циклов в средней молекуле ($K_{\text{о}}$, $K_{\text{а}}$, $K_{\text{нас}}$); распределение атомов углерода ($f_{\text{а}}$, $f_{\text{нас}}$, $f_{\text{п}}$), степень замещенности атомов углерода в ароматических ядрах ($\sigma_{\text{а}}$). Гипотетические структурные формулы усредненных молекул смол строили по данным структурно-группового анализа с использованием программы Compaq Visual Fortran 6.6 [26]. Эта программа основана на применении вычислительного алгоритма Монте-Карло, который используется для построения молекулярных структур в случаях, когда существует множество возможных вариантов структур любого класса соединений, например, смол.

Результаты и их обсуждение

Структурно-механические свойства. УЗО высокопарафинистых нефтей приводит к увеличению таких их структурно-механических параметров, как температура застывания и количество осадков, основную часть которых составляют высокомолекулярные *n*-алканы [18]. Аналогичное поведение характерно и для такой нефтеподобной системы, как раствор НП-д, вязкость которого и количество выделяющегося на «холодном стержне» осадка растут при увеличении времени обработки (рис. 1). После 10 мин УЗО вязкость (скорость сдвига 1 с^{-1}) раствора НП-д увеличивается практически в 3.2 раза,

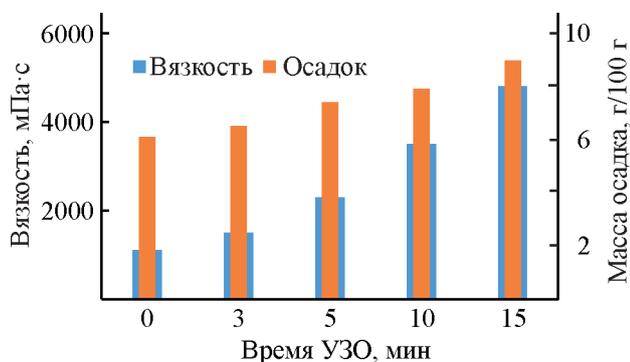


Рис. 1. Зависимость вязкости раствора НП-д и массы осадков от времени УЗО

масса осадка — в 1.3 раза по сравнению с исходным раствором. В дальнейших исследованиях использовали УЗО в течение 10 мин.

В дисперсных системах с высоким содержанием парафиновых углеводородов при понижении температуры наблюдаются существенные изменения реологических свойств, которые можно проследить по вязкостно-температурным зависимостям. При охлаждении исследуемого раствора НП-д от 25°C наблюдается сначала постепенное, а затем скачкообразное увеличение вязкости. Вязкость исходного раствора НП-д начинает повышаться при 18.3°C , что связано с зарождением первичных субмикронных частиц парафинов в *n*-декане (T_1) (рис. 2, табл. 1). При температуре ниже 13°C наблюдается резкое повышение вязкости, обусловленное агрегацией первичных кристаллов парафинов (T_2 — температура спонтанной кристаллизации). При температуре около 5°C наблюдается фазовый переход золь-гель и система теряет текучесть (T_3).

Введение в исходный раствор НП-д смол, приводит к снижению вязкости исследуемой системы. В области малых концентраций НС (0.05–0.1 мас. %) температуры фазовых переходов систем, исходной и с добавками, отличаются незначительно, однако при увеличении количества смол (0.3–0.8 мас. %) спонтанная кристаллизация и золь-гель переход осуществляются при более низкой температуре (рис. 2). После внесения в раствор НП-д 0.3 мас. % НС вязкость существенно снижается в области температур ниже 16°C . Например, при 5.3°C (температура фазового перехода T_3) вязкость раствора с 0.3 мас. % НС снизилась в 5.8 раз по сравнению с исходным образцом. Меняется и ход вязкостно-температурных кривых в присутствии НС: кривые сглажены,

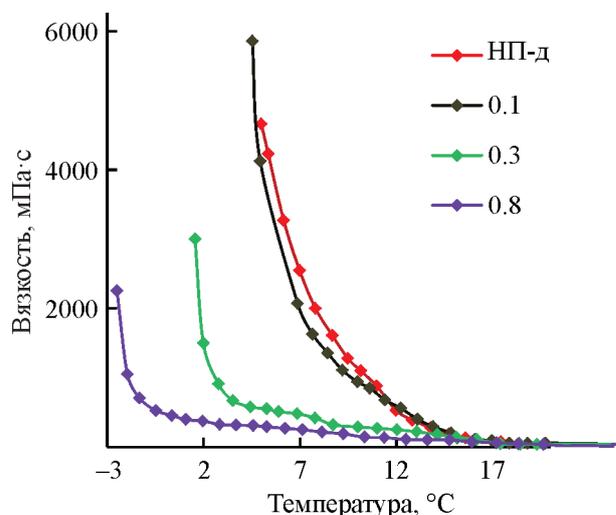


Рис. 2. Зависимость вязкости растворов НП-д при различных температурах от концентрации смол (мас. %).

Таблица 1. Зависимость структурно-механических параметров раствора НП-д от наличия смол и воздействия ультразвука

Образец	Вязкость, мПа·с*	T_3 , °C	Температура фазового перехода, °C			E_a , ** Дж/моль	ΔW , кДж/м ³	Масса осадка, г/100 г
			T_1	T_2	T_3			
Исходный	4229	10	18.3	12.8	5.3	240	54	6.1 _{O1}
+ УЗО	10858	13	19.7	15.1	7.7	445	107	7.9 _{O2}
+ НС	550	6	18.4	не выражена	2.8	180	40	5.6 _{O3}
+ УЗО + НС	560	-9	19.6	не выражена	-1.3	150	14	4.1 _{O4}

* Температура 5.3°C.

** E_a в интервале температур 13–17°C.

температуры фазовых переходов выражены не явно. Таким образом, видно, что 0.3 мас. % НС оказывает существенное влияние на вязкостно-температурные параметры раствора НП-д, поэтому в дальнейших исследованиях использовали такое же количество добавки НС.

Для раствора НП-д, обработанного ультразвуком в течение 10 мин, ход вязкостно-температурной зависимости имеет вид, аналогичный исходной кривой, но значения вязкости и температур фазовых переходов выше (табл. 1).

Для прямолинейного участка вязкостно-температурных зависимостей (интервал температур 13–17°C), характерного для всех кривых, рассчитаны значения кажущейся энергии активации вязкого течения (E_a) (табл. 1). После УЗО E_a увеличилось в 1.9 раза по сравнению с исходным образцом.

Раствор НП-д подвергали комплексной обработке, включающей ультразвуковое воздействие в течение 10 мин и последующее добавление 0.3 мас. % НС. Выявлено, что дополнительная УЗО не влияет на ход вязкостно-температурных зависимостей для раствора НП-д по сравнению с раствором, содержащим только смолы. Вязкость в области спонтанной кристаллизации исходного раствора (температура 5.3°C) остается неизменной, однако температура золь-гель перехода снижается на 6.6°C и сдвигается в область отрицательных температур. Для раствора, подвергнутого комплексному воздействию, температура застывания (T_3) снижается на 19°C, а E_a в 1.6 раза (табл. 1).

Для характеристики прочности структур, формирующихся в растворе НП-д, сняты изотермические кривые течения прямого и обратного хода при температуре 10°C, близкой к температуре спонтанной кристаллизации исходного раствора НП-д. На кривой прямого хода раствора НП-д, обработанного ультразвуком, наблюдается резкий максимум. Такой вид кривой прямого хода обусловлен, по-видимому, тем, что после снятия ультразвуковой нагрузки в

растворе активно протекают процессы структурирования. При достаточно высокой скорости сдвига (в данном случае выше 40 с⁻¹) процесс разрушения надмолекулярной структуры превалирует над процессом структурирования — напряжение сдвига снижается.

Рассчитанные значения удельной энергии разрушения пропорциональны площадям образованных петель гистерезиса. На рис. 3 для примера приведены петли гистерезиса для раствора НП-д, обработанного ультразвуком, и раствора после комплексного воздействия. Значение ΔW раствора увеличивается после УЗО в 2 раза (табл. 1). Добавление только НС к раствору НП-д приводит к снижению ΔW в 1.4 раза. Если внести смолы в раствор, предварительно обработанный ультразвуком, то ΔW снизится практически в 4 раза по сравнению с исходной системой.

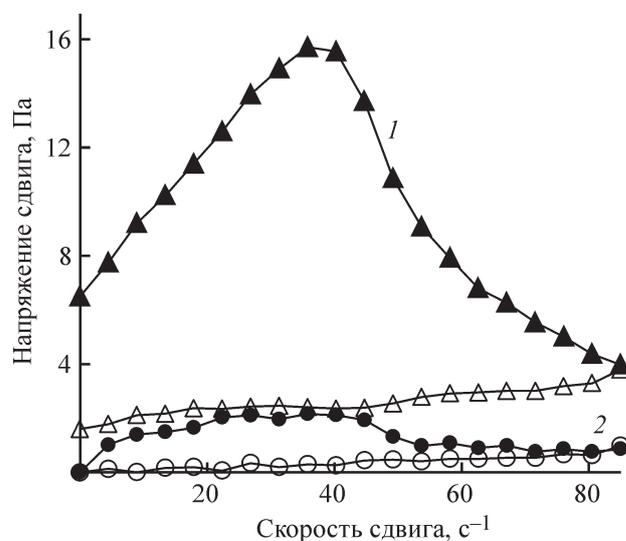


Рис. 3. Изотермические кривые течения прямого (маркер с заливкой) и обратного (маркер без заливки) хода растворов НП-д: 1 — + УЗО, 2 — + УЗО + НС.

Воздействия на раствор НП-д влияют на процесс осадкообразования. Выделены осадки из исходного раствора НП-д (осадок О1), раствора после УЗО (осадок О2), раствора с добавкой НС (осадок О3) и раствора после комплексной обработки (осадок О4). УЗО приводит к существенному росту массы осадка О2, а добавка НС — снижению массы осадка О3. Значительное ингибирование процесса осадкообразования наблюдается после комплексной обработки: масса осадка О4 снижается в 1.5 раза по сравнению с массой осадка О1 (табл. 1).

Таким образом, комплексная обработка способствует существенному улучшению структурно-механических параметров исследуемого раствора НП-д и ингибированию процесса осадкообразования.

ИК-спектроскопия

С целью выяснения роли структурных фрагментов смол, оказывающих влияние на структурно-механические параметры нефтеподобной системы, в работе исследован структурно-групповой состав НС, выделенных из осадков раствора НП-д (НС-3 — смолы, выделенные из осадка О3, НС-4 — из осадка О4). Методом ИК-спектроскопии определены структурные фрагменты НС. В ИК-спектрах всех НС присутствует практически одинаковый набор полос поглощения (п. п.) (рис. 4). Информацию об общем

содержании ароматических соединений можно получить по поглощению в области 1600 см^{-1} . Полосы поглощения ароматических С—Н-связей в виде триплета с максимумами при 870 , 820 и 720 см^{-1} для всех образцов смол свидетельствует о наличии замещенных ароматических колец. Алифатические фрагменты в молекулах смол проявляются при п. п. 1465 , 1380 и 720 см^{-1} . Присутствие п. п. 1700 см^{-1} соответствует поглощению С=О-группы (эта группа в амидах проявляется в области 1650 см^{-1}). Наличие сложных эфиров в исследуемых образцах проявляется в виде полосы (НС) или плеча (НС-3 и НС-4) в области 1730 см^{-1} . О присутствии сульфоксидных групп свидетельствует п. п. 1030 см^{-1} .

Согласно данным ИК-спектроскопии (табл. 2) состав смол, выделенных из осадков обработанных растворов, можно охарактеризовать меньшей ароматичностью, большим суммарным содержанием гетероатомов (в частности О) и СН₂-групп в полиметиленовых цепочках по сравнению с исходными смолами. В смолах НС-4 снижается коэффициент ароматичности (D_{1600}/D_{1465}) и разветвленности (D_{1380}/D_{1465}), а степень алифатичности ($D_{720+1380}/D_{1600}$) растет по сравнению с этими коэффициентами для смол НС и НС-3. После УЗО раствора НП-д с добавкой НС отношение интенсивностей п. п. D_{850}/D_{1465} и D_{760}/D_{1465} (тризамещенные бензолы) уменьшается по сравнению с отношением этих полос в

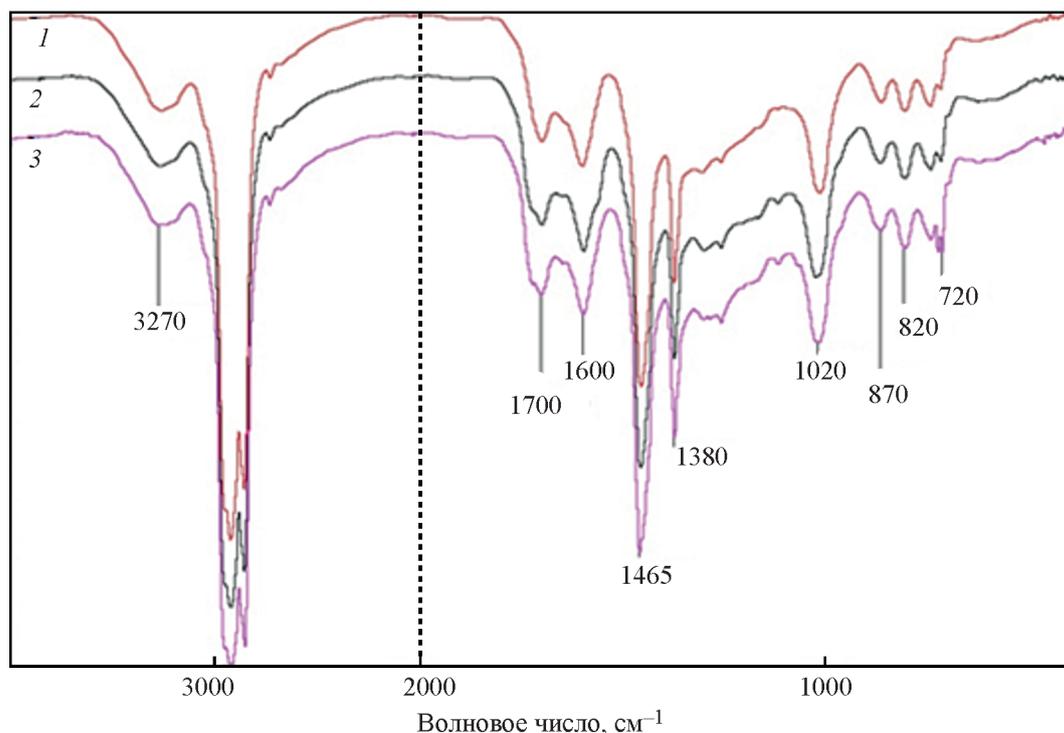


Рис. 4. ИК-спектры смол: 1 — исходные НС; 2 — НС-3, выделенные из осадка О3; 3 — НС-4, выделенные из осадка О4.

Таблица 2. Нормированные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах нефтяных смол

Смолы	Положение полосы поглощения, см ⁻¹										
	725+1380/1600*	1730	1700	1650	1600	1380	1030	850	805	760	720
		Нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см ⁻¹ , отн. ед.**									
НС	2.52	—	0.24	—	0.29	0.60	0.34	0.15	0.16	0.17	0.14
НС-3	2.53	0.23	0.24	0.20	0.28	0.57	0.36	0.14	0.16	0.15	0.16
НС-4	2.60	0.22	0.25	0.19	0.28	0.55	0.36	0.13	0.16	0.15	0.17

* Степень алифатичности.

** Отн. ед. — относительные единицы.

образце НС-3, а интенсивность п. п. при 805 см⁻¹ (тетразамещенные) увеличивается.

Структурно-групповой анализ смол

На основании значений молекулярной массы, данных элементного анализа и ПМР- спектроскопии были рассчитаны структурно-групповые параметры НС. Согласно данным табл. 3 молекулярная масса усредненной молекулы смол, выделенных из исходной нефти, составляет 683 а. е. м. Усредненная молекула НС содержит в своем составе гетероатомы (N, S и O), ароматические ($K_a = 3.2$) и нафтеновые ($K_{нас} = 3.7$) кольца; при этом общее число колец (K_o) не превышает 7. Нафтено-ароматическая система усредненной молекулы НС обрамлена алифа-

тическими заместителями. Степень замещенности ароматических колец (σ_a) составляет 0.57, т. е. в среднем на одно кольцо приходится три заместителя (алифатические фрагменты или нафтеновые кольца). Количество атомов углерода в усредненной молекуле НС-3 ниже чем, в усредненной молекуле НС, что обусловлено более низким содержанием ароматических (C_a) и нафтеновых ($C_{нас}$) атомов углерода, в то время как число парафиновых (C_p) атомов углерода увеличивается. Атомы C_a и $C_{нас}$ образуют 5–6 колец, 2–3 из которых ароматические и 3–4 — нафтеновые. Фактор ароматичности (f_a) смол НС-3 снижается, а f_p увеличивается по сравнению с исходными смолами НС несмотря на близкие значения средней молекулярной массы. По-видимому, после комплексного воздействия в осадок диффундируют

Таблица 3. Общие характеристики и средние структурные параметры нефтяных смол

Показатели		Образец		
		НС	НС-3	НС-4
Молекулярная масса, а. е. м.		683	641	866
Число атомов в усредненной молекуле	C	46.8	43.8	58.8
	H	68.1	66.4	85.8
	N	0.9	0.4	0.5
	S	0.6	0.4	0.5
	O	1.4	1.8	3.1
Число углеродных атомов разного типа в усредненной молекуле	C_a	13.1	10.6	16.1
	$C_{нас}$	15.5	13.6	16.5
	C_p	18.2	19.5	26.1
Кольцевой состав	K_o	6.9	5.8	7.9
	K_a	3.2	2.4	3.8
	$K_{нас}$	3.7	3.3	4.1
Распределение атомов C, %	f_a	28.0	24.2	27.4
	$f_{нас}$	33.0	31.1	28.1
	f_p	38.9	44.6	44.4
Степень замещенности	σ_a	0.57	0.56	0.63

более тяжелые смолы НС-4 (молекулярная масса 866 а. е. м.). Суммарное содержание гетероатомов, общее количество колец в молекуле НС-4 увеличивается по сравнению с усредненной молекулой НС,

причем число ароматических колец составляет 3–4, а нафтеновых — не меньше 4. Число атомов углерода в нафтеновых структурах усредненной молекулы НС-4 возрастает в 2.6 раз, а фактор ароматичности

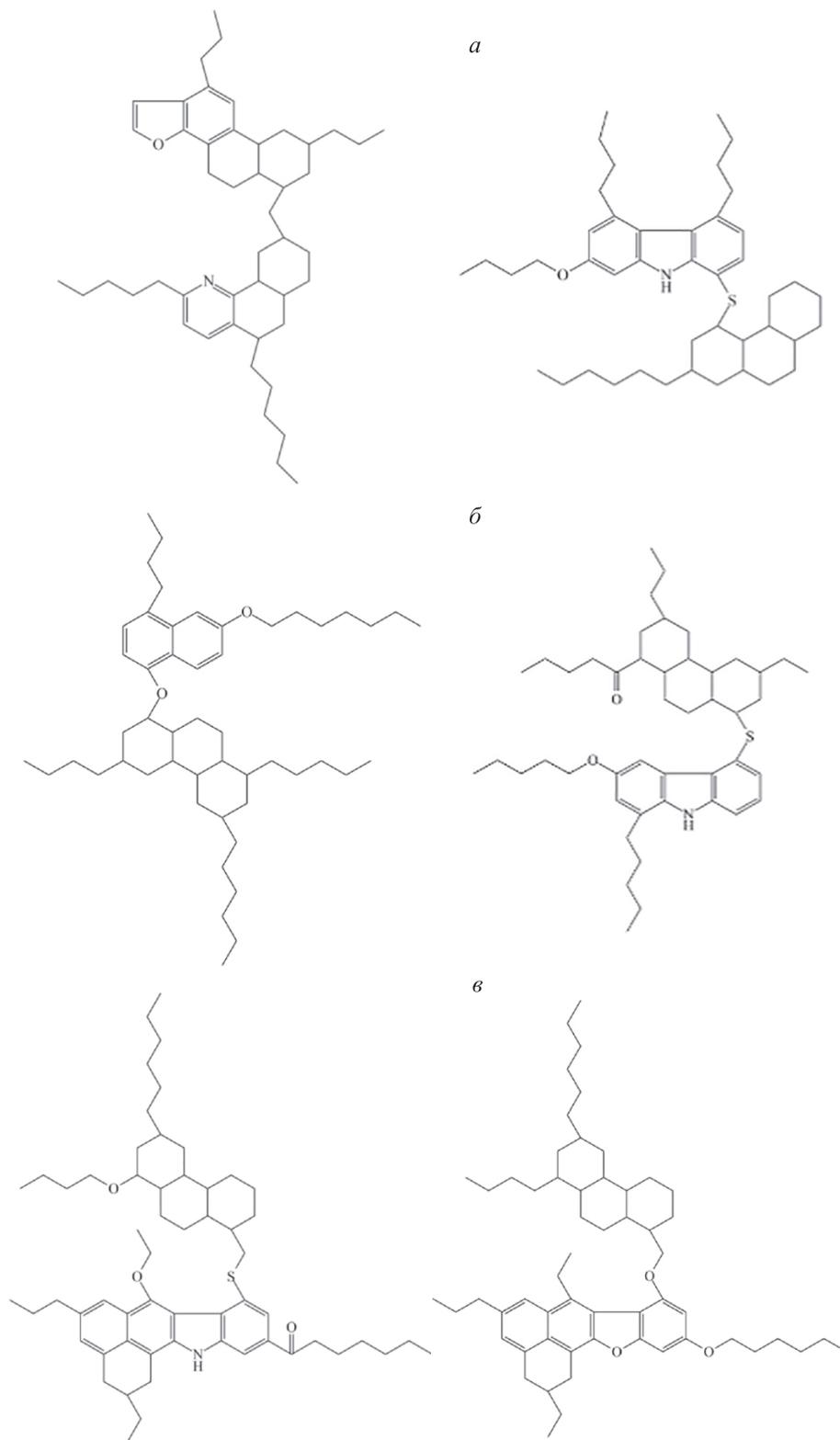


Рис. 5. Гипотетические структуры усредненных молекул нефтяных смол: *а* — НС; *б* — НС-3; *в* — НС-4.

изменяется незначительно. Следовательно, смолы, выделенные из осадков, можно охарактеризовать как структуры с меньшим количеством ароматических и нафтеновых фрагментов, большим суммарным содержанием гетероатомов и CH_2 -групп в полиметиленовых цепочках.

Использование программы Compaq Visual Fortran 6.6 позволило построить гипотетические структуры усредненных молекул смол (рис. 5). Построение структур высокомолекулярных соединений методом Монте-Карло проводится на основе параметров, полученных в результате структурно-группового анализа. Согласно предложенным гипотетическим структурам смолы отличаются числом гетероатомов, ароматических и насыщенных колец, длиной алифатических заместителей.

Заключение

Нефтяные смолы, добавленные как в исходный, так и предварительно обработанный ультразвуком раствор нефтяного парафина в декане, способствуют улучшению вязкостно-температурных параметров высокопарафинистой системы, снижают количество парафиновых отложений.

В осадках, выделенных из раствора нефтяного парафина в декане с добавкой смол, концентрируются нефтяные смолы с меньшей ароматичностью, большим количеством гетероатомных структур и парафиновых атомов углерода по сравнению с исходными смолами. По-видимому, подобные структуры не способны удерживать молекулы парафинов в дисперсионной среде, а ингибирование осадкообразования осуществляется за счет молекул, в составе которых меньше атомов кислорода и длинных алифатических заместителей, но больше ароматических структур.

Характер изменения свойств исследуемого раствора нефтяного парафина в декане после проведения УЗО аналогичен поведению высокопарафинистых нефтей (ранее нами исследованных), обработанных ультразвуком в идентичных условиях (интенсивность, частота поля, время).

Благодарности

ИК-спектры смол записаны на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-5700 Томского центра коллективного пользования СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством

науки и высшего образования Российской Федерации

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье

Информация об авторах

Волкова Галина Ивановна, к.х.н., с.н.с.
ORCID 0000-0003-3986-8555

Морозова Анастасия Владимировна, к.х.н., н.с.
ORCID 0000-0001-6381-9468

Список литературы

1. *Garmroodi Daneshvar M. R., Ahmadpour A.* A numerical study on two-phase core-annular flows of waxy crude oil/water in inclined pipes // *Chem. Engineering Research and Design*. 2020. V. 159. P. 362–376. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.04.017>
2. *Шакирова Л. Н., Судькин С. Н., Абдрахманова Л. М., Судькин А. Н., Якубов М. Р.* Исследование процесса термической обработки сверхвязкой нефти для снижения ее вязкости // *Сборник научных трудов ТатНИ-ПИНЕФТЬ ПАО «ТАТНЕФТЬ»*. 2015. Т. 83. С. 263–267 [*Shakirova L. N., Sudykin S. N., Abdrakhmanova L. M., Sudykin A. N., Yakubov M. R.* Investigation of the heat treatment process of ultraviscous oil to reduce its viscosity // *Collection of scientific papers TatNIPIneft PJSC TATNEFT*. 2015. V. 83. P. 263–267].
3. *Мусина Н. С., Марютина Т. А.* Применение магнитной обработки для изменения состава и физико-химических свойств нефти и нефтепродуктов // *Журнал аналитической химии*. 2016. Т. 71. № 1. С. 29–36. <https://doi.org/10.7868/S0044450216010096> [*Musina N. S., Maryutina T. A.* Application of magnetic treatment to changing the composition and physicochemical properties of crude oil and petroleum products // *J. Anal. Chem.* 2016. № 1. С. 27–34. <https://doi.org/10.1134/S1061934816010081>].
4. *Huang Q., Li H., Zhuang Yu., Ding Y., Ma C., Chen C., Xie Y., Liang H., Han S., Zhang J.* Reducing viscosity of waxy crude oil with electric field perpendicular to oil's flow direction // *Fuel*. 2021. V. 283. 1119345. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119345>
5. *Лоскутова Ю. В., Юдина Н. В., Данекер В. А.* Влияние низкочастотного акустического поля и полимерной присадки на структурно-механические параметры нефти // *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология»*. 2019. Т. 62. № 1. С. 70–77. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196201.5766> [*Loskutova Y. V., Yudina N. V., Daneker V. A.* Influence of low-frequency acoustic field and polymer additive on structural and mechanical properties of oil // *J. of higher*

- educational institutions. Series Chem. and Chem. Technol. 2019. № 1. P. 70–77.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196201.5766>.
6. Cui J., Zhang Z., Liu X., Liu L., Peng J. Studies on viscosity reduction and structural change of crude oil treated with acoustic cavitation // *Fuel*. 2020. V. 263. 116638. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116638>
 7. Hofstatter H., Павлов М. В., Мастобаев Б. Н. Применение ультразвука для предотвращения асфальто-смоло-парафинистых отложений при транспортировке нефти по трубопроводу // *Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР*. 2014. № 4. С. 35–39. <https://doi.org/10.5510/OGP20140400219> [Hofstatter H., Pavlov M. V., Mastobaev B. N. Application of ultrasound for the destruction of resin-paraffin deposits in pipeline transport of oil // *SOCAR Proc.* 2014. № 4. С. 35–39. <https://doi.org/10.5510/OGP20140400219>].
 8. Литвинец И. В., Юдина Н. В., Лоскутова Ю. В., Прозорова И. В. Эффективность присадок, ингибирующих осадкообразование в нефтегазоконденсатных смесях // *Нефтяное хозяйство*. 2018. № 2. С. 85–89. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-2-85-89> [Litvinets I. V., Yudina N. V., Loskutova Yu. V., Prozorova I. V. Effectiveness of additives for inhibition of wax deposition in oil-gas mixtures // *Oil industry*. 2018. N 2. P. 85–89. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-2-85-89>].
 9. Afra S., Hisham A., Nasr-El-Din H., Socci D., Zheng Cui. Green phenolic amphiphile as a viscosity modifier and asphaltene dispersant for heavy and extra-heavy oil // *Fuel*. 2018. V. 220. P. 481–489. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.111>
 10. Казанцев О. А., Волкова Г. И., Прозорова И. В., Литвинец И. В., Орехов Д. В., Самодурова С. И., Каморин Д. М., Мойкин А. А., Меджибовский А. С. Полиалкил(мет)акрилатные депрессорные присадки для парафинистых нефтей // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 1. С. 76–80. <https://doi.org/10.7868/S0028242115040073> [Kazantsev O. A., Orekhov D. V., Samodurova S. I., Kamorin D. M., Moikin A. A., Volkova G. I., Prozorova I. V., Litvinets I. V., Medzhibovskii A. S. Poly(alkyl(meth)acrylate depressants for paraffin oils // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. N 1. P. 68–72. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060079>].
 11. Волкова Г. И., Прозорова И. В., Шелест Н. Н., Юдина Н. В. Влияние природы разбавителей на вязкость смолистых систем // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2011. № 1. С. 17–20 [Volkova G. I., Prozorova I. V., Shelest N. N., Yudina N. V. Influence of the nature of diluents on the viscosity of resinous systems // *Oil Refining Petrochem. Sci. Tech. Achievements Bbest Practices*. 2011. N 1. P. 17–20]
 12. Безмянников Т. И., Павлов М. В., Валеев А. Р., Мастобаев Б. Н. Моделирование применения ультразвука для очистки от асфальто-смолистых и парафиновых отложений на объектах транспорта и хранения нефти // *Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья*. 2018. № 3. С. 22–26. <https://doi.org/10.24411/0131-4270-2018-10301> [Bezmyannikov T. I., Pavlov M. V., Valeev A. R., Mastobaev B. N. Modeling the use of ultrasound for cleaning from asphalt-resinous and paraffin deposits at oil transportation and storage facilities // *Transport Storage Petrol. Prod. Hydrocarbons Raw. Mat.* 2018. N 3. P. 22–26. <https://doi.org/10.24411/0131-4270-2018-10301>].
 13. Huang X., Zhou C., Suo Q., Zhang L., Wang S. Experimental study on viscosity reduction for residual oil by ultrasonic // *Ultrason. Sonochem.* 2018. V. 41. P. 661–669. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.021>
 14. Razavifar M., Qajar J. Experimental investigation of the ultrasonic wave effects on the viscosity and thermal behaviour of an asphaltenic crude oil // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2020. V. 53. N 107964. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107964>
 15. Красников П. Е., Гаврилов М. М., Ефименко К. А., Егоров А. Г., Никитченко Н. В., Тюклилина П. М., Пименов А. А., Ахмадова Х. Х., Махмудова Л. Ш. Исследование влияния ультразвукового воздействия на свойства сырья для производства компаундированных дорожных битумов // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 4. С. 438–442. <https://doi.org/10.1134/S0028242118040135> [Krasnikov P. E., Gavrilov M. M., Efimenko K. A., Egorov A. G., Nikitchenko N. V., Tyukilina P. M., Pimenov A. A., Akhmadova K. K., Makhmudova L. S. Investigation of the effect of ultrasonication on the properties of feedstock for production of compounded road asphalts // *Petrol. Chemistry*. 2018. N 8. P. 646–650. <https://doi.org/10.1134/S0965544118080133>].
 16. Shiyi L., Peng S., Zhang R., Guo Z., Du W., Zhang J., Chen G. Воздействие ультразвука на вязкость тяжелой нефти // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. С. 607–611. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050196> [Shiyi L., Peng S., Zhang R., Guo Z., Du W., Zhang J., Chen G. Viscosity reduction of heavy oil by ultrasonic // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. P. 998–1002. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090194>].
 17. Волкова Г. И., Ануфриев Р. В., Юдина Н. В. Влияние ультразвука на состав и свойства парафинистой высокосмолистой нефти // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 5. С. 454–460. <https://doi.org/10.7868/S0028242116050208> [Volkova G. I., Anufriev R. V., Yudina N. V. Effect of ultrasonic treatment on the composition and properties of waxy high-resin oil // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. P. 683–689. <https://doi.org/10.1134/S0965544116080193>].
 18. Volkova G. I., Anufriev R. V. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field // *Key Eng. Mater.* 2016. V. 670. P. 55–61. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.670.55>

19. *Yudina N. V., Loskutova Yu. V.* Formation of organic deposits in model petroleum systems // *Petrol. Chemistry*. 2020. N 6. P. 693–698. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060110>
20. *Морозова А. В., Волкова Г. И.* Влияние нефтяных смол и ультразвуковой обработки на свойства нефтеподобной системы // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. № 28. С. 508–514. <https://doi.org/10.15372/KhUR20202570> [*Morozova A. V., Volkova G. I.* The Effect of Petroleum Resins and Ultrasonic Treatment on the Properties of a Petroleum-Like System // *Chemistry for Sustainable Development*. 2020. V. 28. P. 494–500. <https://doi.org/10.15372/CSD20202570>].
21. *Beshagina E. V., Yudina N. V., Loskutova Yu. V., Krutey A. A.* Paraffin Blockage Specifics in Model Petroliferous Systems // *Procedia Chemistry*. 2014. № 10. 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.10.039>
22. *Камьянов В. Ф., Аксенов В. С., Титов В. И.* Гетероатомные компоненты нефти. Новосибирск: Наука. 1983. 237 с.
23. *Виноградов Г. В., Малкин А. Я.* Реология полимеров. Москва: Химия, 1977. 440 с.
24. *Матвеевко В. Н., Кирсанов Е. А., Ремизов С. В.* Высокопарафинистая нефть как дисперсная система. Выбор уравнения течения // *Коллоидный журнал*. 1994. Т. 56. № 3. С. 393–399.
25. *Головко А. К., Горбунова Л. В., Камьянов В. Ф.* Закономерности в структурно-групповом составе высокомолекулярных гетероатомных компонентов нефтей // *Геология и геофизика*. 2010. Т. 51. № 3. С. 364–374. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2010.02.005> [*Golovko A. K., Gorbunova L. V., Kamyanov V. F.* Regularities in the structural-group composition of high molecular weight heteroatomic components of petroleum // *Geol. Geophys.* 2010. V. 51. P. 364–74. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2010.02.005>].
26. *Дмитриев Д. Е., Головко А. К.* Моделирование молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов и расчет их термодинамической устойчивости // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2010. Т. 18. № 2. С. 177–187 [*Dmitriev D. E., Golovko A. K.* Modeling of molecular structures of petroleum resins and pyrobitumen and calculation of their thermodynamic stability].