

УДК 622.276.8:665.6.035.6

DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4758

Шифр специальности ВАК: 2.8.4

Влияние термообработки на структурно-реологические свойства высокопарафинистой нефти

Н.В. Юдина¹, Ю.В. Лоскутова¹, Л.В. Чеканцева²✉

¹ Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉ chlb@tpu.ru

Аннотация. Актуальность. Трубопроводная транспортировка тяжелых нефтей от места добычи до пункта переработки связана с серьезными проблемами из-за их высокой вязкости и температуры застывания. При прокачке тяжелых нефтей быстро образуются нефтяные отложения, снижающие свободный проход в трубе, а повышенное содержание сероводорода и хлористых солей приводит к росту скорости коррозии. Известно, что структурно-механические свойства и предел текучести высокозастывающих парафинистых нефтей зависят от многих факторов, в частности от температуры термостатирования нефти. Исследование влияния условий термообработки на вязкостно-температурные характеристики и процесс осадкообразования высокопарафинистой смолистой нефти позволит понизить энергопотребление и оптимизировать технологию перекачки и транспортировки проблемных нефтей в условиях пониженных температур. **Цель:** выявление критических интервалов температур термообработки высокопарафинистой смолистой нефти Южно-Майского месторождения на основании анализа данных структурно-реологического поведения, состава нефтяного осадка и изменения радиусов нефтяных агрегатов, формирующихся в исследуемой нефти при различных условиях термообработки. **Методы.** Реологические свойства нефти определены на ротационном вискозиметре HAAKE Viscotester iQ с измерительным устройством и системой управления HAAKE RheoWin; температуру застывания нефти анализировали с помощью измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов «Кристалл»; выделение асфальтенов проводили «холодным» способом Гольде; содержание масляных и смолистых компонентов в нефти определяли методом колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии; индивидуальный состав n-алканов определяли методом хромато-масс-спектрометрии (Thermo Scientific); размеры нефтяных агрегатов фиксировались на спектрометре динамического и статического рассеяния света Photocor Complex с программой обработки данных DynaLS методом фотонной корреляционной спектроскопии. **Результаты.** Изучено влияние температуры термообработки на вязкостно-температурные и энергетические характеристики высокопарафинистой смолистой нефти, процесс осадкообразования и состав асфальтосмолопарафиновых отложений. Установлено значение критической температуры термообработки 40 °С, при которой в исследуемой нефти формируется наиболее плотная кристаллизационная структура, характеризующаяся высокой вязкостью, интенсивным образованием осадка, энергией активации вязкого течения и внутренней энергии разрушения дисперсной структуры. Методом фотонной корреляционной спектроскопии показано, что после термообработки нефти при 40 °С происходит спонтанный рост размеров нефтяных агрегатов в интервале температур 35–25 °С.

Ключевые слова: нефть, вязкость, парафины, смолы, асфальтены, температура застывания, термообработка, радиус частиц

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500049-8).

Для цитирования: Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Чеканцева Л.В. Влияние термообработки на структурно-реологические свойства высокопарафинистой нефти // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 18–28. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4758

UDC 622.276.8:665.6.035.6

DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4758

Heat treatment impact on structural-rheological properties of high-paraffin oil

N.V. Yudina¹, Yu.V. Loskutova¹, L.V. Chekantseva²✉

¹ Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, Tomsk, Russian Federation

² National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉ chlb@tpu.ru

Abstract. Relevance. The pipeline transportation of heavy oils from the extraction site to the processing point is associated with serious problems due to their high viscosity and pour point. Oil deposits form quickly during pumping and causing flow reduction in pipe. Moreover, the increased content of hydrogen sulfide and chloride salts leads to increased rate of corrosion. Structural and mechanical properties and the yield point of highly pourable paraffinic oils depend on a variety of factors, like oil thermostating temperature. Studying the impact of the heat treatment temperature of highly paraffinic resinous oil on its mobility will allow reducing energy consumption and optimizing the technology of oil pumping and transporting in winter conditions. **Aim.** To identify the critical temperature ranges for heat treatment of highly paraffinic resinous oil from the Yuzhno-Mayskoe field based on the analysis of data on structural and rheological behaviors, composition of oil sediments and changes in the radii of oil aggregates formed in the studied oil under various heat treatment conditions. **Methods.** Oil rheological properties were determined using a HAAKE Viscotester iQ rotational viscometer with HAAKE RheoWin measuring device and control system; oil pour point was analyzed using “Kristall” low-temperature indicator of petroleum products meter; asphaltenes were isolated using the “cold” Golde method; oil composition was determined by column liquid adsorption chromatography; oil particle size was recorded by a Photocor Complex spectrometer for dynamic and static light scattering with DynaLS data processing program. **Results.** The authors have studied heat treatment temperature impact on the viscosity-temperature and energy characteristics of highly paraffinic tarry oil, formation and composition of asphalt, resin and paraffin deposits. They established that the critical temperature of heat treatment is 40°C. At this temperature the densest crystallization structure is formed in the studied oil, characterized by high values of both viscosity, intensive formation of sediment, activation energy of viscous flow and internal energy of destruction of the dispersed structure. It was shown that with photon correlation spectroscopy, during oil heat treatment at 40°C, a spontaneous size increase of oil aggregates occurs in the temperature range of 35–25°C.

Keywords: oil, viscosity, paraffins, resins, asphaltenes, pour point, heat treatment, particle radius

Acknowledgements: The research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 121031500049-8).

For citation: Yudina N.V., Loskutova Yu.V., Chekantseva L.V. Heat treatment impact on structural-rheological properties of high-paraffin oil. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 18–28. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4758

Введение

В процессах добычи и транспортировки нефти из-за постоянно меняющегося температурного градиента нефтяного потока нередко наблюдается возрастание вязкости и температуры застывания, увеличение предела текучести и модуля упругости, что приводит к образованию твердых отложений на поверхности нефтяного оборудования [1–5]. С понижением температуры окружающей среды в парафинистых нефтях происходит формирование гелеобразной 3D-структуры, которая имеет вязкопластические свойства, зависящие от времени формирования [6–8].

Процесс гетерогенной кристаллизации парафина зависит от различных факторов, таких как темпе-

ратура, концентрация дисперсной фазы, наличие поверхностно-активных веществ, предварительная термическая обработка нефти. Ряд авторов отмечали зависимость температуры гелеобразования и реологических свойств нефти от скорости охлаждения [9–12]. Однако в литературе нет единого мнения о влиянии данного параметра на реологическое поведение нефти. Одни авторы считают, что чем выше скорость охлаждения, тем ниже предел текучести и температура гелеобразования нефти [13]. Другие исследователи [14, 15], напротив, описывают увеличение предела текучести с ростом скорости охлаждения термостатируемых нефтей.

В связи с тем, что парафинистые нефти представляют собой сложную смесь углеводородов и гетероатомных соединений, их структурно-механические свойства и предел текучести зависят от многих факторов, в частности от начальной температуры охлаждения [16–18]. Эксперименты по термической обработке нефти при 60 °С, проводимой для удаления легких фракций и улучшения стабильности ее состава, показали увеличения предела текучести и температуры гелеобразования по сравнению с необработанной нефтью или нагретой до 35 и 45 °С [10, 19]. Известно, что термообработка без удаления легких фракций и при температуре нагревания выше температуры плавления парафина улучшает реологические свойства парафинистой нефти. Этот факт объясняется тем, что образование достаточно крупных кристаллов парафинов может происходить в термообработанной нефти. Одновременно с этим образованием прочной парафиновой структуры препятствует наличие на поверхности этих кристаллов адсорбированных асфальтенов и смол, между которыми значительно ослабляются силы коагуляционного сцепления.

Термообработка нефти ниже температуры плавления парафина может вызвать повышение предела текучести и ухудшение реологических свойств. В работе [20] показано резкое ухудшение реологических параметров после термообработки при 28–40 °С. Наблюдаемые явления авторы объясняют особенностями диаграмм фазового состояния исследуемых жидких сред.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что требуются дополнительные исследования влияния температуры термообработки (T_T) на структурно-реологические свойства и процесс формирования нефтяного осадка для высокопарафинистых смолистых нефтей.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования выбрана высокопарафинистая смолистая нефть Южно-Майского месторождения Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Содержание в нефти масляных фракций составило 85,8 мас. %, в том числе парафиновых углеводородов (ПУ) – 7 мас. %, смол – 13 мас. % и асфальтенов – 1,2 мас. %. В нефти отсутствуют механические примеси и вода.

Термообработку нефти осуществляли в течение 60 минут при температурах 10, 20, 40 и 60 °С в герметичной емкости.

Температуру застывания нефти анализировали с помощью измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов ИНПН «Кристалл» (Томск, ИХН СО РАН).

Для изучения осадкообразования в нефти использовали лабораторный аппарат Coldfinger. Он состоит из охлаждаемого стального цилиндра («хо-

лодного пальца»), погруженного в герметичный термостатированный сосуд, содержащий исследуемый образец нефти. Температура стенки «холодного пальца» 10 °С, а температура образца нефти 20 °С. Время формирования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) – 1 ч.

Выделение асфальтенов из нефтяного осадка проводили «холодным» способом Гольде (ГОСТ 11858). Содержание насыщенных и ароматических углеводородов, бензольных и спиртобензольных смол определяли методом колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии (ГОСТ 11851-2018). Индивидуальный состав n-алканов определяли методом хромато-масс-спектрометрии (*Thermo Scientific*) на капиллярной колонке TR-5MS (30 м; 0,25 мм). Анализ выполнялся в режиме линейного программирования температуры: 2 мин при 80 °С, от 80 до 300 °С со скоростью нагрева 4 °С/мин. Калибровка проводилась с использованием n-C₂₀.

Исследование вязкостно-температурных свойств термообработанной нефти осуществляли с помощью реометра *HAAKE Viscotester iQ* с измерительным устройством и системой управления *HAAKE RheoWin*. Скорость охлаждения нефти 2 °/мин поддерживалась с помощью программируемого креостата, а выбранная сдвиговая скорость, при которой разрушение структуры нефтяной системы минимальна, составляла 1 с⁻¹. Результатом исследования являлось построение графических зависимостей $f(T)$ эффективной вязкости от температуры нефти (рис. 1, а).

Для определения энергии активации вязкого течения $E_{a(вт)}$ использовали уравнение Аррениуса–Френкеля–Эйринга: $\eta = B \cdot \exp^{E_{a(вт)}/RT}$, где η – эффективная вязкость, мПа·с; B – предэкспоненциальный коэффициент, включающий в скрытом виде зависимость вязкости от других параметров структуры, в частности молекулярной массы; $E_{a(вт)}$ – энергия активации процесса вязкого течения, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

Энергия активации вязкого течения $E_{a(вт)}$ жидкости – это минимальная энергия, необходимая молекулам и частицам дисперсной фазы жидкости для преодоления потенциального барьера сил взаимодействия с ближайшим окружением и перемещения их на новое положение равновесия [21, 22]. В работе величина $E_{a(вт)}$ позволяет оценить силы межмолекулярных взаимодействий между нанокластерами и нефтяными ассоциатами, а также микроструктурную упорядоченность нефтяных систем и их стабильность. Величина $E_{a(вт)}$ определяется по тангенсу угла наклона касательной к криволинейным участкам кривой.

Размеры нефтяных агрегатов, формирующихся в термостатируемой нефти с понижением темпера-

туры, фиксировались на спектрометре динамического и статического рассеяния света Photocor Complex (г. Москва). Метод фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) основан на определении коэффициента диффузии коллоидных частиц путем измерения корреляционной функции (или спектрального состава) динамического рассеянного света. Используемое оборудование включает в себя программируемый лазерный фотонный корреляционный спектрометр *Photocor-FC*, модуль управления коррелятором и аппроксимации экспериментальных данных и обработки измерений. Прибор позволяет проводить различные исследования нефтяных дисперсных систем. Метод основан на зависимости между диаметром частицы и уширением спектра отраженного от нее лазерного света. Радиус наноагрегатов может быть рассчитан по формуле Стокса–Эйнштейна, если принять допущение об их сферической форме.

В спектрометре использовался диодный инфракрасный лазер ($\lambda=980$ нм) в составе *Photocor-DL/R* – системы счета фотонов на основе высокочувствительного фотодиода с возможностью работать в инфракрасной и красной области спектра. Для проведения измерений использовались круглые кюветы из оптического стекла 6×50 мм. Угол рассеивания составил 90° . Измерения размеров частиц на приборе Photocor Complex прекращались, когда нефтяные агрегаты вырастали до таких размеров, что седиментационные процессы начинали преобладать над диффузионными, приводящими к некорректному измерению их размеров.

Целью работы было изучить влияние термообработки на структурно-реологические, энергетические характеристики, состав нефтяного осадка и размеры формирующихся нефтяных агрегатов высокопарафинистой смолистой нефти Южно-Майского месторождения (Томская область).

Результаты исследования и их обсуждение

Начальная температура перекачки нефти может варьировать в широких пределах. Поэтому исследуемую нефть термостатировали (T_t) при 10, 20, 40 и 60 °С. Влияние температурного фактора на вязкость нефти изучали с понижением температуры в интервале от 35 °С до температуры, близкой к температуре потери текучести (рис. 1).

Для образцов, обработанных при T_m 10 °С (1) и 20 °С (2), эффективная вязкость η_{20} при понижении температуры нефти до 20 °С различается незначительно, для образца (3) с T_t 40 °С значения η_{20} возрастают в 10 раз (табл. 1). Однако при дальнейшем увеличении T_m до 60 °С (4) происходит такое же резкое снижение вязкости. При этом все вязкостно-температурные зависимости исследуемых образцов имеют по два значительно различающихся углом наклона участка с точкой перегиба, соответствующей температуре фазовых переходов «золь–гель» ($T_{фл}$), которые связаны с интенсивной кристаллизацией парафиновых углеводородов при понижении температуры и с образованием прочной пространственной 3D-структуры коагуляционно-кристаллизационного типа [23].

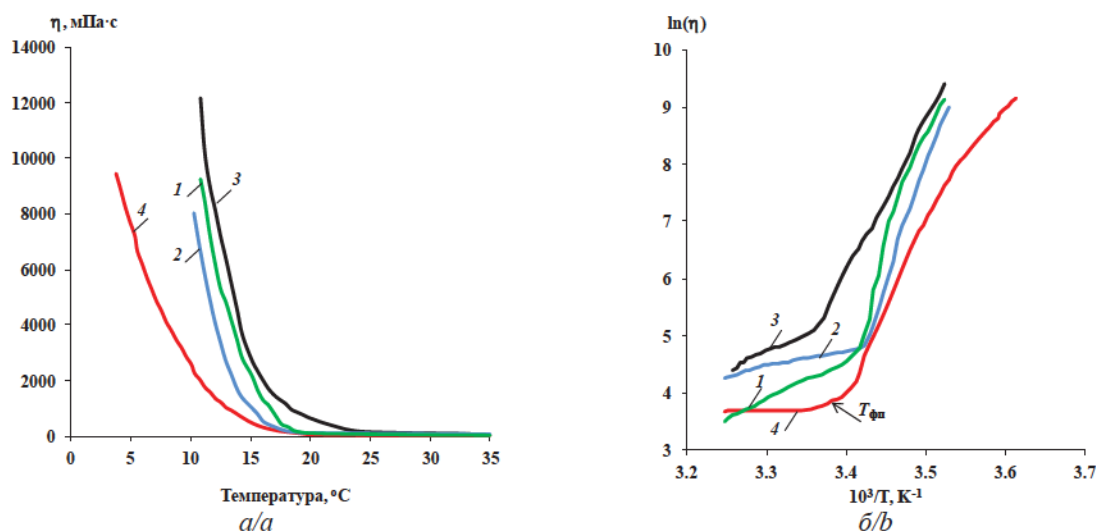


Рис. 1. Зависимости (а) вязкости нефти от температуры; (б) в полулогарифмических аррениусовских координатах после термостатирования при T_m (°С): 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4)

Fig. 1. Dependences of (a) oil viscosity on temperature; (b) in semi-logarithmic Arrhenius coordinates after thermostating at T_t (°С): 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4)

На рис. 1, б представлены полулогарифмические зависимости $\ln(\eta)$ вязкости нефти от обратной температуры $1/T$ при различных режимах термостатирования. Для всех образцов с понижением температуры до точки фазового перехода отмечено незначительное монотонное увеличение вязкости, после $T_{\text{фп}}$ для всех образцов наблюдается резкий скачок вязкости в области пониженных температур.

Состояние любой термодинамической системы зависит от соотношения энергии межмолекулярного взаимодействия и теплового движения, поэтому для нефтяной дисперсной системы (НДС) оказываются взаимосвязанными значения энергии активации вязкого течения $E_{a(\text{вт})}$ и параметры структурированности жидкости. В табл. 1 приведены значения температуры застывания T_3 , температуры фазового перехода $T_{\text{фп}}$ и энергии активации вязкого течения ($E_{a(\text{вт})1}$, $E_{a(\text{вт})2}$) термообработанных образцов.

Таблица 1. Влияние температуры термообработки T_t нефти на эффективную вязкость при 20 °C η_{20} , температуру застывания T_3 , температуру фазового перехода $T_{\text{фп}}$ и энергию активации вязкого течения $E_{a(\text{вт})}$

Table 1. Effect of oil heat treatment temperature T_t on effective viscosity at 20°C η_{20} , pour point T_p , phase transition temperature T_{pt} and activation energy of viscous flow E_a

T_t/T_p , °C	η_{20} , мПа·с mPa·s	T_3/T_p , °C	$T_{\text{фп}}/T_{pt}$, °C	$E_{a(\text{вт})}$, кДж/моль/kJ/mol	
				$E_{a(\text{вт})1}/E_{a1}$	$E_{a(\text{вт})2}/E_{a2}$
10	106,8	7,5	23,0	62,6	340,4
20	116,0	7,3	24,1	27,3	324,4
40	600,2	9,4	19,1	60,8	217,8
60	66,0	-4,7	19,0	9,2	187,2

Энергия активации $E_{a(\text{вт})1}$ после термообработки нефти при 10, 20 и 60 °C в температурном интервале от 35 до $T_{\text{фп}}$ снижаются с ростом T_t в 2,3 и 6,8 раз соответственно, а для обработанной при 40 °C нефти $E_{a(\text{вт})1}$ близка к значению энергии для нефти, обработанной при 10 °C. С понижением температуры нефти ниже температуры фазового перехода начинается процесс образования в НДС кристаллической гелеобразной структуры, и величина $E_{a(\text{вт})2}$ для всех образцов резко возрастает – в 20,3 и 3,6 раза для обработанной при 60 и 40 °C соответственно и в 5,4 и 11,9 раз для обработанной при 10 и 20 °C соответственно.

Температура застывания нефти T_3 после термообработки при 10 и 20 °C имеет близкие значения – 7,3 и 7,5 °C соответственно, при температуре обработки T_t 40 °C возрастает до 9,4 °C. Напротив, тер-

мообработка нефти при 60 °C приводит к депрессии температуры застывания на 12 °C. Значительное влияние T_t оказывает на температуру фазового перехода: наиболее низкая $T_{\text{фп}}$ 19,0 и 19,1 °C отмечена у нефти, обработанной при 60 и 40 °C, и максимальная 24,1 °C – для нефти, обработанной при 20 °C. Следовательно, термообработка при 60 °C оказывает большее влияние на температуру застывания, чем на температуру кристаллизации.

Для определения суммарного расхода внутренней энергии ΔW , необходимого при разрушении структуры высокопарафинистых нефтей за счет сдвиговой скорости при трубопроводном транспорте, рассчитывали энергетические параметры гидромеханического разрушения надмолекулярной структуры нефти по методике, описанной в [24]. Были получены петли гистерезиса, представляющие собой реологические зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига $\tau(\dot{\gamma})$ для прямого (→) и обратного (←) хода снятия кривых течения нефти, термостатированной при различных температурах T_t через фиксированные промежутки времени (20 с), при скоростях сдвига от 0,34 до 85 с⁻¹, характерных при перекачке по трубопроводу в реальных условиях. На рис. 2 приведены петли гистерезиса при температуре 5 °C, которая наиболее близка температуре застывания исследуемой нефти (~7 °C) после термообработки при разных температурах T_t .

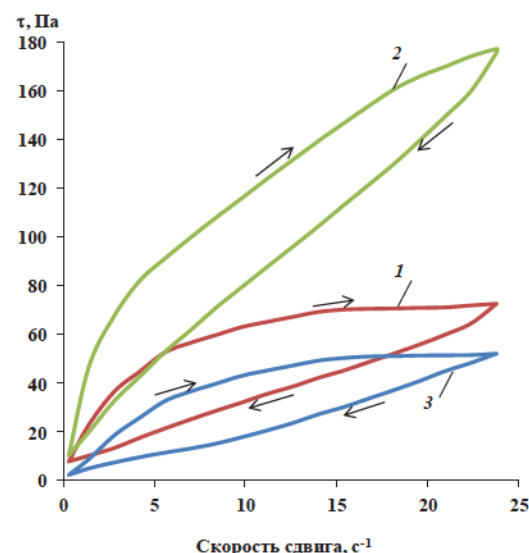


Рис. 2. Реограммы прямого (→) и обратного (←) хода зависимости напряжения сдвига τ от скорости сдвига при температуре нефти 5 °C после термообработки при T_t (°C): 20 (1), 40 (2), 60 (3)

Fig. 2. Rheograms of forward (→) and reverse (←) dependence of shear stress τ on shear rate at oil temperature of 5°C after heat treatment at T_t (°C): 20 (1), 40 (2), 60 (3)

После термообработки нефти при 20 и 60 °C кривые прямого и обратного хода сближаются, скорости разрушения и восстановления тиксотропной структуры выравниваются (рис. 2, 1, 3). Термостатируемая при 40 °C нефть характеризуется максимальной по площади петель (рис. 2, 2).

Значения внутренней энергии разрушения дисперсной структуры ΔW нефти после термообработки при различных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения внутренней энергии разрушения дисперсной структуры ΔW нефти после термообработки при различных температурах T_m

Table 2. Values of the internal energy of destruction of the dispersed structure ΔW of oil after heat treatment at different temperatures T_t

Температура нефти Oil temperature, °C	ΔW при T_t , Дж/ ΔW at T_t , J		
	20 °C	40 °C	60 °C
5	2,90	3,39	2,13
10	0,16	1,54	0,11
15	0,03	0,13	0,01
20	0,01	0,10	–

Значения внутренней энергии ΔW термообработанной при 20 и 60 °C нефти близки между собой, а после 40 °C – выше на 14 и 37 % при 5 °C, в 10 и 14 раз при 10 °C соответственно.

Таблица 3. Количество и состав АСПО после термообработки при различных температурах T_m

Table 3. Amount and composition of asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) after heat treatment at different temperatures T_t

T_t/T_m , °C	Количество АСПО, мас. % Amount of ARPD, wt %	Состав АСПО, мас. % ARPD composition, wt %		
		масла oils	смолы resins	асфальтены asphaltenes
10	19,5	86,4	12,7	0,9
20	18,3	86,7	11,6	1,7
40	30,3	86,3	11,5	2,2
60	2,6	83,9	11,2	4,9

Известно, что градиент температур нефтяного потока и окружающей среды, наличие в НДС парафиновых углеводородов приводит к образованию нефтяных отложений на стенках оборудования [25]. Состав и интенсивность образования асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО) определяется множеством различных факторов: компонентным составом нефти, снижением температуры нефтяного потока, разгазированием и обводненностью нефти и др. В табл. 3 показано влияние условий термообработки T_t на количество и состав АСПО, выделенных из исследуемой нефти при градиенте температур нефть/стенка – 20 °C / 10 °C.

С увеличением температуры T_t от 10 до 20 °C количество осадка снижается, однако максимальное количество осадка формируется в нефти, обработанной при $T_t=40$ °C (30,3 мас. %). При дальнейшем росте T_t до 60 °C отмечено резкое снижение до 2,6 мас. % количества АСПО. При термостатировании изменяется также состав АСПО: повышение температуры T_t с 10 до 60 °C приводит к увеличению в составе осадка доли асфальтеновых и снижению доли смолистых компонентов в 5,4 раза и на 11,8 мас. % соответственно.

Таким образом, в отличие от термообработки исследуемой нефти при 20 и 60 °C, после термостатирования при 40 °C наблюдается аномальный рост не только вязкостно-температурных параметров и количества АСПО, но и характеристик, описывающих энергетическое состояние нефтяной дисперсной системы, энергии активации вязкого течения и внутренней энергии разрушения дисперсной структуры. Для объяснения данного явления были привлечены спектральные методы исследования н-алканов нефтяных осадков. Физико-химические свойства нефтяного осадка главным образом определяются количеством и составом парафиновых углеводородов (ПУ), кристаллизация которых является основной причиной образования нефтяных отложений. Методом хромато-масс-спектрометрии исследован состав н-алканов нефтяных осадков, выделенных из нефти после термообработки. Для всех образцов характерно мономодальное молекулярно-массовое распределение (ММР) н-алканов с максимумом, приходящимся на $C_{15}-C_{18}$ (рис. 3).

Содержание н-алканов в АСПО термообработанной при T_t 10, 20, 40 и 60 °C нефти приведено в табл. 4.

Таблица 4. Содержание н-алканов в АСПО нефтей, обработанных при разных температурах

Table 4. Content of n-alkanes in ARPD oils treated at different temperatures

T_t/T_m , °C	Содержание н-алканов, мас. % Content of n-alkanes, wt %	Содержание, % отн. Content, % rel.		$\Sigma C_{11}-C_{16} / \Sigma C_{17}-C_{34}$
		$\Sigma C_{11}-C_{16}$	$\Sigma C_{17}-C_{34}$	
10	14,7	33,6	66,4	0,51
20	14,7	28,9	71,1	0,41
40	15,5	32,6	67,4	0,48
60	13,7	20,0	80,0	0,25

В нефтяном осадке нефти после термообработки при 20 °C возрастает содержание н-алканов с числом атомов углерода C_{16} и выше в сравнении с осадком из нефти, обработанной при 10 °C. Более существенные различия наблюдаются в ММР н-алканов из осадков нефти, обработанной при T_t 60 и 40 °C. Так, н-алканы осадка, полученного из нефти после T_t 40 °C, обогащены углеводородами состава $C_{11}-C_{16}$.

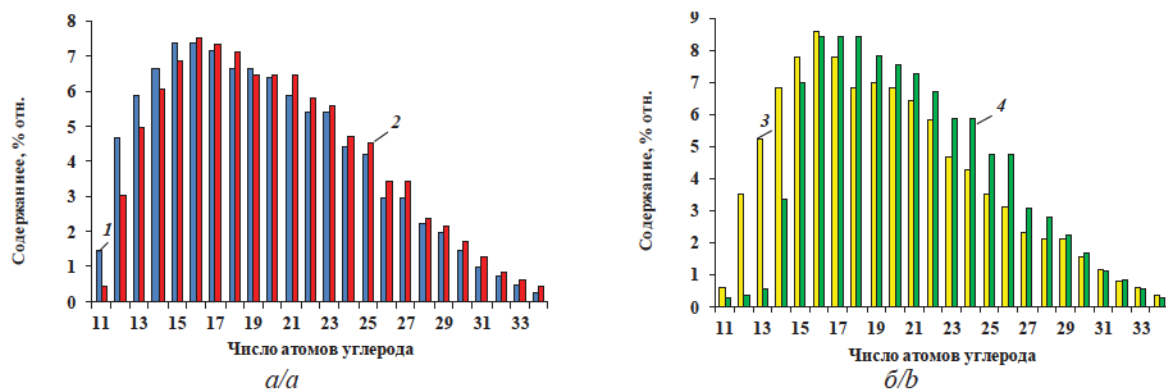


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в осадках нефти при температуре термообработки T_m (°C): (а) 10 (1), 20 (2), (б) 40 (3), 60 (4)

Fig. 3. Molecular mass distribution of *n*-alkanes in oil sediments at heat treatment temperature T_t (°C): (a) 10 (1), 20 (2), (b) 40 (3), 60 (4)

С ростом T_t нефти от 10 до 20 °C общее содержание *n*-алканов в осадке изменяется незначительно, а доля в нем высокомолекулярных *n*-алканов возрастает. Из термообработанной при 60 °C нефти на «холодном стержне» формируется осадок с минимальным количеством *n*-алканов, в составе которых преобладают высокоплавкие углеводороды (80 отн. %), на которые в дальнейшем кристаллизуются *n*-алканы с более низкой температурой плавления. Это подтверждается минимальным соотношением суммы *n*-алканов $\sum C_{11}-C_{16}$ к $\sum C_{17}-C_{34}$. При T_t 40 °C в осадке содержится максимальное количество *n*-алканов (15,5 мас. %), количество легких *n*-алканов $C_{11}-C_{16}$ возрастает, а твердых $C_{17}-C_{34}$, напротив, снижается.

По данным реологических исследований (высокие значения $T_{фп}$ и $E_{a(вг)}$, табл. 1) можно предположить, что исследуемая нефть содержит повышенное количество высокомолекулярных твердых парафинов, которые с понижением температуры нефти до температуры начала кристаллизации (50–40 °C) образуют пространственную кристаллическую решетку, в которой иммобилизуются жидкие углеводородные компоненты, обогащенные *n*-алканами $C_{11}-C_{16}$. В такой форме адгезионные свойства парафина усиливаются во много раз и его способность «прилипать» к твердым поверхностям значительно интенсифицируется, что приводит к резкому возрастанию количества осадка. Асфальтены и смолы в этом температурном диапазоне находятся в моно- или биагрегатном состоянии. При дальнейшем снижении температуры возможно формирование в дисперсионной среде новых, более крупных, смолисто-асфальтеновых агрегатов, препятствующих структурообразованию парафинов на металлической стенке.

Так, авторы статьи [26], обсуждая «аномальный» рост реологических параметров трех казахских высокопарафинистых высокосмолистых

нефтей после термостатирования при 55–70 °C, указывают на особую роль соотношения смол и асфальтенов.

Наряду с традиционными методами исследования нефтей особое значение в настоящее время приобретают спектральные методы, позволяющие связать физико-химическую природу процессов структурообразования НДС со структурно-реологическими свойствами. Однако все известные спектральные методы определения размеров прозрачных частиц дисперсной системы в светлых нефтепродуктах по рассеиванию света различной длины не применимы к темным нефтепродуктам, каковыми являются большинство нефтей, так как в таких системах преобладает поглощение, а не рассеивание фотонов частицами [22]. Динамическое рассеяние света (ДРС) – это метод, использующий явление рассеяния света и предназначенный для измерения размеров нано- и субмикронных дисперсных частиц. В работе с помощью метода ДРС были получены данные по средним размерам радиусов нефтяных агрегатов, формирующихся в НДС при охлаждении от 55 °C до температуры, близкой к T_z (рис. 4). Скорость охлаждения нефти составила 0,04 °C/мин. С понижением температуры образца от 55 до 35 °C существенных изменений значений средних радиусов нефтяных агрегатов не наблюдается ($R_{ср}=29,5-17,8$ нм), после чего при дальнейшем охлаждении до 28 °C их размеры резко возрастают до 100 нм. Последующее понижение температуры нефти приводит к снижению $R_{ср}$ до минимальных размеров. И только при температуре, близкой к T_z , размеры агрегатов вновь растут в 3–8 раз.

Известно, что термообработка нефтесодержащих систем приводит к формированию в молекулярной подсистеме асфальтены/смолы термодинамически устойчивых структур.

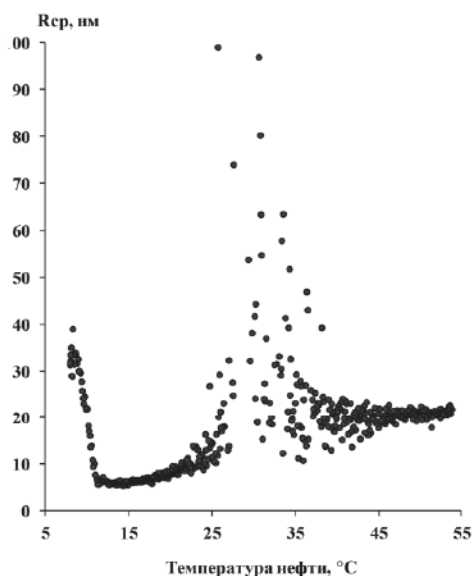


Рис. 4. Зависимость изменения среднего радиуса нефтяных агрегатов R_{cp} от температуры

Fig. 4. Dependence of changes in the average radius of oil aggregates R_{av} on temperature

В работе [20] И.Н. Евдокимов утверждает, что при понижении температуры для термообработанных нефтей наблюдаются эффекты «переохлаждения», связанные с существенными структурными преобразованиями в асфальтовых коллоидах. Причиной этих явлений могут стать долгоживущие метастабильные состояния при более низких температурах. При этом общие для различных нефтесодержащих систем значения характерных температур термообработки (ниже 38 °C) определяются особенностями энергий взаимодействия смолистых и асфальтовых компонентов, а не взаимодействиями с участием ПУ. Формирование коллоидных структур с участием парафинов также связано с характерными изменениями подсистемы асфальтены/смолы и происходит за счет образования при температурах ниже $T_{фп}$ прочной пространственной 3D-структуры коагуляционно-

кристаллизационного типа, охватывающей весь объем жидкости в зависимости от концентрации и молекулярного состава парафинов, присутствующих в данной нефтесодержащей системе. Предварительная термообработка при температурах 30–45 °C приводит к трансформации существующей НДС, формируя при понижении температуры новое метастабильное (переходное) состояние коллоидов. Вероятным механизмом перехода в метастабильное состояние является образование более сложных асфальтовых агрегатов в молекулярной подсистеме асфальтены/смолы, что подтверждается прямыми измерениями других авторов [20].

Таким образом, фазовые переходы в парафинистых смолистых нефтях определяются concentra-

цией н-алканов, природой среды, температурой и наличием природных ПАВ. Размер кристаллов парафинов также оказывает решающее влияние на образование осадков в таких высокопарафинистых смолистых нефтях, как нефть Западно-Майского месторождения. Агрегация и рост размеров нефтяных частиц при охлаждении нефти после различных режимов термообработки представляет собой кинетический неравновесный процесс с возможным периодом спонтанного роста в интервале температур 35–25 °C.

Заключение

Проблемы, связанные с образованием нефтяного осадка на месторождении, могут вызвать серьезные трудности для обеспечения безопасности добычи нефти и ее транспорта до пунктов сбора. Для решения этих проблем необходимы лабораторные исследования, позволяющие получить представление о характеристиках добываемых нефтей при различных температурных режимах. Анализ результатов и научная интерпретация полученных данных дают возможность сформулировать более точные модели для создания программ очистки трубопровода или предложить эффективные методы предотвращения выпадения осадка из нефти на его поверхности. Все это позволяет сформулировать практические рекомендации по выбору оптимальных температурно-временных режимов работы технологического оборудования.

В работе экспериментально обнаружен эффект термически индуцированной аномалии вязкости высокопарафинистой смолистой нефти Южно-Майского месторождения после 60 минут термостатирования при температуре 40 °C. В отличие от термообработки при 10, 20 и 60 °C, после термостатирования при 40 °C наблюдается аномальный рост не только вязкостно-температурных параметров и количества сформировавшегося нефтяного осадка, но и характеристик, описывающих энергетическое состояние нефтяной дисперсной системы, таких как энергии активации вязкого течения и внутренней энергии разрушения дисперсной структуры.

После термообработки при 40 °C в образце нефти образуется максимальное количество осадка, н-алканы которого обогащены легкими углеводородами состава C_{11} – C_{16} .

Методом фотонной корреляционной спектроскопии показано, при охлаждении от 55 °C с фиксированной скоростью нефти, термообработанной при 40 °C, в интервале температур 35–25 °C происходит спонтанный рост размеров нефтяных агрегатов в 3–5 раз. Это может быть связано со структурными фазовыми переходами в подсистеме асфальтены/смолы, приводящими к образованию долго-

живущих метастабильных состояний молекулярных асфальтеновых коллоидов при температурах, ниже температуры начала кристаллизации парафиновых углеводородов в термообработанной нефти. Формирующиеся при данных условиях смолисто-асфальтеновые агрегаты могут выступать как це-

ментирующие частицы в протяженных 3D-сетках кристаллов парафинов. Для уточнения механизма формирования смолисто-асфальтеновых агрегатов в данных температурных условиях необходимо проведение дальнейших исследований с привлечением нефтей другого состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dimitriou C.J., McKinley G.H. A comprehensive constitutive law for waxy crude oil: a thixotropic yield stress fluid // *Soft Matter*. – 2014. – № 10. – P. 6619–6644. DOI: 10.1039/c4sm00578c.
2. Effect of wax composition and shear force on wax aggregation behavior in crude oil: a molecular dynamics simulation study / S. Wang, Q. Cheng, Y. Gan, Q. Li, C. Liu, W. Sun // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – P. 4432. DOI: 10.3390/molecules27144432.
3. Mohammadi M., Bahrami M., Torkaman M. The effect of temperature on the size and the deposition of asphaltene particles // *SPE Journal*. – 2023. – Vol. 28. – № 06. – P. 3117–3127. DOI: 10.2118/217429-PA.
4. Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels / R.F.G. Visintin, R. Lapasin, E. Vignati, P. D'Antona, T.P. Lockhart // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21. – № 14. – P. 6240–6249. DOI: 10.1021/la050705k.
5. Hou L., Zhang J.J. A study on creep behaviour of gelled Daqing crude oil // *Petroleum Science and Technology*. – 2010. – Vol. 28. – № 7. – P. 690–699. DOI: 10.1080/10916460902804648.
6. Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils / B.A. Tarcha, B.P.P. Forte, E.J. Soares, R.L. Thompson // *Rheologica Acta*. – 2015. – Vol. 54. – № 6. – P. 479–499. DOI: 10.1007/s00397-15-0835-1.
7. Ewoldt R.H., McKinley G.H. Mapping thixo-elasto-visco-plastic behavior // *Rheologica Acta*. – 2017. – Vol. 56. – P. 195–210. DOI: 10.1007/s00397-017-1001-8.
8. Isothermal structure development of Qinghai waxy crude oil after static and dynamic cooling / M. Lin, C. Li, F. Yang, Y. Ma // *Petroleum Science and Engineering*. – 2011. – Vol. 77. – № 3. – P. 351–358. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.04.010.
9. Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils / D.E.V. Andrade, A.C.B. Cruz, A.T. Franco, C.O.R. Negrão // *Rheologica Acta*. – 2015. – Vol. 54. – P. 149–157. DOI: 10.1007/s00397-014-0812-0.
10. Влияние температуры формирования эмульсий на их структурно-реологические характеристики и эффективность ингибирующей присадки / И.В. Прозорова, Н.А. Небогина, Н.В. Юдина, О.А. Казанцев // *Нефтяное хозяйство*. – 2021. – № 9. – С. 100–104. DOI: 10.24887/0028-2448-2021-9-100-104.
11. Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow / M. Kané, M. Djabourov, J.L. Volle, J.P. Lechère, G. Frebourg // *Fuel*. – 2003. – Vol. 82. – P. 127–135. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00222-3.
12. Mendes R., Vinay G., Coussot P. Yield stress and minimum pressure for simulating the flow restart of a waxy crude oil pipeline // *Energy&Fuel*. – 2016. – Vol. 31. – № 1. – P. 395–407. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02576.
13. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions / R. Venkatesan, N.R. Nagarajan, K. Paso, Y.B. Yi, A.M. Sastry, H.S. Fogler // *Chemical Engineering Science*. – 2005. – Vol. 60. – № 13. – P. 3587–3598. DOI: 10.1016/j.ces.2005.02.045.
14. Webber R.M. Yield properties of wax crystal structures formed in lubricant mineral oils // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – Vol. 40. – P. 195–203. DOI: 10.1021/ie000417d.
15. Effect of cooling rate on crystallization of model waxy oils with microcrystalline poly(ethylene butene) / X. Guo, B.A. Pethica, J.S. Huang, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme // *Energy&Fuel*. – 2006. – Vol. 20. – № 1. – P. 250–256. DOI: 10.1021/ef050163e.
16. Soares E.J., Thompson R.L., Machado A. Measuring the yielding of waxy crude oils considering its time-dependency and apparent yield-stress nature // *Applied Rheology*. – 2019. – Vol. 23. – № 6. – P. 62798–62809. DOI: 10.3933/ApplRheol-23-62798.
17. Dimitriou C., McKinley G.H., Venkatesan R. Rheo-PIV analysis of the yielding and flow of model waxy crude oils // *Energy&Fuels*. – 2011. – Vol. 25. – № 7. – P. 3040–3052. DOI: 10.1021/ef2002348.
18. Influence of heavy organics composition on wax properties and flow behavior of waxy crude oils / I.W. Eke, S.E.A. Otordile, A. Ozioma, J. Ajenka // *Chemical Science International Journal*. – 2019. – Vol. 27. – № 2. – P. 1–12. DOI: 10.9734/CSJI/2019/v27i230109.
19. Rheological characterization of waxy crude oils: sample preparation / F.H. Marchesini, A.A. Aliche, P.R. de Souza Mendes, C.M. Ziglio // *Energy&Fuel*. – 2012. – Vol. 26. – № 5. – P. 2566–2577. DOI: 10.1021/ef201335c.
20. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D.Yu. Thermophysical properties and phase-behaviour of asphaltene-containing petroleum fluids // *Fluid Phase Equilibria*. – 2003. – Vol. 212. – Iss. 1–2. – P. 269–278. DOI: 10.1016/S0378-3812(03)00267-X.
21. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Регулирование с помощью физической обработки физико-химических свойств состава на основе петролатума // *Химия твердого топлива*. – 2022. – № 2. – 70–74. DOI: 10.31857/S0023117722020050.
22. Kukhareva E.V., Loskutova Yu.V., Yudina N.V. Magnetic field effect on the structural and rheological characteristics of resinous oils and their emulsions // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2023. – Vol. 31. – № 1. – P. 108–114. DOI: 10.15372/CSD2023445.
23. Study on the viscoelastic-thixotropic characteristics of waxy crude oil based on stress loading / L. Guo, X. Xu, Y. Lei, L. Wang, P. Yu, Q. Xu // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 208. – P. 109159. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.109159.
24. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В., Данекер В.А. Влияние низкочастотного акустического поля и полимерной присадки на структурно-механические параметры нефти // *Известия ВУЗов. Серия «Химия и Химическая Технология»*. – 2019. – Т. 62. – № 1. – С. 70–77. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5766.

25. Yudina N., Loskutova Yu., Prozorova I. Formation of asphalt–resin–paraffin deposits in crude oils of Western Siberia // *Petroleum Chemistry*. – 2023. – Vol. 63. – № 1. – P. 103–110. DOI: 10.1134/S0965544123020135.
26. Влияние термообработки на реологические параметры бузачинской нефти / Г.А. Габсаттарова, Л.Е. Боранбаева, Ж.К. Наурузбеков, Е.В. Благих // *Нефть и Газ*. – 2020. – № 6. – С. 109–118. DOI: 10.37878/2708-0080/2020-5.042.

Информация об авторах

Наталья Васильевна Юдина, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, заведующая лабораторией реологии нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. natal@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7380-6668>

Юлия Владимировна Лоскутова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. reoil@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7853-3024>

Лилия Васильевна Чеканцева, старший преподаватель отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. chl@tpu.ru; <https://orcid.org/0009-0005-9438-1311>

Поступила в редакцию: 28.06.2024

Поступила после рецензирования: 07.10.2024

Принята к публикации: 21.10.2024

REFERENCES

1. Dimitriou C.J., McKinley G.H. A comprehensive constitutive law for waxy crude oil: a thixotropic yield stress fluid. *Soft Matter*, 2014, no. 10, P. 6619–6644. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4sm00578c>.
2. Wang S., Cheng Q., Gan Y., Li Q., Liu C., Sun W. Effect of wax composition and shear force on wax aggregation behavior in crude oil: a molecular dynamics simulation study. *Molecules*, 2022, vol. 27, p. 4432. DOI: 10.3390/molecules27144432.
3. Mohammadi M., Bahrami M., Torkaman M. The effect of temperature on the size and the deposition of asphaltene particles. *SPE Journal*, 2023, vol. 28, no. 06, pp. 3117–3127. DOI: 10.2118/217429-PA.
4. Visintin R.F.G., Lapasin R., Vignati E., D'Antona P., Lockhart T.P. Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels. *Langmuir*, 2005, vol. 21, no. 14, pp. 6240–6249. DOI: 10.1021/la050705k.
5. Hou L., Zhang J.J. A study on creep behaviour of gelled Daqing crude oil. *Petroleum Science and Technology*, 2010, vol. 28, no. 7, pp. 690–699. DOI: 10.1080/10916460902804648.
6. Tarcha B.A., Forte B.P.P., Soares E.J., Thompson R.L. Critical quantities on the yielding process of waxy crude oil. *Rheologica Acta*, 2015, vol. 54, no. 6, pp. 479–499. DOI: 10.1007/s00397-15-0835-1.
7. Ewoldt R.H., McKinley G.H. Mapping thixo-elasto-visco-plastic behavior. *Rheologica Acta*, 2017, vol. 56, pp. 195–210. DOI: 10.1007/s00397-017-1001-8.
8. Lin M., Li C., Yang F., Ma Y. Isothermal structure development of Qinghai waxy crude oil after static and dynamic cooling. *Petroleum Science and Engineering*, 2011, vol. 77, no. 3, pp. 351–358. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.04.010.
9. Andrade D.E.V., Cruz A.C.B., Franco A.T., Negrão C.O.R. Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils. *Rheologica Acta*, 2015, vol. 54, pp. 149–157. DOI: 10.1007/s00397-014-0812-0.
10. Prozorova I.V., Nebogina N.A., Yudina N.V., Kazantsev O.A. The influence of the formation temperature of emulsions on their structural and rheological characteristics and the effectiveness of the inhibitory additive. *Oil industry*, 2021, no. 9, pp. 100–104. (In Russ.) DOI: 10.24887/0028-2448-2021-9-100-104.
11. Kané M., Djabourov M., Volle J.L., Lechère J.P., Frebourg G. Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow. *Fuel*, 2003, vol. 82, pp. 127–135. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00222-3.
12. Mendes R., Vinay G., Coussot P. Yield stress and minimum pressure for simulating the flow restart of a waxy crude oil pipeline. *Energy & Fuel*, 2016, vol. 31, no. 1, pp. 395–407. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02576.
13. Venkatesan R., Nagarajan N.R., Paso K., Yi Y.B., Sastry A.M., Fogler H.S. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. *Chemical Engineering Science*, 2005, vol. 60, no. 13, pp. 3587–3598. DOI: 10.1016/j.ces.2005.02.045.
14. Webber R.M. Yield properties of wax crystal structures formed in lubricant mineral oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, vol. 40, pp. 195–203. DOI: 10.1021/ie000417d.
15. Guo X., Pethica B.A., Huang J.S., Adamson D.H., Prud'homme R.K. Effect of cooling rate on crystallization of model waxy oils with microcrystalline poly(ethylene butene). *Energy & Fuel*, 2006, vol. 20, no. 1, pp. 250–256. DOI: 10.1021/ef050163e.
16. Soares E.J., Thompson R.L., Machado A. Measuring the yielding of waxy crude oils considering its time-dependency and apparent yield-stress nature. *Applied Rheology*, 2019, vol. 23, no. 6, pp. 62798–62809. DOI: 10.3933/ApplRheol-23-62798.
17. Dimitriou C., McKinley G.H., Venkatesan R. Rheo-PIV analysis of the yielding and flow of model waxy crude oils. *Energy & Fuels*, 2011, vol. 25, no. 7, pp. 3040–3052. DOI: 10.1021/ef2002348.
18. Eke I.W., Otordile S.E.A., Ozioma A., Ajenka J. Influence of heavy organics composition on wax properties and flow behavior of waxy crude oils. *Chemical Science International Journal*, 2019, vol. 27, no. 2, pp. 1–12. DOI: 10.9734/CSJI/2019/v27i230109.
19. Marchesini F.H., Aliche A.A., de Souza Mendes P.R., Ziglio C.M. Rheological characterization of waxy crude oils: sample preparation. *Energy & Fuel*, 2012, vol. 26, no. 5, pp. 2566–2577. DOI: 10.1021/ef201335c.
20. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D.Yu. Thermophysical properties and phase-behaviour of asphaltene-containing petroleum fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 2003, vol. 212, Iss. 1–2, pp. 269–278.

21. Loskutova Yu.V., Yudina N.V. Regulation of the physicochemical properties of a composition based on petrolatum using physical processing. *Solid Fuel Chemistry*, 2022, no. 2, pp. 70–74. DOI: 10.31857/S0023117722020050.
22. Kukhareva E.V., Loskutova Yu.V., Yudina N.V. Magnetic field effect on the structural and rheological characteristics of resinous oils and their emulsions. *Chemistry for Sustainable Development*, 2023, vol. 31, no. 1, pp. 108–114. (In Russ.) DOI: 10.15372/CSD2023445.
23. Guo L., Xu X., Lei Y., Wang L., Yu P., Xu Q. Study on the viscoelastic-thixotropic characteristics of waxy crude oil based on stress loading. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, vol. 208, 109159. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.109159.
24. Loskutova Yu.V., Yudina N.V., Daneker V.A. The influence of low-frequency acoustic field and polymer additive on the structural and mechanical parameters of oil. *Izvestia VUZov. Series "Chemistry and Chemical Technolog"*, 2019, vol. 62, no. 1, pp. 70–77. (In Russ.) DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5766.
25. Yudina N., Loskutova Yu., Prozorova I. Formation of asphalt–resin–paraffin deposits in crude oils of Western Siberia, *Petroleum Chemistry*, 2023, vol. 63, no. 1, pp. 103–110. DOI: 10.1134/S0965544123020135.
26. Gabsattarova G.A., Boranbayeva L.E., Nauruzbekov Zh.K., Blagikh Y.V. Effect of heat treatment on the rheological parameters of Buzachi oil. *Neft and gas*, 2020, no. 6, pp. 109–118. (In Russ.) DOI: 10.37878/2708-0080/2020-5.042.

Information about the authors

Natalia V. Yudina, Cand. Sc., Leading Researcher, Head of the Laboratory of Petroleum Rheology, Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, 4, Akademicheskiiy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. natal@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7380-6668>

Yulia V. Loskutova, Cand. Sc., Senior Research Fellow, Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, 4, Akademicheskiiy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. reolil@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7853-3024>

Lilia V. Chekantseva, Senior Lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. chlb@tpu.ru; <https://orcid.org/0009-0005-9438-1311>

Received: 28.06.2024

Revised: 07.10.2024

Accepted: 21.10.2024