

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРА НА ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКИ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЯХ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

© 2023 г. Rita de Cassia P. Nunes^{1,*}, Carla Michele F. Silva¹,
Paulo Cristiano S. Rocha¹, Elizabete F. Lucas^{1,2}

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas,

Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo, Rio de Janeiro, 21941598 Brazil

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais,
Laboratório de Aditivos Poliméricos para Produção de Petróleo, Rio de Janeiro, 21941599 Brazil

*e-mail: redpessanha@gmail.com

Поступила в редакцию 24 августа 2022 г.

После доработки 8 ноября 2022 г.

Принята к публикации 20 апреля 2023 г.

Оценивалось влияние старения деэмульгатора на его характеристики, моделирующее хранение нефти на месторождениях, с использованием синтетической эмульсии вода/нефть, приготовленной из тяжелой нефти и минерализованной пластовой воды при концентрации 55 000 ppm. Были определены характеристики нефти и исследованы некоторые свойства деэмульгатора. Нефть, содержащая 11.6% асфальтенов, идентифицировалась как тяжелая, что способствует стабильности эмульсии вода/нефть. Эффективность деэмульгатора увеличивалась со временем старения, результаты свидетельствовали о том, что происходит простое испарение растворителя-добавки, концентрирующее его активное вещество.

Ключевые слова: тяжелая нефть, эмульсии вода/нефть, стабильность эмульсии, деэмульгация, выдержанный деэмульгатор

DOI: 10.31857/S0028242123040068, **EDN:** OJHBQA

ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных задач нефтегазовой отрасли – обеспечение потока для гарантии безопасной и прибыльной добычи флюидов. Нефть можно подразделять в зависимости от ее °API на следующие сорта: сверхлегкие (°API > 40), легкие (40 > °API > 33), средние (33 > °API > 27), тяжелые (27 > °API > 19), сверхтяжелые (19 > °API > 15) и асфальтовые (°API < 15); чем ниже °API, тем труднее обеспечить поток нефти. Тяжелые и сверхтяжелые сорта нефти требуют для гарантированной добычи более эффективных насосных систем [1–3]. В данном контексте важным фактором является вязкость флюида, которая зависит не только от характеристик самого флюида, но и от образования эмульсии вода/нефть (в/н) [1, 2]. На стабильность эмульсии влияет ряд факторов, таких как тип и кон-

центрация эмульгаторов, соотношение составных компонентов эмульсии вода/нефть, размер и распределение капель водной фазы по размерам, вязкость дисперсной и диспергирующей фаз, старение эмульсии [4–9].

Эмульсии образуются при добыче нефти и минерализованной пластовой воды под действием сдвиговых усилий и в присутствии природных поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые адсорбируются на границе раздела фаз, снижая межфазное натяжение и повышая стабильность эмульсий. Асфальтены считаются одним из основных компонентов, ответственных за стабильность эмульсий вода/нефть, а их присутствие в тяжелой нефти обуславливает высокую вязкость [10–14]. В диспергированном состоянии, близком к точке флоккуляции, они обладают

наибольшей стабилизирующей способностью [9, 15]. Когда добытая жидкость поступает на верхний уровень, первым этапом процесса обработки является ее разделение на газ, нефть и воду. На этом этапе нефть подвергается процессу деэмульсации для удаления как можно большего количества воды. Данный процесс минимизирует коррозионную активность нефти и снижает ее вязкость, облегчая транспортировку, что особенно важно для тяжелых, сверхтяжелых и асфальтовых сортов нефти [1, 2, 15, 16].

Процессу деэмульсации может способствовать введение химических добавок, называемых деэмульгаторами. Существуют различные типы молекул и составов ПАВ, которые демонстрируют различные механизмы и свойства в эмульсиях нефти в зависимости от характеристик нефти. В лаборатории эффективность деэмульгаторов можно проверить с помощью процедуры, максимально точно воспроизводящей условия нефтяного месторождения: нефть и минерализованную пластовую воду нагревают до определенной температуры перед приготовлением синтетической эмульсии; рассол, моделирующий минерализованную пластовую воду, можно приготовить с разными видами и концентрациями солей; температура испытания может варьироваться; помимо этого существуют многие другие возможности [17–22].

Информации о влиянии старения деэмульгатора при хранении нефти в промышленных емкостях в литературе не обнаружено, хотя это особенно важно для эмульсий нефти, обладающих высокой вязкостью. Таким образом, цель данной работы – оценка влияния старения деэмульгатора, используемого на нефтяных месторождениях, на его эффективность при отделении воды от синтетических эмульсий, приготовленных из сверхтяжелой нефти и рассола при концентрации 55 000 ppm, с использованием отобранных в бутылки проб откачиваемых эмульсий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Были использованы образцы нефти и коммерческого деэмульгатора. Хлорид натрия марки ACS и хлорид кальция марки PA были приобретены у компаний Isofar и Labsynth (Рио-де-

Жанейро) соответственно. За исключением нефти, все материалы были использованы в том виде, в каком они были получены. Из-за наблюдаемого большого количества свободной воды нефть была перенесена в контейнер и выдержана в нем в состоянии покоя. Перед проведением оценки характеристик нефти из контейнера было удалено максимально возможное количество воды.

Характеристика образцов нефти и деэмульгатора. Образец нефти был охарактеризован по следующим показателям: содержание воды по методу Карла Фишера, вязкость, содержание асфальтенов, точка начала осаждения асфальтенов, температура парафинообразования (WAT), температура застывания, плотность в °API и общее кислотное число (TAN). Образец деэмульгатора оценивали по вязкости, плотности и pH.

Содержание воды по методу Карла Фишера. Содержание воды в нефти определяли по методике, основанной на ASTM D4377 [23]. Использовали реактив Карла Фишера и титратор 803 TI Stand, Metrohm. Анализы проводили как минимум дважды, а их результаты принимали при условии среднеквадратического отклонения $\leq 1.0\%$ (согласно валидационной документации, прилагаемой к оборудованию).

Вязкость. Вязкость нефти определяли с помощью реометра Mars-II Нааке, конус-пластина C60. Около 1 мл нефти помещали в реометр и устанавливали скорость сдвига в диапазоне от 0.1 до 400 с^{-1} , при постоянной температуре 25°C. Вязкость деэмульгатора измеряли при тех же условиях, за исключением диапазона скоростей сдвига (от 100 до 400 с^{-1}).

Содержание асфальтенов. Оценочное количество асфальтенов, нерастворимых в *n*-гептане, определяли путем добавления *n*-гептана в нефть, получения осадка, растворения его в толуоле и выпаривания растворителя. Использовали пропорцию 30 г нефти и 1 л *n*-гептана. Для извлечения растворимых в ней продуктов использовали экстрактор Сокслета с *n*-гептаном. Затем меняли растворитель в экстракторе Сокслета на толуол и растворяли в нем асфальтены. Наконец, выпаривали растворитель, а асфальтены сушили и взвешивали [24].

Точка начала осаждения асфальтенов. Взвешивали нефть (7 г) в сосуде для анализа. Помещали в образец внешний датчик ближней инфракрасной области спектра (NIR). С помощью хроматографического насоса зподавали *n*-гептан со скоростью 0.1 мл/мин, поддерживая перемешивание системы магнитной мешалкой. В итоге получали график зависимости интенсивности поглощения от объема *n*-гептана. Для расчета точки, выраженной объемом *n*-гептана (мл) на грамм нефти, объем при минимальном поглощении делили на 7. [25].

Температура парафинообразования (WAT) по данным микрокалориметрии (μ DSC). Температуру парафинообразования определяли с помощью микрокалориметра Setaram μ DSC VII-D3830. Перед началом анализа образец нефти прогревали в печи при температуре 80°C в течение 30 мин. Затем 400 мг образца помещали в ячейку для образцов микрокалориметра μ DSC. В ячейку для сравнения помещали ундекан (400 мг) [26, 27]. Анализ проводили по следующей программе: повышали температуру от комнатной до 80°C со скоростью 1°C/мин; выдерживали образец 15 мин при 80°C; снижали температуру от 80 до –10°C со скоростью 0.48°C/мин и выдерживали по изотермическому закону в течение 15 мин. В конце испытания повышали температуру до 30°C со скоростью 1°C/мин. Строили график зависимости теплового потока от температуры и определяли WAT в начале экзотермического пика при охлаждении. Анализ проводили дважды, погрешность анализа составляла $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

Анализ температуры застывания (ASTM D97/12). Для определения температуры застывания по стандарту ASTM D97/12 [28] приблизительно 40 мл нефти заливали в цилиндрическую стеклянную пробирку, которую нагревали до тех пор, пока внутренняя температура образца не достигала 45°C. Затем пробирку помещали в термостатическую ванну при температуре 24°C. С помощью термометра, вставленного непосредственно в образец, отслеживали снижение температуры, и при каждом снижении температуры на 3°C пробирку вынимали из ванны и наклоняли на 45° на 5 с, наблюдая за течением. Когда образец достигал температуры 27°C, пробирку переносили в другую термостатическую ванну с температурой 0°C. Процедуру наблюдения за течением при каждом понижении температуры на 3°C повторяли до тех пор, пока образец не пере-

ставал течь. За температуру застывания принимали показания термометра плюс 3°C [29]. Анализ проводили дважды.

Плотность в °API. Плотность нефти в °API определяли с помощью денсиметра Anton Paar DMA 4500 [30]. Перед анализом пробу нефти нагревали в печи при температуре 60°C в течение 30 мин и помещали в шприц. Поскольку нефть была очень вязкой, температуру в оборудовании изначально доводили до 60°C. Используя метод «Нефть (°API)», автоматически снижали температуру оборудования до 15°C и поддерживали на постоянном уровне на протяжении всего анализа. Соотношение плотности в °API определяется математическим выражением [2], а значения выводятся на экран в конце анализа. Плотность деэмульгатора определяли по той же методике, что и плотность нефти, за исключением нагревания образца, которое для деэмульгатора не требуется, поэтому анализ проводили при температуре 25°C.

Кислотное число нефтепродуктов. Общее кислотное число (TAN) нефти определяли с использованием оборудования для потенциометрического титрования 905 Titrando и магнитной мешалки 804 производства компании Metrohm. Измерение TAN заключалось в титровании 2 г пробы нефти раствором 0.1 моль/л КОН в изопропанолe [31].

Определение pH. pH деэмульгатора определяли с помощью прибора pHmetro 827 pH Lab производства компании Metrohm. Оборудование было откалибровано с использованием подходящих буферных растворов с погружением зонда в пробу добавки. pH считывали на экране прибора.

Старение деэмульгатора. Деэмульгатор выдерживали при комнатной температуре (прибл. 30°C) на воздухе в открытой стеклянной колбе, защищенной от грязи. Для контроля такое же количество деэмульгатора выдерживали при той же температуре в закрытой стеклянной колбе. Характеристики обоих образцов определяли в начале испытания и через 30, 55 и 90 суток. Образец в открытой стеклянной колбе, воспроизводящий промышленные условия хранения, использовали в описанных ниже испытаниях с отбором проб откачиваемых синтетических эмульсий вода/нефть в соотношении 60/40 в бутылки.

Приготовление синтетической эмульсии «вода в нефти». Синтетические эмульсии вода/

Таблица 1. Определение характеристик нефти

Характеристика	Значение
Содержание воды по методу Карла Фишера, мас./об. %	~4.5
Вязкость, Па·с (при 25°C и 200 с ⁻¹)	~7
Содержание асфальтенов, мас. %	11.6
Точка начала осаждения асфальтенов, мл С ₇ /г нефти	2.07±0.05
Температура парафинообразования, °C:	
начало 1-го пика	53.3±0.05
начало 2-го пика	20.0±0.05
Температура застывания, °C	7.5±1.5
Плотность, г/см ³ (при 15.6°C)	0.9488
°API (при 15.6°C)	17.45
Кислотное число, мг КОН/г	1.18±0.10

нефть в соотношении 60/40 готовили путем добавления в нефть солевого раствора. Сначала получали рассол следующим образом: смешивали дистиллированную воду и соли (55 000 ppm NaCl:CaCl₂ 10:1) при магнитном перемешивании в течение 30 мин при комнатной температуре. Эта концентрация солей была выбрана потому, что она близка к солёности воды, обычно встречающейся на нефтяных месторождениях Бразилии. Нефть гомогенизировали встряхиванием вручную при комнатной температуре. Желаемое количество нефти и рассола по отдельности помещали в печь при температуре 80°C на 30 мин. После извлечения их из печи к нефти медленно подливали рассол, постоянно перемешивая стеклянной палочкой при комнатной температуре с последующим механическим перемешиванием при частоте вращения 15 000 об/мин в течение 6 мин [32]. При измерении объема рассола для получения эмульсии вода/нефть в соотношении 60/40 содержание воды в нефти не принималось во внимание.

Оценка стабильности эмульсии с использованием отобранных в бутылки проб откачиваемой эмульсии. Эффективность состаренного и не состаренного деэмульгатора оценивали в ходе испытания с отбором проб откачиваемой эмульсии в бутылки при температуре 60°C. Предварительно приготовленную эмульсию переносили в градуированные конические стеклянные колбы вместимостью 100 мл, которые помещали в циркуляционную ванну при температуре 60°C и оставляли там на 30 мин. По

истечении этого времени колбы извлекали из ванны и идентифицировали их содержимое как (1) эмульсия без деэмульгатора и (2) эмульсия с деэмульгатором. В колбу (2) с помощью микропипетки добавляли 50 ppm деэмульгатора. Обе системы закрывали крышками и встряхивали вручную в течение 1 мин, затем снова помещали в ванну, немедленно запуская таймер. Объем отделенной воды считывали с интервалом 5 мин в первые 30 мин испытания. В последующие 30 мин объем воды считывали с интервалом в 10 мин, чтобы в сумме продолжительность испытания составила 60 мин. Важно отметить, что перед каждым измерением колбы встряхивали круговыми движениями [32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика нефти. В табл. 1 представлены результаты определения характеристик нефти. Этот образец может быть классифицирован как сверхтяжелая нефть (°API = 17.45) [1], имеющая относительно высокую вязкость (~7 Па·с) при температуре 25°C. Первые кристаллы парафина образовались при температуре 53°C, но наблюдались два экзотермических пика, первый меньше второго. Значит, большинство кристаллов образуются и растут в диапазоне от 20 до 5°C. Температура застывания была относительно высокой (7.5°C), поскольку добычу проводили на шельфе. Хотя содержание асфальтенов было относительно высоким (11.6 мас. %), нефть не обладала значительным потенциалом осаждения асфальтенов, поскольку точка начала осаждения составляла 2.07 мл *n*-гептана/г нефти. Характеристики нефти свидетельствуют о том, что при приготовлении эмульсии необходимо соблюдать некоторые меры предосторожности, связанные в основном с предварительным подогревом нефти для обеспечения текучести. Кроме того, при приготовлении синтетической эмульсии вода/нефть в определенном соотношении учитывалось содержание воды (прибл. 4.5 мас./об. %).

Эффективность деэмульгатора в зависимости от его старения. На рис. 1 показан объем отделенной воды в зависимости от времени испытания отобранных в бутылки проб разных образцов. Представлены четыре кривые: одна для эмульсии без деэмульгатора и три для эмульсии, содержащей 50 ppm свежего деэмульгатора (время старения =

Таблица 2. Свойства деэмульгатора Phasetreat® до и после выдержки в течение нескольких суток

Образец	Время старения, сутки	pH	Плотность, г/см ³ (при 25°C)	Вязкость, МПа·с (при 25°C)
MSDS	0	8 ^a	–	35*
–	0	10.6	0.8802±2.0E-5	11.70±0.65
Закрытый	30	10.6	–	11.61±0.81
Открытый	30	10.6	–	103.70±4.38
Закрытый	55	10.6	0.8975±4.3E-4	11.43±1.50
Открытый	55	10.6	1.0435±5.0E-5	2388.75±6.25
Закрытый	90	10.6	0.8812±50E-4	9.33±0.71
Открытый	90	10.6	1.0401±1.5E-5	2106.00±9.9

(–) измерение не проводилось.

(*) Значения из паспорта безопасности материала (MSDS) продукта.

ноль), 50 ppm деэмульгатора, выдержанного в течение 55 суток, и 50 ppm деэмульгатора, выдержанного в течение 90 суток. Результаты показывают, что эмульсия вода/нефть в соотношении 60/40 была очень стабильной при 60°C, поскольку к концу испытания (60 мин) отделялось только 1.5 ± 0.3 мл воды, что соответствует $2.5 \pm 0.5\%$ от общего количества воды в эмульсии. При добавлении 50 ppm свежего деэмульгатора отделилось $14.0 \pm 1.0\%$ воды, что свидетельствует о действии добавки. Такие же результаты были получены при использовании деэмульгатора, хранящегося в колбе с крышкой, что свидетельствует об отсутствии изменений в характеристиках при хранении продукта в закры-

том виде при температуре около 30°C. Однако при использовании продукта, хранящегося на воздухе, эффективность деэмульгатора возрастала по мере увеличения времени его старения. Тем не менее, большой разницы в конечном количестве отделенной воды при использовании деэмульгатора со старением 55 и 90 суток не наблюдалось (28 и 32% соответственно). Чтобы понять такое поведение, были проведены некоторые анализы для состаренного и несостаренного деэмульгатора, а также для открытого и закрытого образцов.

В табл. 2 приведены значения pH, плотности и вязкости всех образцов деэмульгатора. По истечении времени старения измерения проводились с образцом, который держали закрытым (закрытый образец), и с образцом, оставленным на воздухе на лабораторном столе (в табл. 2 он называется открытым образцом). Никаких изменений pH в зависимости от времени выдержки или воздействия воздуха не наблюдалось, значение pH было постоянным и составляло 10.6. Плотность закрытых образцов не менялась во времени по сравнению со свежим образцом (~ 0.88 г/см³). Для обоих открытых образцов (старение свыше 55 или 90 суток) плотность увеличилась приблизительно с 0.88 до 1.04 г/см³. Поведение вязкости согласуется с результатами измерения плотности: вязкость закрытого образца оставалась практически постоянной во времени (прибл. 10 МПа·с). Однако вязкость открытого образца значительно увеличивалась в зависимости от времени старения. Существенной разницы в вязкости у образцов с выдержкой 55 и 90 суток

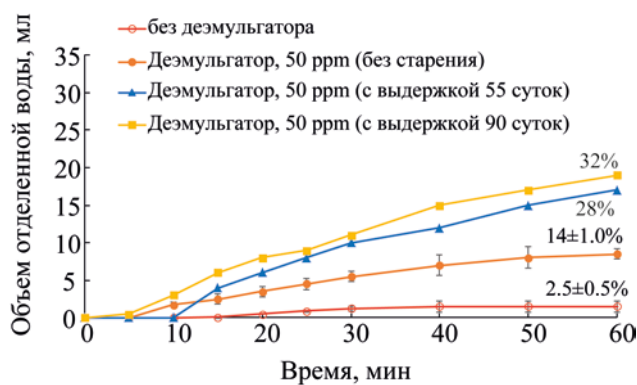


Рис. 1. Зависимость объема отделенной воды от времени для эмульсии 60/40 (вода/нефть) без деэмульгатора Phasetreat® и с добавлением 50 ppm деэмульгатора Phasetreat® без старения и со старением (в течение 55 и 90 суток), полученные при испытаниях отобранных в бутылки проб откачиваемой эмульсии (при температуре 60°C).

не наблюдалось. Это согласуется с результатами испытания отобранных в бутылки проб откачиваемой эмульсии в предположении, что процентное содержание полученной отделенной воды связано с изменениями вязкости и плотности деэмульгатора. Кроме того, наблюдалось уменьшение объема деэмульгатора с течением времени старения.

С учетом следующих трех факторов (открытый образец был защищен от загрязнения, его объем уменьшился, а вязкость увеличилась) можно предположить, что происходил только процесс испарения растворителя. Это объясняет повышение эффективности деэмульгатора по мере его старения, так как добавка концентрировалась в активном веществе. При добавлении 50 ppm выдержанного деэмульгатора фактически добавлялось активное вещество в более высокой концентрации. Анализ с использованием 350 ppm деэмульгатора без старения показал, что было отделено 25% воды. Это подтверждает повышение эффективности деэмульгатора по мере увеличения его концентрации в используемой эмульсии при испытываемой концентрации добавки.

ВЫВОДЫ

Эмульсии воды в сверхтяжелой нефти с высоким содержанием асфальтенов обладают высокой стабильностью даже при содержании воды до 60 об. %. Для отделения большого количества воды из эмульсии вода/сверхтяжелая нефть низкой концентрации деэмульгатора недостаточно.

Хранение деэмульгатора в открытой емкости провоцирует испарение растворителя, концентрируя активное вещество и повышая эффективность добавки. Следовательно, выбор идеальной концентрации деэмульгатора при использовании продукта, хранящегося в открытом резервуаре, не может быть основан на результатах, полученных ранее при применении продукта, хранящегося в закрытой емкости, из-за риска использования завышенной дозы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа финансировалась компанией Equinor Brazil и ANP (Бразильское национальное агентство по нефти, природному газу и биотопливу) в соответствии с положениями о сборах за НИОКР.

Элизабет Ф. Лукас (Elizabete F. Lucas) благодарит FAPERJ (E-26/200.974/2021), CNPq (303.583/2019-3) и Petrobras.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Rita de Cassia Pessanha Nunes, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4888-2247>

Carla Michele F. Silva, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8017-848X>

Paulo Cristiano S. Rocha, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3300-875X>

Elizabete Fernandes Lucas, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9454-9517>

REFERENCES

1. Farah M.A. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, caracterização, Rio de Janeiro: LTC, 2012.
2. Gauto M. Petróleo e Gás – Princípios de exploração, produção e refino. Porto Alegre: Bookman, 2016.
3. Díaz-Prada C.A., Guarín-Arenas F., Gonzalez-Barbosa J.-E., García-Chinchilla C.-A., de Jesus Cotes-Leon E., Rodríguez-Walteros C. // Optimization of electrical submersible pump artificial lift system for extraheavy oils through an analysis of bottom dilution scheme. CTF – Cienc. Tecn. Fut. 2010. V. 4. № 1. P. 63–73. <https://doi.org/10.29047/01225383.439>
4. Boyd J., Parkinson C., Sherman P. Factors affecting emulsion stability, and the HLB concept // J. Colloid and Interface Sci. 1972. V. 41. № 2. P. 359–370. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(72\)90122-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(72)90122-1)
5. Friberg S.E. Emulsion Stability. In: Emulsions – a fundamental and practical approach, sjöblom // J. (ed.). NATO ASI Series. V. 363. Dordrecht: Springer. 1992. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2460-7_1
6. Maia Filho D.C., Ramalh, J.B.V.S., Spinelli L., Lucas E.F. Aging of water-in-crude oil emulsions: effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2012. V. 396. P. 208–212. <https://doi.org/10.1016/j.col-surf.2011.12.076>

7. *Maia Filho D.C., Ramalho J.B.V.S., Lucas G.M.S., Lucas E.F.*, Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on rheological parameters // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2012. V. 405. P. 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.04.041>
8. *Goodarzi F. and Zendehboudi S.*, A comprehensive review on emulsions and emulsion stability in chemical and energy industries // *Can. J. Chem. Eng.* 2018. V. 97. № 1. P. 281–309. <https://doi.org/10.1002/cjce.23336>
9. *Yudina N.V., Loskutova Y.V., Nebogina N.A.*, Water-in-oil emulsions in paraffinic and resinous oils // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 62. № 2. P. 183–190. <https://doi.org/10.1134/S0965544122060068>
10. *Gafonova O.V. and Yarranton H.W.* The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 241. № 2. P. 469–478. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7731>
11. *Nebogina N.A., Prozorova I.V., Savinykh Yu.V., Yudina N.V.* The influence of natural surfactants on the stabilization of oil–water emulsion // *Petrol. Chemistry.* 2010. V. 50. № 2. P. 158–163. <https://doi.org/10.1134/S0965544110020131>
12. *Petrov S.M., Ibragimova D.A., Abdelsalam Ya.I.I., Kayukova G.P.*, Influence of rock forming and catalytic additives on transformation of highly viscous heavy oil // *Petrol. Chemistry.* 2016. V. 56. № 1. P. 21–26. <https://doi.org/10.1134/S0965544116010059>
13. *Orrego-Ruí, J.A. and Ruiz F.*, Finding a relationship between the composition and the emulsifying character of asphaltenes through FTICR-MS. // *CTF – Cienc. Tecn. Fut.* 2018. V. 8. № 1. P. 45–52. <https://doi.org/10.29047/01225383.90>
14. *Gorbacheva S.N. and Ilyin S.O.* Structure, rheology and possible application of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2021. V. 618. P. 126442. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126442>
15. *Yudina N.V., Nebogina N.A., Prozorova, I.V.* Composition of the resin-asphaltene components in the interfacial layers of water-in-oil emulsions // *Petrol. Chemistry.* 2021. V. 61. № 5. P. 568–575. <https://doi.org/10.1134/S0965544121060050>
16. *Glagoleva O.F. and Kapustin V.M.*, Improving the efficiency of oil treating and refining processes (review) // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. № 11. P. 1207–1215. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110092>
17. *Ramalho J.B.V.S., Lechuga F.C., Lucas E.F.* Effect of the structure of commercial poly(ethylene oxide- β -propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: Elucidation of the demulsification mechanism // *Quim. Nova.* 2010. V. 33. № 8. P. 1664–1670. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000800009>
18. *Ferreira B.M.S., Ramalho J.B.V.S., Lucas E.F.*, Demulsification of W/O emulsions by microwave radiation: Effect of aging, demulsifier addition and selective heating // *Energy Fuels.* 2013. V. 27. № 2. P. 615–621. <https://doi.org/10.1021/ef301110m>
19. *Pacheco V.F., Ferreira L.S., Lucas E.F., Mansur C.R.E.*, Destabilization of petroleum emulsions: Evaluation of the influence of the solvent on additives // *Energy Fuels.* 2015. V. 5. P. 1659–1666. <https://doi.org/10.1021/ef101769e>
20. *Hajivand P. and Vaziri A.*, Optimization of demulsifier formulation for separation of water from crude oil emulsions // *Braz. J. Chem. Eng.* 2015. V. 32. P. 107–118. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00002755>
21. *Kang W., Yin X., Yang H., Zhao Y., Huang Z., Hou X., Sarsenbekuly B., Zhu, Z., Wang P., Zhang X., Geng J., Aidarova S.* Demulsification performance, behavior and mechanism of different demulsifiers on the light crude oil emulsions // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2018. V. 545. P. 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.02.055>
22. *Saad M.A., Kamil M., Abdurahman N.H., Yunus R.M., Awad O.I.* An overview of recent advances in state-of-the-art techniques in the demulsification of crude oil emulsions // *Processes.* 2019. V. 7. P. 470. <https://doi.org/10.3390/pr7070470>
23. Society for Testing and Materials, ASTM D4377-00 // Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer Titration. West Conshohocken, 2011.
24. *Silva J.C., Maravilha T.S.L., Nunes R.C.P., Lucas E.F.* Polymers in the production of crude oil: IV. Extraction of asphaltenes fraction using Soxhlet // *J. Mater. Educ.* 2019. V. 41. № 5–6. P. 149.
25. *Garreto M.S.E., Gonzalez G., Ramos A.C., Lucas E.F.* Looking for a model solvent to disperse asphaltenes // *Chem.Chem.Technol.* 2010. V. 4. № 4. P. 317–323. <https://doi.org/10.23939/chcht04.04.317>
26. *Vieira L.C., Buchuid M.B., Lucas E.F.*, Effect of pressure on the crystallization of crude oil waxes. II. Evaluation

- of crude oils and condensate // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. № 4. P. 2213–2220. <https://doi.org/10.1021/ef900761t>
27. *Oliveira L.M.S.L., Nunes R.C.P., Ribeiro Y.L.L., Ribeiro D.M., Coutinho D.A., Azevedo J.C.M., Luca E.F.* Wax behavior in crude oils by pour point analyses // *J. Braz. Chem. Soc.* 2018. V. 29. № 10. P. 2158–2168. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180092>
28. American Society for Testing and Materials, ASTM D97-17b, Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. West Conshohocken, 2017.
29. *Oliveira L.M.S.L., Nunes R.C.P., Pessoa L.M.B., Reis L.G., Spinelli L.S., Lucas E.F.*, Influence of the chemical structure of additives poly(ethylene-co-vinyl acetate)-based on the pour point of crude oils // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. P. 48969. <https://doi.org/10.1002/app.48969>
30. American Society for Testing and Materials, ASTM D4052, Standard Test Method for Density, Relative Density, API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. West Conshohocken, 2018.
31. American Society for Testing and Materials, ASTM D664-18e2, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. West Conshohocken, 2018.
32. *Silva J.C. et al.* Tratamento de óleo – desemulsificação. Eds. E.F. Lucas, L.S. Ferreira, B.F. Alves. Procedimentos experimentais de avaliação de aditivos poliméricos para a indústria do petróleo. Editora UFRJ: Rio de Janeiro (on press), 2022.