

УДК 620.3+665.66

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОНИЗИТЕЛИ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАСТЫВАНИЯ НЕФТИ (МИНИ-ОБЗОР)

© 2023 г. Yang Liu, Guolin Jing*, Zhengnan Sun, Yihai Yang

*Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, College of Chemistry & Chemical Engineering,
Northeast Petroleum University, Daqing, 163318, China*

** E-mail: jglxueshu@yeah.net*

Поступила в редакцию 29 марта 2022 г.

После доработки 31 августа 2022 г.

Принята к публикации 31 июля 2023 г.

В статье приводится краткое описание исследований за последние пять лет по понизителям температуры застывания (PPD) с использованием различных видов полимеров и наноматериалов для получения нанокompозитов с акцентом на обзор механизма действия различных типов наноматериалов. Сформулированы проблемы, с которыми могут столкнуться будущие исследования PPD на основе нанокompозитов.

Ключевые слова: понизитель температуры застывания; нанокompозит; парафинистая нефть; механизм действия; низкотемпературная текучесть

DOI: 10.56304/S241421582302003X; EDN: YMVJGZ

Транспортировка парафинистой нефти с полимерным понизителем температуры застывания (PPD) является эффективной технологией повышения экономичности и безопасности трубопроводного транспорта. Согласно недавним исследованиям, наночастицы, привитые традиционными молекулами PPD, работают лучше, чем чистые традиционные полимеры. Нанокompозиты могут действовать как центр зародышеобразования гетерогенной парафиновой цепи, обладая способностью диспергировать частицы кристаллов парафина и делать кристаллы парафина более компактными, повышая тем самым низкотемпературную текучесть парафинистой нефти.

В пластовых условиях парафин обычно существует в растворенном состоянии. Однако в условиях нефтяных скважин парафиновые компоненты нефти начинают кристаллизоваться и осаждаются во время добычи в виде кристаллов парафина; этот

процесс происходит в результате снижения давления и температуры, а также улетучивания легких компонентов [1, 2]. Кристаллы парафина непрерывно осаждаются на стенке трубы в виде чешуек или игл, и когда температура опускается ниже температуры образования парафинов (WAT) нефти, кристаллы парафина начинают расти, образуя трехмерную сетчатую структуру [3].

Основной способ повышения реологических качеств нефти основывается на том, что понизитель температуры застывания улучшает форму кристаллизации парафина, структурную морфологию его кристаллов, свойства поверхности раздела кристалл/жидкость и ее агрегатное состояние. PPD снижает реологические свойства нефти, такие как температура застывания, низкотемпературная вязкость и предел текучести, за счет физического и химического воздействия на соответствующие компоненты нефти [4, 5].

Как правило, снижение температуры застывания нефти достигается либо физическими, либо химическими методами. При этом к физическим относят в основном многократный нагрев, на что расходуется большое количество энергии [6]. В то же время химическое воздействие понизителей температуры застывания имеет такие преимущества, как простота применения, недорогое оборудование, отсутствие необходимости в последующей обработке и

Сокращения

EVA — полиэтиленвинилацетат

GO — оксид графена

MMT — монмориллонит

NPPD — нанокompозитный понизитель температуры застывания

OMMT — органически модифицированный монмориллонит

PMMA — полиметилметакрилат

POA — полиоктадецилакрилат

PPD — понизитель температуры застывания

WAT — температура парафинообразования

удобство автоматизации процесса транспортировки, что делает его одним из эффективных способов реализации низкотемпературной транспортировки парафинистой нефти и повышения эффективности перезапуска после останова трубопровода [7, 8].

Большая удельная поверхность наноматериалов и ненасыщенная координация атомов на поверхности раздела существенно повышают химическую активность поверхностных атомов, делают их нестабильными и легко связываемыми. Наноконкомпозиты созданы на основе полимерной матрицы (сплошная фаза) и наночастицах (дисперсная фаза); модификатор равномерно диспергируется в материале матрицы с помощью соответствующих методов подготовки формирования композитов [9]. Наноконкомпозитные понизители температуры застывания (NPPD) становятся центром внимания исследований и разработок новых понизителей температуры застывания, поскольку они показывают превосходные результаты в снижении температуры застывания и вязкости, а также в сопротивлении повторному нагреву и сдвигу нефти.

В настоящем обзоре кратко рассматриваются различные NPPD и дается актуальная информация об исследованиях, проведенных в данной области. Основное внимание уделяется типу наноматериалов и механизмам их действия.

ТИПЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Нанокремнезем — один из наиболее важных новых ультратонких неорганических материалов, который, благодаря своей сильной поверхностной адсорбционной способности, высокой химической чистоте и хорошим дисперсионным свойствам, в последние годы широко использовался для улучшения текучести различных сортов нефти [10, 11].

В работе [12] Nottman с сотр. исследовали адсорбционные характеристики полиоктадецилакрилата (РОА) на кремнеземе (материал наночастиц) с использованием микровесов на кварцевом кристалле с контролем диссипации (QCM-D). Кроме того, было изучено количество материала покрытия на свойства наночастиц в модели системы парафин–нефть, которая состояла из широко используемого макрокристаллического парафина (Sasol wax 5405) и додекана. Для этого использовали комбинацию таких методов анализа, как реометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC) и микроскопия в поляризованном свете (ПОМ). Результаты показали, что плохое покрытие РОА привело к агрегации частиц нанокремнезема, это способствовало неоднородной дисперсии пробы нефти и, в свою очередь, вызвало кристаллизацию парафина в разных местах при различных температурах и условиях. При высо-

ком уровне покрытия РОА на наночастицах (100 и 150%) присутствие наночастиц изменяет кристаллизационные свойства парафина за счет введения множественных центров зародышеобразования, что приводит к возникновению пика в процессе кристаллизации. Результаты анализа методами QCM-D и DSC представлены на рис. 1.

В исследовании [13] Song с соавт. изучали влияние нанофлюида диоксида кремния на кристаллизацию и реологические характеристики различных сортов нефти. Авторы обнаружили, что добавление нанофлюида SiO₂ снижает количество кристаллов парафина и улучшает реологические параметры различных сортов нефти в присутствии асфальтенов и смол, улучшая их реологические свойства. При содержании асфальтенов и смол, равном 15.91 мас. %, WAT снизилась на 1.7°C по сравнению с сортом нефти, не содержащей SiO₂. Частицы SiO₂ замедляют зарождение асфальтенов и смол, адсорбируя и диспергируя асфальтены, что, в свою очередь, препятствует кристаллизации парафинов. Вышеупомянутые исследования показали, что сам SiO₂ может быть использован в качестве PPD.

В более раннем исследовании [14] Yang с соавт. получили наногибридные частицы, состоящие из нанокремнезема и РОА, используя метод смешивания растворителей. Наилучшие характеристики наногибридной системы были достигнуты при содержании наночастиц 100 ppm, что соответствует максимальному подавлению с точки зрения гелеобразования, предела текучести, WAT и размера кристаллов парафина. В случае превышения этой оптимальной дозировки дополнительные частицы вызывали увеличение прочности геля, но не добавляли никаких дополнительных эффектов. Было показано, что введение наногибридных частиц в малых дозах позволяет обеспечить высокую пропускную способность моделируемой нефтяной системы и регулировать морфологию кристаллов парафина, делая их более сферическими и плотными, снижая, таким образом, температуру гелеобразования и реологический предел текучести. В исследовании [15] Хуе с соавт. обнаружили, что наногибридный PPD превращает игольчатые и лентообразные кристаллы парафина в сферические и равномерно распределяется в дизельном топливе в соответствии со структурой ПОМ.

Анализ влияния кремнезема на механизм изменения температуры застывания показывает, что, с одной стороны, сверхмелкие частицы способствуют существенному увеличению количества центров зародышеобразования, а граница раздела обеспечивает сферическую основу для осаждения молекул парафина. Таким образом, может быть сформирована компактная и правильная струк-

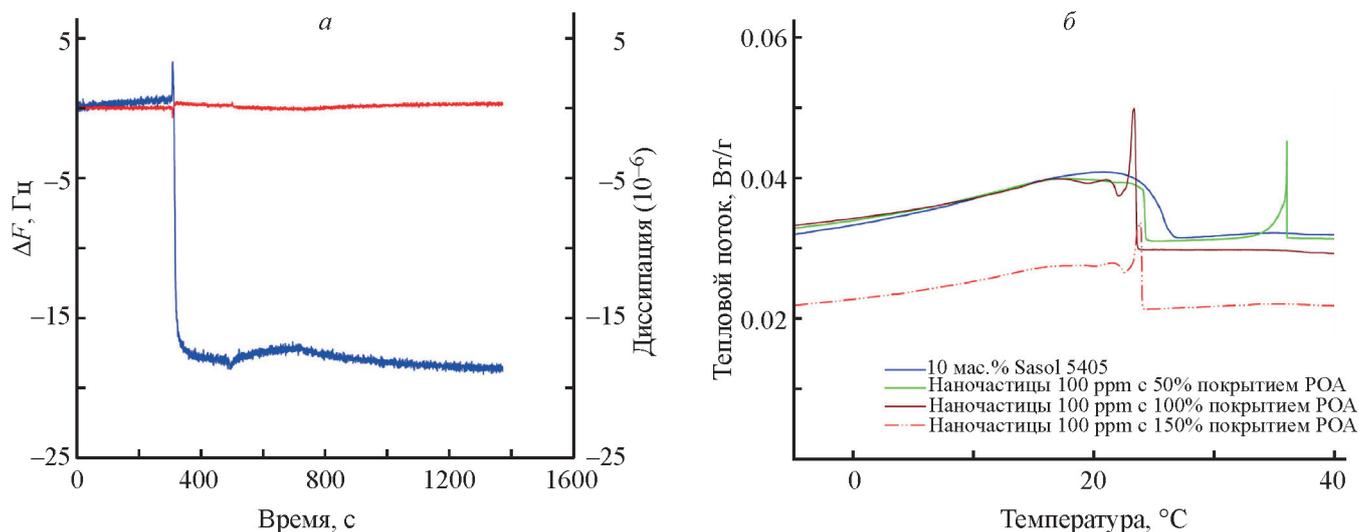


Рис. 1. Объем адсорбции POA и его влияние на процесс парафинообразования: *а* — анализ адсорбции POA из додекана на поверхности кремнезема методом QCM-D; *б* — анализ 10 мас. % Sasol 5405 методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) [12].

тура, препятствующая формированию плотной трехмерной сетки парафин–гель, что приводит к снижению ее прочности. С другой стороны, размер частиц также влияет на взаимодействие между кристаллами парафина или изменяет соотношение размеров этих кристаллов, препятствуя формированию плотной трехмерной сетки кристаллов парафина. Парафин, кристаллизующийся с наночастицами, образует более крупные агломераты, вокруг которых может находиться некоторое количество аморфных кристаллов парафина.

Монтмориллонит (ММТ) представляет собой типичную слоистую силикатную глину с уникальной природной наноструктурой (наноразмерный лист); его основными свойствами являются ионный обмен и абсорбция воды и других соединений [16]. Однако гидрофильные и олеофобные свойства монтмориллонита обуславливают его плохую совместимость с полимерами, поэтому большая часть исследований в области снижения температуры застывания была проведена сначала для органической модификации ММТ [17, 18], которая улучшит ее ионообменные свойства. Органические катионы обмениваются зарядами с неорганическими катионами между слоями, уменьшая полярность поверхности монтмориллонита и улучшая липофильную способность ММТ [19]. По мере уменьшения поверхностной энергии расстояние между слоями монтмориллонита увеличивается и полимерные цепи или мономеры более плавно входят в слои листа.

Современные методы получения PPD на основе нанокompозитов «полимер/монтмориллонит» основаны, главным образом, на неорганических наноматериалах, модифицированных путем смешения

растворов [20, 21] или расплавов [22, 23] наночастиц и полимеров. В работе [23] He с соавт. обнаружили, что NPPD снижает кажущуюся температуру парафина; значения WAT чистой нефти и нефти с добавлением нанокompозитного PPD составляли 56.5 и 54.0°C соответственно, а скорость охлаждения — 0.5°C/мин. При дозировании NPPD в концентрации 100 ppm температура застывания парафинистой нефти снизилась на 9°C. В исследовании [24] Huang с соавт. приготовили нанокompозитный PPD путем смешивания в расплаве органически модифицированного монтмориллонита (OMMT) с полиэтилен-винилацетатом (EVA) и рассмотрели влияние добавок на предел текучести различных сортов парафинистой нефти при различных алгоритмах ступенчатого охлаждения. Было обнаружено, что EVA превосходит нанокompозитный PPD в отношении снижения предела текучести при низких скоростях ступенчатого охлаждения, в то время как при высоких скоростях охлаждения он имеет лучшие характеристики. Изменение предела текучести и морфологии кристаллов парафина при ступенчатом охлаждении указывает на различие механизмов кристаллизации нанокompозитного PPD и EVA (см. рис. 2). Нанокompозитный PPD был связан прежде всего с гетерогенным зародышеобразованием, в то время как основным механизмом для EVA была совместная кристаллизация.

Недавно было обнаружено, что электрические свойства (например, диэлектрическая проницаемость, дзета-потенциал и т. д.) парафинистой нефти изменяются после добавления PPD [25], а радиус дуги импеданса увеличивается по мере роста количества осаждаемого парафина [26]. В работе [27]

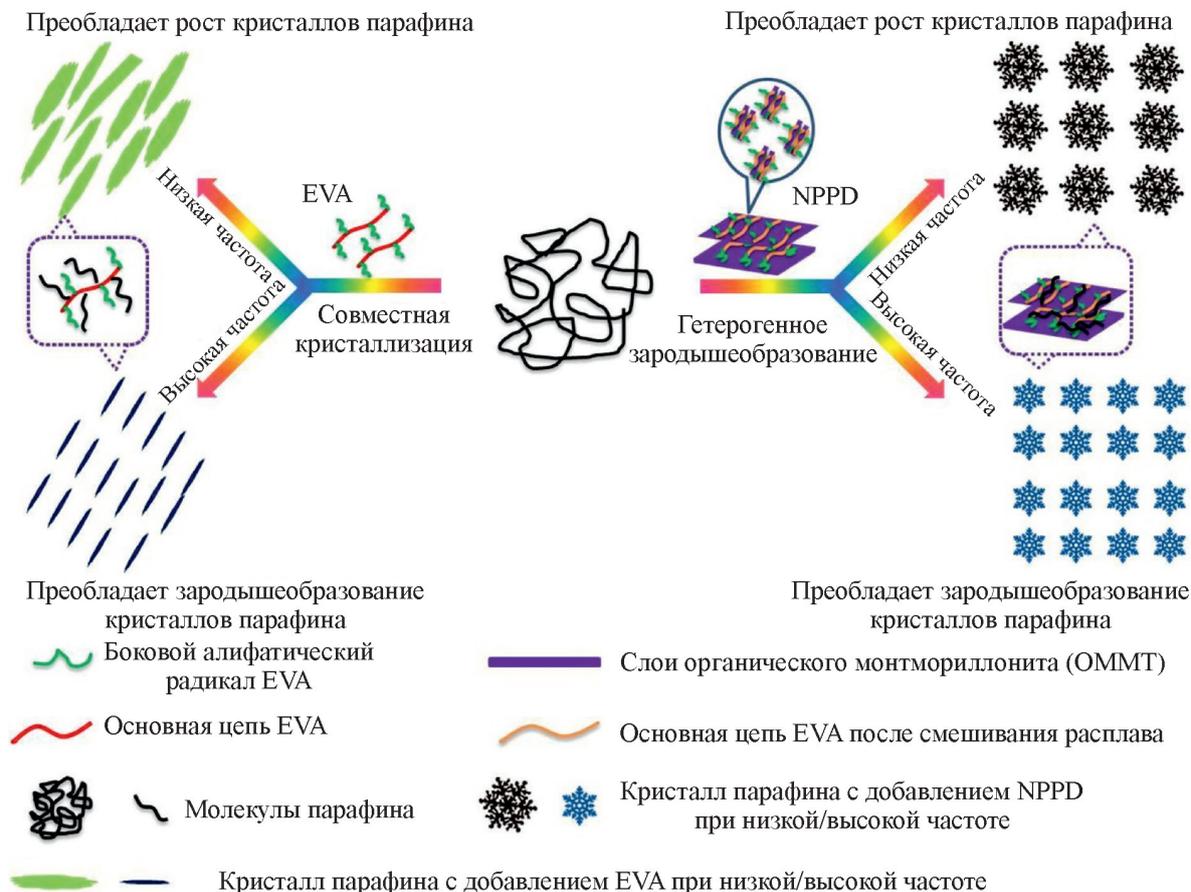


Рис. 2. Механизмы взаимодействия между различными понизителями температуры застывания и молекулами парафина при различных частотах ступенчатого охлаждения [24].

Li с соавт. приготовили NPPD путем смешивания в расплаве EVA и MMT и добавили его к трем сортам нефти с различными физическими свойствами. В дополнение к традиционным экспериментам по оценке температуры застывания, WAT и вязкости авторы нагревали образцы, переносили их в импедансный спектрометр и прикладывали синусоидальное переменное напряжение с амплитудой 2 В в диапазоне частот от 2×10^{-1} до 2×10^4 Гц после их термообработки. По результатам сравнения графиков Найквиста при различных температурах было установлено, что влияние PPD на электрические свойства нефти было минимальным при отсутствии осаждения парафинов, а парафиноустойчивость нефти, модифицированной EVA и нанокompозитным PPD, при температурах ниже WAT уменьшалась. Молекулы PPD индуцировали заряды на частицах парафина, что приводило к увеличению количества заряженных частиц и, в свою очередь, повышало электропроводность, которая была обратно пропорциональна электрическому сопротивлению. Частицы парафина, наблюдаемые после обработки нанокompозитным PPD, были меньшего размера [28],

т. е. молекулы PPD индуцировали больший заряд на частицах парафина (рис. 3).

Оксид графена (GO) является одним из важных производных графена и привлекает к себе пристальное внимание со стороны материаловедов и физиков. Открытие нанокompозитов на основе наночастиц графена может иметь значительный потенциал для применения указанных материалов в области нанотехнологии, что будет способствовать ее быстрому развитию [29, 30].

Графен — это новый материал на основе углерода, состоящий из одного слоя атомов углерода, плотно уложенных друг на друга в двумерную сотовую решетчатую структуру [31, 32]. Целостность углеродной структуры графена затрудняет проникновение других подслоев, что сильно ограничивает его потенциальное применение в области композитных материалов. Введение окислительных функциональных групп разрушает ароматическую структуру слоя листа графена, что приводит к потере идеальных свойств и повышению его химической амфипатичности [9]. Оксид графена (GO), обладая большинством превосходных физических свойств графена, в

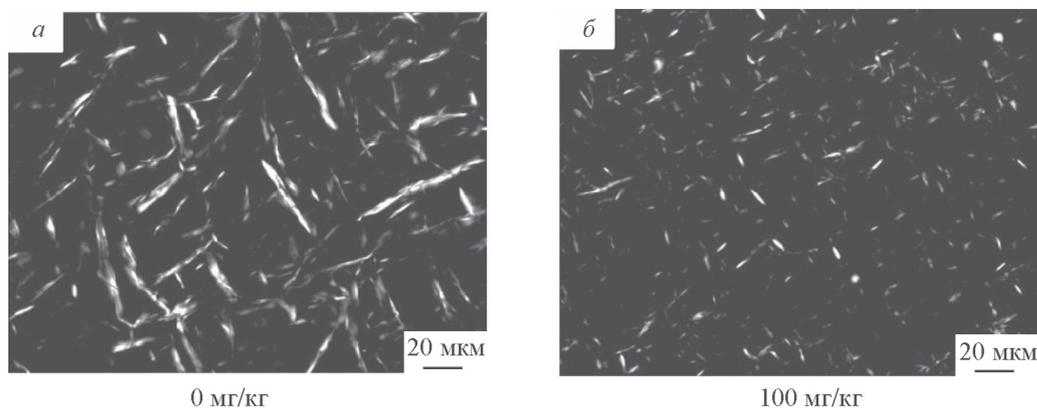


Рис. 3. Микроскопические изображения кристаллов парафина с различными дозировками нанокompозитного PPD [28].

дополнение к этому содержит значительное количество реакционноспособных функциональных групп, отсутствующих в графене [33], и поэтому имеет широкие перспективы применения при разработке композитных материалов [34, 35].

В работе [36] Al-Sabagh с соавт. успешно получили новую серию PPD на основе полиметилметакри-

лат-оксида графена (PMMA-GO) путем диспергирования наночастиц неорганического оксида графена в органических подслоях PMMA посредством радикальной полимеризации *in situ*, экспериментальный механизм которой представлен на рис. 4. Было отмечено, что добавление нового PPD снижает температуру застывания парафинистой нефти с 27 до 6°C.

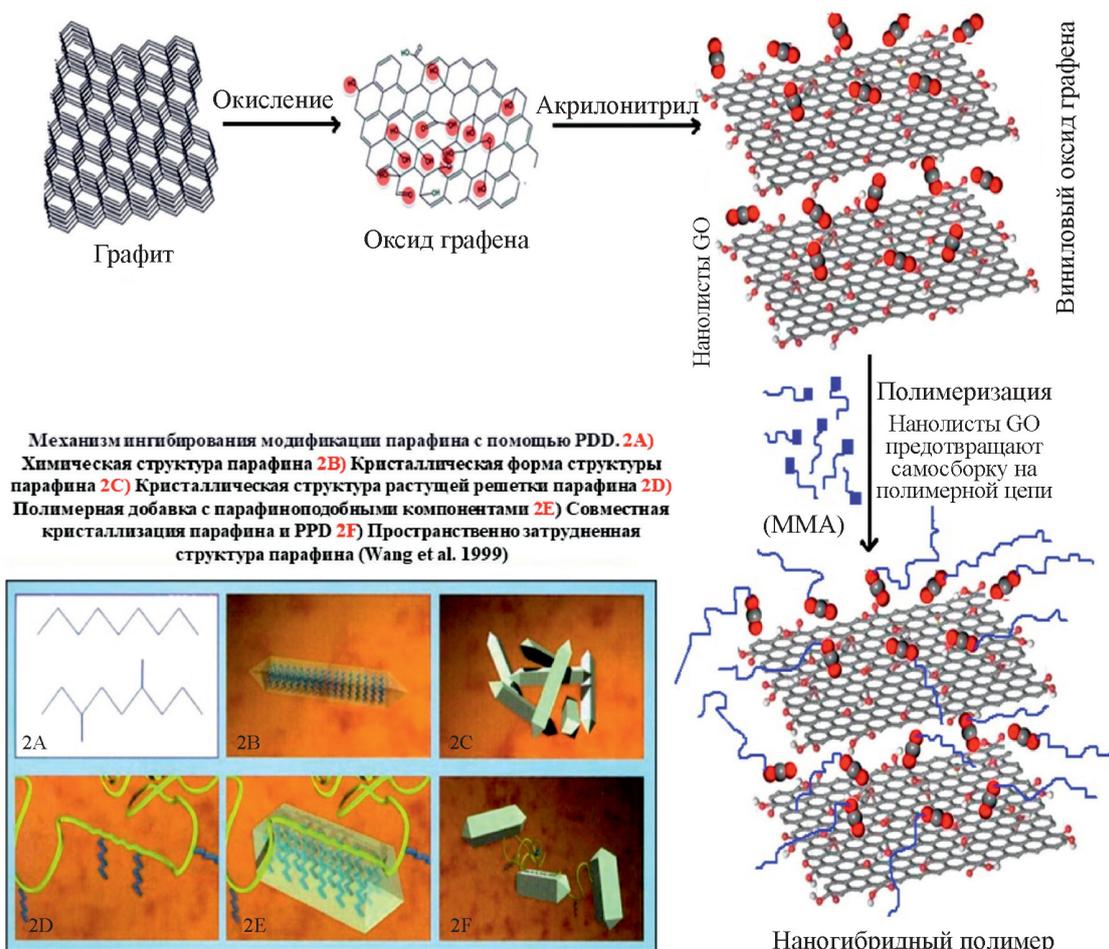


Рис. 4. Предлагаемый механизм использования наногибридов PMMA-GO [36, 39].

При концентрации 1500 ppm кажущаяся вязкость PPD на основе PMMA–1% GO была снижена до 82.2%, а долговременная стабильность PMMA–GO была лучше, чем у обычных материалов PMMA. В работе [37] Jaberі с соавт. показали, что по мере увеличения концентрации наноматериалов WAT образцов нефти снижалась с 42.1 до 32.2°C (при конечной концентрации PPD 800 ppm). В работе [38] Mahmoud и Betiha модифицировали поверхность оксида графена олеиновой кислотой для получения гидрофобного оксида графена, а затем использовали ненасыщенные группы в олеиновой кислоте для ее полимеризации с мономерами винилнеодеcanoата и октадецилакрилата и получения наногибридного PPD путем ковалентной прививки. Результаты показали, что полученные наногбриды вызывают

снижение температуры застывания парафинистой нефти на 36°C, при этом существует корреляция между снижением температуры застывания и процентным содержанием OL-GO, характеризующаяся дальнейшим снижением температуры застывания по мере увеличения содержания OL-GO. Авторы также рассмотрели влияние полученных наногбридов на скорость осаждения парафина и вязкость.

Влияние наноструктур оксида графена на улучшение текучести нефти, включая формирование нанокompозитов на основе модификации традиционных PPD, стало центральной темой исследований в последние годы (табл. 1) [37, 40–43]. Главным принципом действия понизителей температуры застывания на основе оксида графена является гетерогенный механизм зародышеобразования, инду-

Таблица 1. Механизмы действия различных нанокompозитных понизителей температуры застывания на основе оксида графена

Матрица	Сокращенное наименование	Метод	Механизм	Ссылка
Полиметилметакрилат	PMMA-GO	Натурная полимеризация	Нанолиты GO действуют как центры зародышеобразования и заряжают кристаллы парафина, вызывая электростатическое отталкивание кристаллов парафина друг от друга, препятствующее образованию сеток парафина и увеличивающее его растворимость	[36]
		Натурная полимеризация	PMMA эвтектичен с молекулами парафина и осаждается в местах зародышеобразования GO. GO действует как основа зародышеобразования для осаждения кристаллов парафина, что приводит к появлению плотных форм этих кристаллов	[40]
Полиоктадецилакрилат	PODA-co-VND-OL-GO	Ковалентная прививка	GO участвует в процессе зародышеобразования и выделяет легкую нефть из сетки кристаллов парафина	[38]
Поли-2-этилгексилакрилат	P(2-EHA)-GO	Натурная полимеризация	GO действует как центр зародышеобразования для осаждения кристаллов парафина, что делает полимерные цепи эвтектическими по отношению к молекулам парафина и препятствует формированию взаимосвязанных сеток парафина	[41]
Полиэтиленвинилацетат	EVAl-GO	Химическая прививка	Кристаллы парафина образуют систему роста, основанную на нанокompозитном PPD и характеризующуюся уменьшенным размером и повышенной растворимостью кристаллов парафина	[42]
Политетрадецилметилакрилат	PMA14-GO	Натурная полимеризация	В дополнение к негетерогенному механизму зародышеобразования инкапсулированный жидкий парафин должен быть собран в небольшие кристаллы, подобные частицам, чтобы поддерживать энергетическую стабильность системы	[43]
Полиэтиленгликоль	GO-PEG	Химическая модификация	Пространственный эффект PEG предотвращает взаимосвязь кристаллов парафина, а особая плоская структура GO-PEG модифицирует кристаллизацию парафина и предотвращает образование крупных кристаллов парафина	[37]

цируемый оксидом графена. Молекулы кристаллов эвтектического парафина с длинными полимерными цепями осаждаются на центрах зародышеобразования оксида графена, вызывая формирование высокодисперсных кристаллов парафина и повышение растворимости парафина, что позволяет улучшить низкотемпературную текучесть парафинистой нефти.

Магнитные частицы. Сочетание технологии магнитной обработки и модификации PPD, предназначенное для улучшения текучести парафинистой нефти, также привлекло большое внимание ученых [21, 44]. После магнитной обработки нефти ориентация магнитных моментов в одном направлении имеет тенденцию к постоянству, и различие между тенденцией перестройки магнитных доменов и начальной пространственной фазой магнитных доменов может привести к разрушению кристаллов парафина, препятствуя образованию желеобразных структур и улучшая текучесть. Магнитный нанокompозитный PPD может выступать в качестве основы зародышеобразования для молекул парафинистых

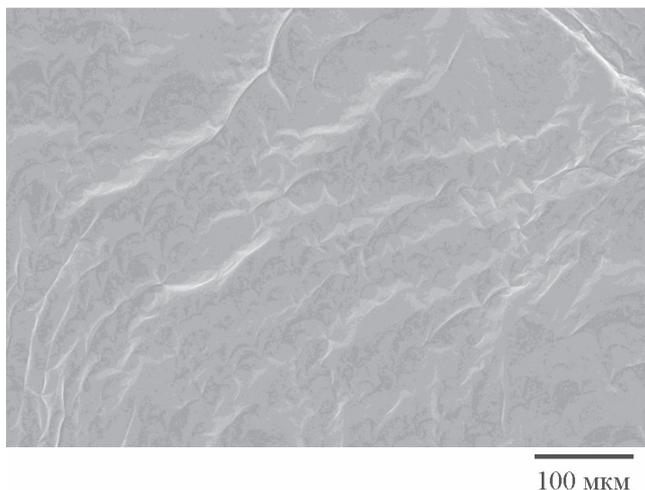


Рис. 5. СЭМ-изображения приготовленного композита полимер/нано-Fe₃O₄ [43].

углеводородов и регулировать процесс кристаллизации парафина.

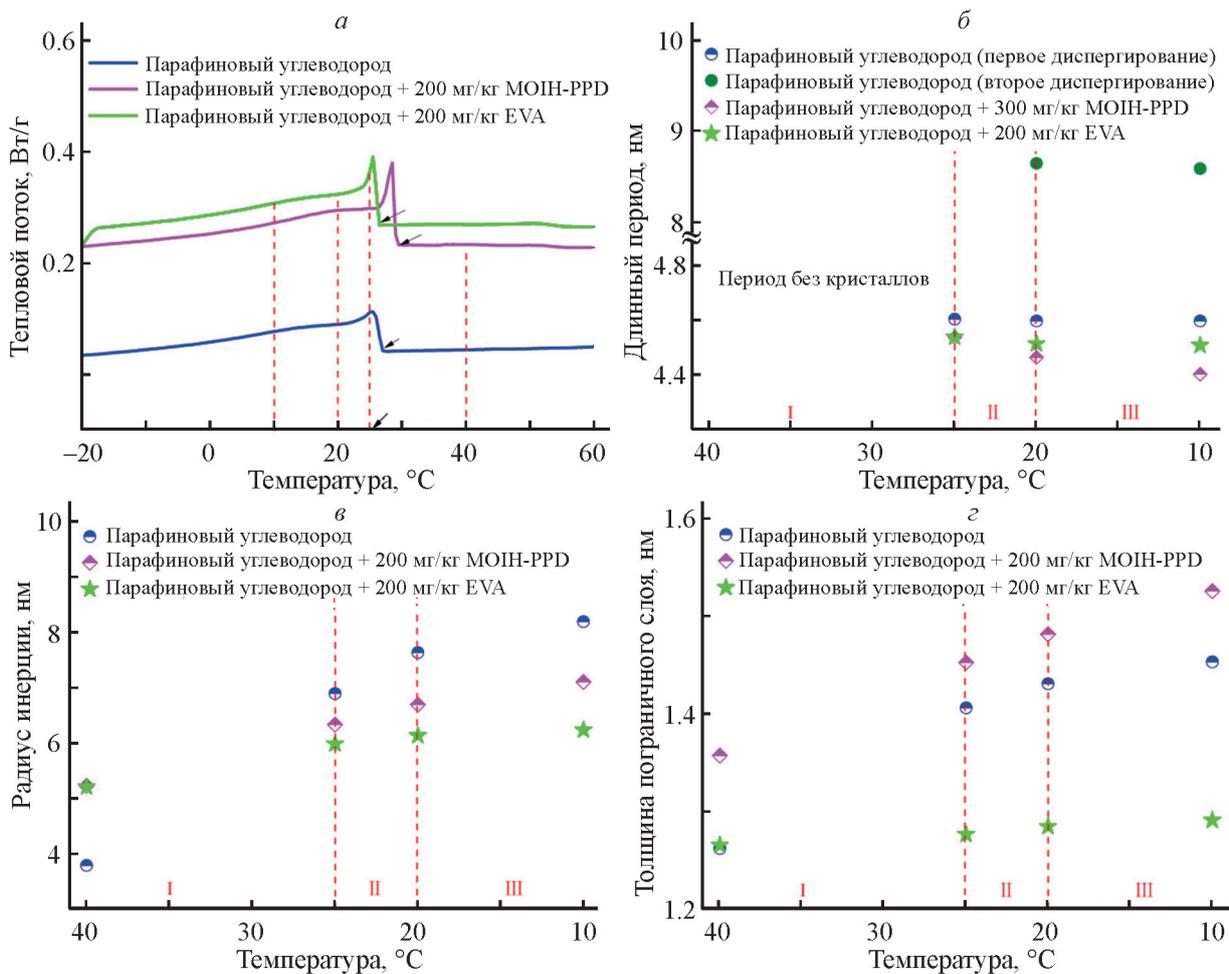


Рис. 6. Кривые образования парафиновых углеводородов (а), длинные периоды (б), радиус инерции (в) и толщина пограничного слоя (г).

В работе [5] Dey с сотр. добавили неорганические наночастицы магнетита в толуольный раствор полидодецилакрилата, подвергли обработке ультразвуком, а затем выпарили растворитель для получения нанокompозита полидодецилакрилат-Fe₃O₄, микрофотография которого, выполненная с помощью сканирующего электронного микроскопа, представлена на рис. 5. Экспериментальное исследование этих композитов показало, что PPD значительно улучшает термическую стабильность и снижает вязкость полимера; более того, в магнитном поле эффект нанокompозитного PPD может быть даже усилен. В исследовании [45] Huang с сотр. приготовили PPD на основе нанокompозита оксида магнитного металла (МОИИ-PPD) путем смешивания NiCo₂O₄ с сополимером EVA. Установили, что нанокompозитный PPD способен уменьшать длинный период и радиус инерции кристаллов парафина, увеличивать толщину межфазного слоя (рис. 6) и значительно снижать предел текучести образцов нефти: добавление МОИИ-PPD в концентрации 200 ppm уменьшило предел текучести образцов нефти со 197 до 48 Па при температуре 15°C и увеличило WAT с 26.5 до 29.0°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нанокompозитные PPD способны участвовать в процессе кристаллизации парафина; они также влияют на кристаллическую структуру и структуру агрегатного состояния, ослабляют внутреннюю структурную прочность и продлевают динамическую и статическую стабильность к старению низкотемпературной нефти. Значительно снижая температуру застывания нефти, NPPD также влияют на температуру образования и низкотемпературную текучесть парафина, а обеспечиваемый ими эффект уменьшения вязкости существенно лучше, чем у традиционных химических PPD.

С теоретической точки зрения механизм поверхностной прививки различных типов нанокompозитных PPD и механизм действия их границы раздела требуют дальнейшего изучения. С точки зрения применения эффект снижения температуры застывания нефти от PPD одного и того же типа может значительно различаться в разных сортах нефти, поэтому повышение универсальности PPD по-прежнему остается в центре внимания будущих исследований. Изучение свойств самих нанокompозитов также может быть актуальным для дальнейших исследований, и наше внимание должно быть направлено на определение всех характеристик наногибридных полимеров и прогнозирование механизмов их действия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа была проведена при финансовой поддержке со стороны Инновационных исследовательских проектов для аспирантов Северо-восточного нефтяного университета, Китай (JYCX_CX03-2018) и Молодежной программы Фонда естественных наук Северо-восточного нефтяного университета (15071120528).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Yang Liu

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9351-1429>

Guolin Jing

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0087-0666>

Zhennan Sun

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6954-7766>

Yihai Yang

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6891-4472>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang F., Zhu H. R., Li C. A. X., Yao B., Wang F., Chen J. X., Sun G. Y. Investigation on the mechanism of wax deposition inhibition induced by asphaltenes and wax inhibitors // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2021. V. 204. ID 108723. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108723>
2. Li T., Xu J., Zou R., Jiang H. J., Wang J. Y., Li L., Stuart M. A. C., Prud'homme R. K., Guo X. H. Effect of spacer length between phenyl pendant and backbone in comb copolymers on flow ability of waxy oil with asphaltenes // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 12447–12455. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02904>
3. Chen Z., Wang X., Zhang H., Yang C., Shan H. A study on the interaction of crude oil waxes with polyacrylate pour point depressants by Monte Carlo simulation // *Petrol. Sci. Technol.* 2014. V. 32. P. 2151–2157. <https://doi.org/10.1080/10916466.2013.769571>
4. Yang F., Zhang X. P., Li C. X., Dai S. T., Yao B., Mu Z. H., Sun G. Y. Poly(aminopropyl/methyl)silsesquioxane microspheres improve the flowability of model waxy oils associated with asphaltenes // *Fuel.* 2019. V. 243. P. 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.116>
5. Dey K., Karmakar G., Upadhyay M., Ghosh P. Polyacrylate-magnetite nanocomposite as a potential multifunctional additive for lube oil // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. ID 19151. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76246-4>

6. Yang F., Zhao Y. S., Sjoblom J., Li C. X., Paso K. G. Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: A critical review // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2015. V. 36. P. 213–225.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2014.901917>
7. Ahmed S. M., Khidr T. T., Ismail D. A. Effect of gemini surfactant additives on pour point depressant of crude oil // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2018. V. 39. P. 1160–1164.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1385483>
8. Azeem A., Kumar R., Pal B., Naiya T. K. Use of novel pour point depressant synthesized from vegetable oil for waxy crude oil // *Petrol. Sci. Technol.* 2020. V. 38. P. 185–193.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1697291>
9. Han S., Chun B. C. Preparation of polyurethane nanocomposites via covalent incorporation of functionalized graphene and its shape memory effect // *Compos. Part A. Appl. Sci. Manuf.* 2014. V. 58. P. 65–72.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.11.016>
10. Sun Z. N., Jing G. L., Tu Z. Y. Effect of modified nano-silica/EVA on flow behavior and wax crystallization of model oils with different wax contents // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2018. V. 39. P. 71–76.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1295869>
11. Jing G. L., Sun Z. N., Tu Z. Y., Bian X. D., Liang Y. Influence of different vinyl acetate contents on the properties of the copolymer of ethylene and vinyl acetate/modified nano-SiO₂ composite pour-point depressant // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 5854–5859.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00189>
12. Norrman J., Solberg A., Sjoblom J., Paso K. Nanoparticles for waxy crudes: Effect of polymer coverage and the effect on wax crystallization // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 5108–5114.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00286>
13. Song X., Yin H. Y., Feng Y. J., Zhang S., Wang Y. Effect of SiO₂ nanoparticles on wax crystallization and flow behavior of model crude oil // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. P. 6563–6568.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00836>
14. Yang F., Paso K., Norrman J., Li C. X., Oschmann H., Sjoblom J. Hydrophilic nanoparticles facilitate wax inhibition // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 1368–1374.
<https://doi.org/10.1021/ef502392g>
15. Xue Y., Chen F., Sun B., Lin H., Dai B., Han S. Effect of nanocomposite as pour point depressant on the cold flow properties and crystallization behavior of diesel fuel // *Chin. Chem. Lett.* 2022. V. 33. P. 2677–2680.
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.09.021>
16. Yao B., Li C. X., Yang F., Sjoblom J., Zhang Y., Norrman J., Paso K., Xiao Z. Q. Organically modified nano-clay facilitates pour point depressing activity of polyoctadecylacrylate // *Fuel*. 2016. V. 166. P. 96–105.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.114>
17. Al-Sabagh A. M., Betiha M. A., Osman D. I., Hashim A. I., El-Sukkary M. M., Mahmoud T. A new covalent strategy for functionalized montmorillonite-poly(methyl methacrylate) for improving the flowability of crude oil // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 109460–109472.
<https://doi.org/10.1039/c6ra21319g>
18. Yao B., Li C. X., Yang F., Sun G. Y. Isothermal crystallization properties and improved rheological performance of waxy crude oil using polyoctadecylacrylate — Modified montmorillonite composite as a pour point depressant // *Clay Clay Miner.* 2018. V. 66. P. 233–244.
<https://doi.org/10.1346/Ccmn.2018.064095>
19. Kornmann X., Berglund L. A., Sterte J., Giannelis E. P. Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester // *Polym. Eng. Sci.* 1998. V. 38. P. 1351–1358. <https://doi.org/10.1002/pen.10305>
20. Na L., Guoliang M., Wei W., Yang L. Effect evaluation of ethylene vinyl acetate/nano-montmorillonite pour-point depressant on improving the flow properties of model oil // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2018. V. 555. P. 296–303.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.065>
21. Huang H. R., Wang W., Peng Z. H., Li K., Ding Y. F., Yu W. J., Gan D. Y., Wang C. S., Xue Y. H., Gong J. Synergistic effect of magnetic field and nanocomposite pour point depressant on the yield stress of waxy model oil // *Pet. Sci.* 2020. V. 17. P. 838–848.
<https://doi.org/10.1007/s12182-019-00418-9>
22. Huang H. R., Wang W., Peng Z. H., Ding Y. F., Li K., Li Q. P., Gong J. The influence of nanocomposite pour point depressant on the crystallization of waxy oil. *Fuel*. 2018. V. 221. P. 257–268.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.040>
23. He C. Z., Ding Y. F., Chen J., Wang F., Gao C., Zhang S. M., Yang M. S. Influence of the nano-hybrid pour point depressant on flow properties of waxy crude oil // *Fuel*. 2016. V. 167. P. 40–48.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.031>
24. Huang H. R., Wang W., Peng Z. H., Li K., Gan D. Y., Zhang S. N., Ding Y. F., Wu H. H., Gong J. The effect of cooling processes on the yield stress of waxy model oil with nanocomposite pour point depressant // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2019. V. 175. P. 828–837.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.12.084>
25. Chen C. H., Zhang J. J., Ma C. B., Liang H. Q., Qing M. Y., Xie Y. W., Huang A., Han S. P., Li H. Y. Influence of wax precipitation on the impedance spectroscopy of waxy oils // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 9767–9778.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02543>
26. Xue H. Y., Zhang J. J., Han S. P., Sun M. R., Yan X. H., Li H. Y. Effect of asphaltenes on the structure and surface properties of wax crystals in waxy oils // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 9570–9584.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01825>
27. Li H. Y., Chen C. H., Huang Q., Ding Y. F., Zhuang Y., Xie Y. W., Xu M. M., Han S. P., Zhang J. J. Effect of pour point depressants on the impedance spectroscopy of waxy crude oil // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 433–443.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03378>

28. Wang C. S., Zhang M., Wang W., Ma Q. L., Zhang S. N., Huang H. R., Peng Z. H., Yao H. Y., Li Q. P., Ding Y. F., Gong J. Experimental study of the effects of a nanocomposite pour point depressant on wax deposition // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. P. 12239–12246. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02001>
29. Ferreira C. I., Dal Castel C., Oviedo M. A. S., Mauler R. S. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites // *Thermochim. Acta*. 2013. V. 553. P. 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.025>
30. Kim H., Miura Y., Macosko C. W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 3441–3450. <https://doi.org/10.1021/cm100477v>
31. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene // *Nature Mater.* 2007. V. 6. P. 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
32. Ding J. H., Rahman O. U., Peng W. J., Dou H. M., Yu H. B. A novel hydroxyl epoxy phosphate monomer enhancing the anticorrosive performance of waterborne graphene/epoxy coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 427. P. 981–991. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.224>
33. Bian J., Lin H. L., He F. X., Wei X. W., Chang I. T., Sancaktar E. Fabrication of microwave exfoliated graphite oxide reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites: Effects of filler on morphology, mechanical, thermal and conductive properties // *Compos. Part A. Appl. Sci. Manuf.* 2013. V. 47. P. 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.12.009>
34. Goncalves G., Marques P. A. A. P., Barros-Timmons A., Bdkin I., Singh M. K., Emami N., Gracio J. Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 9927–9934. <https://doi.org/10.1039/c0jm01674h>
35. Veca L. M., Lu F., Meziari M. J., Cao L., Zhang P., Qi G., Qu L., Shrestha M., Sun Y. P. Polymer functionalization and solubilization of carbon nanosheets // *Chem. Commun.* 2009. P. 2565–2567. <https://doi.org/10.1039/b900590k>
36. Al-Sabagh A. M., Betiha M. A., Osman D. I., Hashim A. I., El-Sukkary M. M., Mahmoud T. Preparation and evaluation of poly(methylmethacrylate)-graphene oxide nanohybrid polymers as pour point depressants and flow improvers for waxy crude oil // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 7610–7621. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01105>
37. Jaberi I., Khosravi A., Rasouli S. Graphene oxide-PEG: An effective anti-wax precipitation nano-agent in crude oil transportation // *Upstream Oil and Gas Technology*. 2020. V. 5. ID 100017. <https://doi.org/10.1016/j.upstre.2020.100017>
38. Mahmoud T., Betiha M. A. Poly(octadecyl acrylate-co-vinyl neodecanoate)/oleic acid-modified nano-graphene oxide as a pour point depressant and an enhancer of waxy oil transportation // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 6101–6112. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00034>
39. Wang S. A new method of acquiring a permanent full-scale oil flow pattern in hypersonic pulse tunnel // *J. Vis.* 1999. V. 1. P. 373–378. <https://doi.org/10.1007/BF03181427>
40. Sharma R., Mahto V., Vuthaluru H. Synthesis of PMMA/modified graphene oxide nanocomposite pour point depressant and its effect on the flow properties of Indian waxy crude oil // *Fuel*. 2019. V. 235. P. 1245–1259. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.125>
41. Sharma R., Deka B., Mahto V., Vuthaluru H., Li C. Z. Investigation into the flow assurance of waxy crude oil by application of graphene-based novel nanocomposite pour point depressants // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 12330–12345. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03124>
42. Liu Y., Sun Z. N., Jing G. L., Liu S., Yang Y. H., Xu J. Q. Synthesis of chemical grafting pour point depressant EVAL-GO and its effect on the rheological properties of Daqing crude oil // *Fuel Process. Technol.* 2021. V. 223. ID 107000. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107000>
43. Zhao Z. C., Yan S., Lian J., Chang W., Xue Y., He Z. Y., Bi D. S., Han S. A new kind of nanohybrid poly(tetradecyl methylacrylate)-graphene oxide as pour point depressant to evaluate the cold flow properties and exhaust gas emissions of diesel fuels // *Fuel*. 2018. V. 216. P. 818–825. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.087>
44. Yu H. L., Sun Z. N., Jing G. L., Zhen Z. W., Liu Y., Guo K. Effect of a magnetic nanocomposite pour point depressant on the structural properties of Daqing waxy crude oil // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 6069–6075. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00689>
45. Huang H. R., Wang W., Peng Z. H., Yang F., Zhang X. F., Ding Y. F., Li K., Wang C. S., Gan D. Y., Gong J. Magnetic organic-inorganic nanohybrid for efficient modification of paraffin hydrocarbon crystallization in model oil // *Langmuir*. 2020. V. 36. P. 591–599. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03278>