

ОЦЕНКА И ПОЛУЧЕНИЕ СОСТАВА РЕАГЕНТА ДЛЯ ДЕЭМУЛЬСАЦИИ
ПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИИВАХНЕНКО А.П.^{1,2}, НАДИРОВ К.С.³, ЖАНТАСОВ М.К.³,
БИМБЕТОВА Г.Ж.³, НАДИРОВ Р.К.⁴, КУСЫНБЕК С.К.¹¹Казахстанско-Британский технический университет²IPES, Великобритания³Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова⁴Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

Аннотация: В статье приведены результаты исследования по получению нового состава реагента для удаления эмульсионной воды парафинистых нефтей, со свойствами ингибирования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), снижения вязкости водонефтяной эмульсии. Предлагается смещение некоторых поверхностно-активных веществ, которые имеют различное строение, при этом на основе определенного набора исходных составляющих подбирается соответствующий состав реагентов с деэмульгирующими свойствами. В состав поверхностно-активного вещества вводится несколько индивидуальных соединений в смеси, проявляющих синергетический эффект. Предлагаемые композиции обладают комплексом свойств, являющихся результатом их совместного действия. В результате проведенных исследований технический результат достигнут путем применения состава реагента, включающего неионогенный деэмульгатор, в качестве которого использовали оксиэтилированные жирные кислоты, хлопковый гудрон, Сульфанол, Синтанол АЛМ-10 и растворитель при определенных соотношениях. Лабораторные испытания новой композиции, выполненные на нефтях месторождения Ащысай и модельных эмульсиях, показали, что композиция относится к реагентам для разрушения водонефтяных эмульсий.

Ключевые слова: нефть, деэмульгатор, оксиэтилированные жирные кислоты, деэмульсация, синергетический эффект, асфальтеты, парафины, соапсток, гудрон, сульфанол, синтанол

ESTIMATION AND GENERATION OF THE REAGENT COMPOSITION FOR
DEMULSIFICATION OF PARAFFIN OIL

Abstract: The purpose of this research was to create an effective composition of a reagent for dehydration and desalination of paraffinic oils, with the properties of inhibiting asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD), and reducing the complex viscosity of an oil-water emulsion. We proposed displacement of surfactants of various structures together with a certain set of initial components, and the selection of reagent compositions with different properties. In the composition of the surfactant, several individual compounds are introduced in a mixture providing a synergistic effect. The proposed compositions have a set of properties resulting from their combined interaction.

As a result of this study the technical result was achieved by using a reagent composition including a nonionic demulsifier, which was oxyethylated fatty acids, sulfanol, syntanol ALM-10 and a solvent at certain ratios. Laboratory tests of the new composition, carried out for crude oils from the Aschysai field and model emulsions, showed that the composition belongs to reagents for the destruction of water-in-oil emulsions.

Key words: oil, demulsifier, oxyethylated fatty acids, demulsification, synergistic effect, asphalt, paraffins, soap stock, tar, sulfanol, syntanol

ПАРАФИНДІ МҰНАЙДЫ ДЕЭМУЛЬСАЦИЯЛАУҒА АРНАЛҒАН РЕАГЕНТ ҚҰРАМЫН АЛУ ЖӘНЕ БАҒАЛАУ

Аңдатпа: Жүргізілген зерттеулердің мақсаты парафинді мұнайларды сусыздандыру және тұзсыздандыру үшін асфальтты-шайырлы парафинді шөгінділердің (АШПШ) түзілуін баяулатушы, сумұнайлы эмульсияның кешенді тұтқырлығын төмендетуші қасиеттері бар реагенттің тиімді құрамын құрастыру болып табылады. Бастапқы компоненттердің белгілі бір жиынтығы болған кезде әртүрлі құрылымдағы беттік-активті заттардың (БАЗ) ығысуы, әркелкі қасиеттері бар реагенттердің құрамын таңдау ұсынылады. Беттік – активті заттың құрамына қоспада синергетикалық әсер көрсететін бірнеше жеке қосылыстар енгізіледі. Ұсынылған композициялар олардың бірлескен әрекетінің нәтижесі болып саналатын бірқатар қасиеттерге ие. Жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде құрамында оксиэтилденген май қышқылдары, мақта гудроны, Сульфанол, Синтанол АЛМ-10 және белгілі бір қатынаста еріткіш пайдаланған ионогенді емес деэмульгатордан тұратын реагент құрамын қолдану арқылы техникалық нәтижеге қол жеткізілді. Ащысай кен орнының мұнайларында және модельдік эмульсияларда орындалған жаңа композицияның зертханалық сынақтары композиция сумұнайлы эмульсияларды бұзуға арналған реагенттерге жататынын байқатты.

Түйінді сөздер: мұнай, деэмульгатор, оксиэтилденген май қышқылдары, деэмульсация, синергетикалық әсер, асфальтендер, парафиндер, соапсток, гудрон, сульфанол, синтанол

Введение

В настоящее время на ряде месторождений Казахстана, таких как Кумколь Ащысай, Акшабулак и другие, обводненность добываемой нефти достигает до 90%. Содержащиеся в нефти стойкие водонефтяные эмульсии, стабилизированные природными асфальтенами и смолами осложняют ее переработку, в связи с этим задача обезвоживания этой нефти является актуальной. Из-за высокой устойчивости таких эмульсий их разрушения удается достичь только с помощью деэмульгаторов и температурной обработкой [1].

Сложность деэмульгирования добываемой жидкости становится все более заметной с увеличением добычи тяжелой нефти, поэтому исследование специальных деэмульгаторов для тяжелой нефти очень важно. На сегодня в нефтепромысловых условиях используется довольно широкий ассортимент реагентов – деэмульгаторов и в реальных условиях их использование на практике не всегда даёт ожидаемые результаты. Кроме того, эти реагенты отличаются высокой стоимостью и их применение при промышленной подготовке нефти, несомненно, сказывается на себестоимости скважинной продукции [2].

Было исследовано существование связи между эффективностью деэмульсификации и свойствами деэмульгатора, включая значение относительного количества растворимости (RSN) и молекулярного веса. Тем не менее, есть много работ, исследующих связь между свойством сырой нефти и молекулярной структурой деэмульгаторов [3].

Авторами работы [4] было исследовано влияние структуры деэмульгатора на эффективность обессоливания сырых масел. Показано, что число атомов углерода в карбоксиле алкила в фенольном ядре алкилфенольной формальдегидной смоле оказывает влияние на разрушение бронирующей оболочки эмульсии на границе «вода-масло».

Для повышения эффективности используют быстрые деэмульгаторы, называемые нанодеэмульгаторы. Были проведены обширные исследования по получению и использованию нанодеэмульгаторов, которые проявляют деэмульгирующие свойства сырой нефти. Наноэмульгатор получается путем модификации деэмульгаторов на поверхностях наноразмерных неорганических твердых частиц для улучшения его скорости диффузии и проникновения в структуру

эмульсии, таким образом, увеличивая скорость деэмульгирования.

В нынешних условиях одним из направлений при синтезе новых деэмульгаторов является использование поверхностно-активных соединений различного назначения. Это позволяет при эффективном подборе исходных компонентов добиться получения составов с желаемыми свойствами и расширить функциональное действие реагентов [5-8].

Для получения эффективных реагентов с относительно невысокой себестоимостью перспективным является использование вторичных ресурсов и отходов производств химической и пищевой промышленности. На сегодняшний день на территории Туркестанской области работает сеть мини-заводов по производству и переработке растительных масел, в частности, хлопчатника и сафлора. Основными побочными продуктами переработки являются так называемые soapstocks и гудроны, которые накапливаются при вакуумной дистилляции жирных кислот. В наших исследованиях использованы гудрон дистилляции жирных кислот, а также жирных кислот, полученных вакуумной дистилляцией, которые ранее использовались для получения композиционных деэмульгаторов [9-10].

В исследованиях, проведенных ранее, исходные жирные кислоты для синтеза нами получались путем омыления гудрона, который является кубовым остатком дистилляции жирных кислот хлопкового масла. Далее после проведения процесса омыления и доведения значения pH среды до 4-5 жирные кислоты получались экстракционным бензином. Однако практика показала, что приведенный метод для получения жирных кислот для получения их оксипропилированных производных является довольно трудоемким и затратным. Данный метод практически мало обеспечивает селективного выхода требуемых смесей кислот. В этих условиях более целесообразным является брать в качестве источника получения исходных веществ кубовые остатки с дополнительной щелочной обработкой, которые были использованы нами в данной работе [11].

Основной целью проведенных в данной работе исследований было получение с эффективного состава деэмульгирующего реагента для удаления эмульсионной воды из сырой парафинистой нефти. Предполагалось, что реагент будет обладать свойствами ингибирования асфальтосмолопарафиновых отложений, улучшения реологических свойств скважинной продукции в процессах подготовки нефти.

Материалы и методы

Объектами исследования являлись композиции разного состава, созданные на основе оксипропилированных жирных кислот (ОЭЖК), полученные из гудрона вакуумной дистилляции жирных кислот хлопкового soapstocka.

Использованный в работе для получения композиции хлопковый гудрон (далее гудрон) является однородной довольно вязкой массой, цвет которой меняется от темно-коричневого до черного цвета, в зависимости от условий дистилляции. В среднем в гудроне содержится от 50 до 62% свободных жирных кислот и их производных, которые являются балластными веществами и ухудшают качество масла. Остальная часть органических веществ, содержащихся в гудроне – это продукты конденсации и полимеризации госсипола и его превращений, которые также нами отделялись при щелочной обработке и извлечением в нейтральной среде [11].

Состав вакуумного дистиллята, установленный методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) следующий,%. Ненасыщенные кислоты: линолевая – 31,1, линоленовая – 25,2, олеиновая – 19,3. Насыщенные кислоты: пальмитиновая 18,0, стеариновая – 2,1, миристиновая – 1,4, арахидиновая – 0,5. Именно этот состав был использован для получения ОЭЖК. Оксипропилированные производные жирных кислот получали действием этиленоксида или пропиленоксида в реакторе высокого давления **РВД-2-150** по ранее разработанной технологии [11].

Сульфанол и Синтанол АЛМ-10 для исследований готовили соответственно по

методикам ТУ 2481-004-48482528-99 и ТУ-2483-003-71150986-2006.

В качестве растворителя использовали Нефрас Ар 120/200 по ТУ 38.101809-90.

Для сравнительной оценки в качестве прототипа при создании нового реагента широкого спектра действия был выбран деэмульгатор, полученный ранее [7].

Композиционный состав готовили смешиванием компонентов в следующей последовательности: в мерную колбу емкостью 250 мл заливали растворитель в количестве 10-30 мл, добавляли сначала оксиэтилированные жирные кислоты, перемешивали, затем вво-

дили сульфанол в количестве 10-15 г, синтанол АЛМ-10 в количестве 5-10 г, гудрон 10-15 мг, после чего доводили объем смеси до 1000 мл растворителем «Нефрас Ар 120/200». Полученные составы представляют собой однородные жидкости желтого цвета с плотностью 0,920-0,940 г/см³, вязкостью не выше 80 мм²/с, температура застывания не выше –50°С со специфическим запахом.

Лабораторные испытания композиций выполнялись на нефти месторождения Ащысай и модельных эмульсиях на их основе по следующей методике. Поступающая водонефтяная эмульсия отбиралась с пробоотборника непо-

Таблица 1 – Данные по составам композиционных деэмульгаторов, полученные на основе ОЭЖК

Номер примера	Соотношение компонентов, мас.%			
	Оксиэтилированные жирные кислоты	Сульфанол	Синтанол АЛМ-10	Гудрон
растворитель Нефрас Ар 120/200				
1	40	10	5	15
2	50	15	10	12
3	45	12	8	10
4	20	12	8	10
5	0	12	8	10
6	65	12	8	10
7	45	0	8	10
8	45	5	0	10
9	45	20	15	10
10	45	12	8	5
11	45	12	8	0
12	45	12	8	30
растворитель толуол по ГОСТ 5789-78				
13	45	12	8	12
растворитель этилбензольная фракция (ЭБФ) по ТУ 38.30225-81				
14	45	12	8	12
растворитель бутилбензольная фракция (ББФ) по ТУ 38.10297-76				
15	45	12	8	12
растворитель метиловый спирт по ГОСТ 2222-78				
16	45	12	8	12
растворитель изопропанол по ГОСТ 9805-84				
17	45	12	8	12

средственно с установки комплексной подготовки нефти, при этом дозатор был установлен на общем коллекторе до штуцера подачи реагента. В готовые образцы водонефтяной эмульсии добавляли испытываемые реагенты – деэмульгаторы с определенными расходами на испытываемую нефть. После этого пробы водонефтяной эмульсии встряхивали на качалке при скорости 150 раз в минуту в течение 2 минут. Далее готовые образцы эмульсий оставляли на гравитационное отстаивание в течение 1,5 часа при температуре 40-50°C. Количество отстоявшейся в пробирках воды через определенные промежутки времени измеряли. По истечении времени отстоя выделившуюся воду удаляли специальным шприцем, а нефть вместе с промежуточным слоем центрифугировали в течение 5-6 минут при частоте вращения ротора 2000 мин⁻¹. Для отделения отстоявшейся в пробирках в промежуточном слое воды использовали центрифугу ОПн-12 с ротором РУ-180. Таким образом устанавливалось, что, чем больше остаточной воды в нефти остается в виде неразрушенной эмульсии, тем ниже эффективность действия деэмульгатора. Это делалось для уменьшения образования и накопления эмульсионной воды в промежуточном слое в отстойной емкости.

Результаты и их обсуждение

Агрегативную устойчивость водонефтяной эмульсии определяли также центрифуги-

рованием в контрольной пробе (без реагента) до и после отстоя.

В результате проведенных экспериментов был подобран состав для обезвоживания и обессоливания нефти: оксиэтилированные жирные кислоты – 40-50%; хлопковый гудрон – 10-15%; поверхностно-активное вещество с моющим эффектом – сульфанола – 10-15%; поверхностно-активное вещество со смачивающим эффектом – синтанола АЛМ-105-12%; растворитель (Нефрас АР 120/200) – остальное.

Проведенные исследования реагента деэмульгирующего действия в процессах промышленного обезвоживания смеси нефти с разными эмульсиями системы «вода в нефти», а также парафинистой нефти, показали, что полученный реагент является эффективным.

В таблице 1 приведены некоторые составы композиционных деэмульгаторов, которые обозначены как примеры 1-17. Результаты испытаний эффективности предлагаемых составов и прототипа представлены в таблицах 2-4.

Из данных таблицы 2 следует, что деэмульгирующая эффективность реагентов при дозировке 35 г/т высокая и не уменьшилась при усложнении состава, причем в данном случае уменьшение содержания Сульфанола, Синтанола АЛМ-10 и гудрона (и даже их отсутствие: примеры 7, 8 и 11), не вызывает снижения эффективности состава, что связано с тем, что по эффективности обезвожи-

Таблица 2 – Данные, полученные по деэмульгирующей эффективности композиций при дозировке 35 г/т в зависимости от их состава

Номер примера по табл. 1	Остаточное содержание воды в нефти, % мас.	Остаточное содержание солей в нефти, мг/л	Скорость деэмульсации до остаточного содержания воды 2%, мин
прототип	0,5	40	98
1	0,5	40	30
2	0,5	40	28
3	0,5	40	31
4	4,0	120	109
5	6,0	180	90
7	0,5	41	36
8	0,5	42	45
11	0,5	44	34

вания деэмульгатор прототипа, содержащий ОЭЖК является эффективным составом для деэмульгирования парафинистых нефтей. При снижении содержания ОЭЖК деэмульгирующая эффективность снижается (примеры 4 и 5), при их отсутствии реагент проявляет свойства слабого деэмульгатора за счет наличия в составе других, менее эффективных ПАВ – Сульфанола и Синтанола АЛМ-10. Скорость деэмульсации при оптимальном

составе композиции по сравнению с прототипом повышается более чем в 3 раза.

Иначе проявляется влияние изменения соотношения компонентов на реологические свойства эмульсий (таблица 3) и на эффект ингибирования АСПО (таблица 4). Комплексная вязкость при введении в состав деэмульгатора гудрона снижается в 2,5-4 раза, но только до содержания 15 масс.%. При повышении содержания гудрона выше 18 масс.% комплексная вязкость водонефтяной

Таблица 3 – Эффективность снижения комплексной вязкости водонефтяной эмульсии

Номер примера по табл. 1	Комплексная (вязкая и упругая) вязкость, МПа·с при температуре, °С		
	5	15	25
Исходная модельная эмульсия	20100	9200	4500
Прототип	20000	9300	4600
1	8000	4500	1800
2	7000	3500	1200
3	5000	2000	1000
11	19000	9000	4200
12	14000	8100	3500
5	20200	9400	4700
7	18900	8800	4400
8	19500	9100	4500

Таблица 4 – Эффективность ингибирования АСПО

Номер примера по табл. 1	Массовая доля остаточной воды в нефти	Эффективность ингибирования АСПО			Содержание нефти в сточной воде, мг/мл
		дисперсность, мм	замазывание, %	налипание, %	
Исходная модельная эмульсия	-	> 5	около 50	около 40	-
Прототип	Эффект ингибирования АСПО отсутствует				
1	0,5	3	2	7	27
2	0,5	2	1	6	25
3	0,5	1	0	4	22
5	0,5	> 5	20	15	27
7	0,5	> 5	21	17	29
8	0,5	> 5	40	35	60
11	0,5	> 5	36	30	63
5	0,5	> 5	38	34	69

Таблица 5 – Изменение краевого угла смачивания углеводородных компонентов нефти некоторыми ПАВ

Углеводородные компоненты нефти	Время, с	Изменение краевого угла смачивания (в град) во времени для ПАВ:			
		ОКЖК	Гудрон	Сульфанола	Синтанола
Парафин	10	40	58	37	24
	20	40	58	35	23
	30	39	57	32	22
	40	37	57	29	21
	60	36	56	27	20
Смолы	10	38	50	40	28
	20	37	50	38	28
	30	36	49	36	28
	40	34	48	34	27
	60	32	47	32	26
Асфальтены	10	42	56	44	40
	20	41	56	42	40
	30	40	55	41	38
	40	38	54	40	36
	60	36	53	39	34

эмульсии вновь повышается (пример 12). В случае отсутствия гудрона в составе деэмульгатора (пример 11) или отсутствия других компонентов (примеры 7 и 8), снижения комплексной вязкости водонефтяной эмульсии практически не происходит, что подтверждает функциональное назначение гудрона в составе композиции (регулирование реологических свойств) и возникновение синергетического эффекта относительно реологических свойств модельных эмульсий за счет оптимального соотношения всех компонентов.

Эффективность ингибирования АСП (таблица 4) увеличивается по мере повышения содержания Синтанола и Сульфанола, а при их отсутствии (примеры 7 и 8) эффективность снижается. Если в составе композиции отсутствует гудрон (пример 11) или оксизтилированные жирные кислоты (пример 5), то эффект ингибирования АСПО также практически отсутствует, что подтверждает возникновение синергетического эффекта относительно ингибирования АСПО за счет оптимального соотношения всех компонентов. Содержание нефти в сточной воде в оптимальных условиях не превышает 22-27 мг/мл.

В таблице 5 приведены сведения об эффективности изменения краевого угла смачивания используемых углеводородных компонентов, которые были выделены из неф-

ти месторождения Ащысай 1-2%-ными водно-спиртовыми растворами при исследовании парафинов, смол и асфальтенов.

Наименьший краевой угол смачивания наблюдается при использовании синтанола, что обуславливает широкое применение этого средства в качестве эмульгаторов, диспергаторов, добавок к моющим и очищающим композициям и делает его перспективным компонентом для разработки новых составов композиционных деэмульгаторов. На основании полученных данных установлено, что не все соединения обладают смачивающими свойствами. Например, нами установлено, что гудрон не обладает выраженными смачивающими свойствами, однако в составе деэмульгатора он играет важную роль в качестве синергетического компонента.

Для эффективного конструирования состава деэмульгатора также необходимы сведения о моющем действии отдельных компонентов композиции. В таблице 6 приведены сведения о моющем действии отдельных компонентов композиционных деэмульгаторов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что используемый нами гудрон смывает около половины адсорбированного углеводородного слоя с поверхности твердых частиц. Следовательно, сделан вывод о том, что при проведении разрушения водонефтяной

Таблица 6 – Относительное моющее действие различных ПАВ

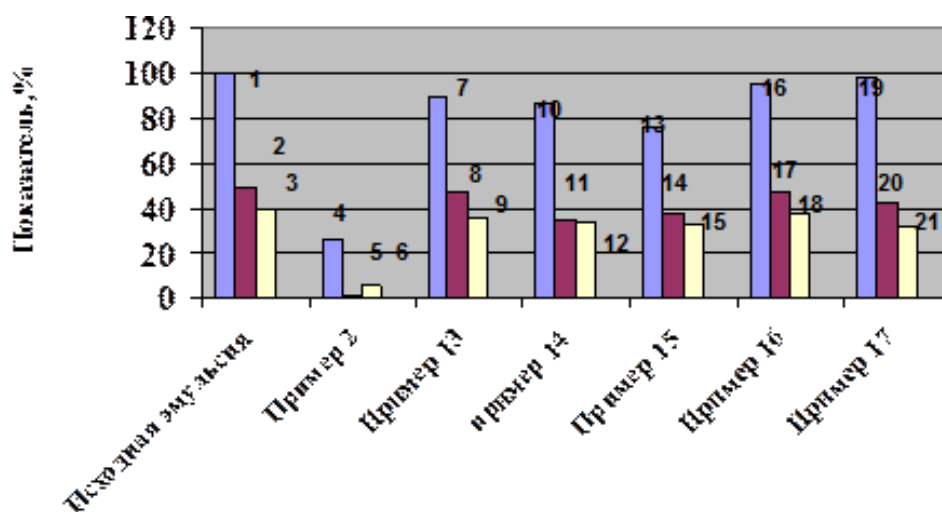
Концентрация ПАВ, мг/л	Относительная моющая способность, %			
	ОКЖК	гудрон	Синтанол	Сульфанол
100	30	10	33	35
200	32	12	44	44
400	34	14	50	59
600	48	12	54	75
800	52	13	56	80
1000	56	10	58	84

эмульсии с использованием только гудрона дистилляции твердые частицы лишь частично будут переходить с границы раздела в водную фазу. Это происходит по причине весьма невысокой их моющей способности. Предполагается, что это в свою очередь, как правило, способствует образованию стойких промежуточных слоев, насыщенных механическими частицами на стадии деэмульсации скважинной водонефтяной эмульсии. На основании полученных данных выявлено, что в исследуемых условиях сульфанол проявляет выраженные моющие свойства. Кроме того в ходе проведенных экспериментальных исследований было установлено, что проявляющийся синергетический эффект деэмульгирующего действия разработанного состава, то есть когда компоненты в полученном составе являются более активными, чем в отдельности, при обработке водонефтяных эмульсий в определенном диапазоне соотно-

шений некоторых компонентов, обусловлен экстремальным изменением поверхностного натяжения и смачивающего действия в области образования мицелл в системе.

Данные рисунка 1 свидетельствуют о большой роли природы растворителя при ингибировании АСПО и улучшение реологических свойств сырой нефти. Заявляемые показатели из числа исследованных растворителей обеспечивают только использование растворителя Нефрас Ар 120/200. Во всех остальных случаях две новые функции, а именно: эффект ингибирования АСПО и улучшение реологических свойств не высок или практически отсутствует.

Оптимальная дозировка деэмульгатора составляет 30-35 г/т, при уменьшении дозировки снижаются все показатели эффективности препарата, при её повышении вновь начинает возрастать комплексная вязкость.



Номера столбцов: 1,4,7,10,13,16,19 – комплексная вязкость модельной эмульсии (в % от исходной),
2,5,8,11,14,17,20 – замазывание, 3,6,9,12,15,18,21 – налипание

Рис. 1 – Влияние природы растворителя на комплексную вязкость модельной эмульсии и ингибирование АСПО

Выводы

Таким образом показано, что полученный нами состав является эффективным деэмульгатором, обладающим свойствами разрушения водонефтяных эмульсии при дозировке 30-40 г/т скважинной продукции.

Полученный реагент в значительной степени ингибирует процесс образования асфальтосмолопарафиновых веществ из нефти и тем самым снижает вязкость нефти при сборе и подготовке нефти в промысловых условиях.

Данные исследования выполнены при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант №AP08857586).

ЛИТЕРАТУРА

1. Gulnaz Zh. Moldabaeva, Saltanat E. Baibotaeva, Kazim S. Nadirov, Yury V. Zeygman, Aynur S. Sadyrbaeva. Reagent preparation for oil treatment and its use in the process of dehydration // *Jr. of Industrial Pollution Control* 33(1)(2017). – P.1075-1084.
2. Бойко Г.И., Любченко Н.П., Маймаков Т.П., Шайхутдинов Е.М., Оразбекулы Е., Сабдалиева М.К., Игнатович А.В. (2010) Химические реагенты для подготовки нефтей к транспорту. Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса: доклады восьмых международных научных Надировских чтений. – Алматы. – 2010 г. – С. 150-155.
3. Wu Tong, Wang Xingwang, Zhang Yunan et al. Study on the Dehydration Process of Aging Oil by Demulsifier Modified With Nanometer-Silicion[J] // *Contemporary Chemical Industry* 42(11). 213. – P.1488-1490.
4. Sun Zhenggui. Application of Polyether Demulsifier TA1031 Modified by Nano-Al₂O₃[J] // *Journal of Petrochemical Universities* 21(3).2008. – P. 9-12.
5. Семихина Л.П., Перекупка А.Г., Плотникова Д.В., Журавский Д.В. Повышение эффективности деэмульгаторов путем получения их наномодификаций // *Вестник Тюменского государственного университета*. – № 6. – 2009. – С.88-93.
6. Башкирцева Н.Ю. Композиционные деэмульгаторы для подготовки нефти: автореферат... канд. техн. наук. – Казань, 1996.
7. Надиров К.С. и др. (2017) Композиционный деэмульгатор. Патент РК № 32196 от 01.06.2017, бюллетень №12.
8. Надиров Л.С., Капустин В.М., Приходько Н.А., Сатаев М.И. Отарбаев Н.Ш. и др. Состав для глубокого обезвоживания и обессоливания нефти. Патент на изобретение №3290. Опубликовано 14.11.2018.
9. Надиров К.С., Жантасов М.К., Бимбетова Г.Ж., Орынбасаров А.К., Ерменов С.М., Шегенова Г.К., Калменов М.У., Зият А.Ж. Выбор метода экстракции свободных жирных кислот из смеси компонентов госсиполовой смолы // *Materialy XI mezinarodni vedecko-konference «Aktualni vymozenosti vedy – 2015»*.-Dil 6. Lekarstvi. Biologicke vedy. Chemie a chemicka technijlgie. Ekologie. Zemedelstvi.: Praga. Publishing House «Education and Scitnce». – С.51-56.
10. Надиров К.С., Жантасов М.К., Бимбетова Г.Ж., Ерменов С.М., Жусупалиев М.А., Отарбаев Н.Ш. Оксиэтилирование жирных кислот гудронов хлопкового масла для получения ПАВ деэмульгирующего действия. Материали за X Международна научна практична конференция «Найновите научни постижения-2014», Т. 33. Технологии. – София.: «БялГРАД-БГ» ООД, 2014. – С. 69-74.
11. Надиров К.С., Жантасов М.К., Бимбетова Г.Ж., Орынбасаров А.К. Разработка аппаратно-технологического оформления процесса оксиэтилирования жирных кислот госсиполовой смолы. Национальная ассоциация ученых. Ежемесячный журнал, №3(8). – Екатеринбург. – 2015. – С.160-163.