
АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Научная статья

УДК 547-32

DOI: 10.7868/S3034530825040133

Термическое поведение высокомолекулярных нафтенowych кислот

А.Е. Сидорин✉, Н.В. Полякова✉, С.В. Суховерхов, П.А. Задорожный,
В.А. Машченко

Андрей Евгеньевич Сидорин

кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

sidorin.ae@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4842-5764>

Наталья Владимировна Полякова

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

polyakova@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6596-9205>

Святослав Валерьевич Суховерхов

кандидат химических наук, заведующий лабораторией

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

svs28@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0009-0003-1485-1682>

Павел Анатольевич Задорожный

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

zadorozhny@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1073-4548>

Вадим Анатольевич Машченко

научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

mba1111@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7826-5362>

Аннотация. Методами термогравиметрии, пиролизической хроматомасс-спектрометрии (Пи-ГХ/МС), жидкостной масс-спектрометрии и ИК спектроскопии исследовано термическое поведение высокомолекулярных нафтенowych кислот (ВНК). Показано, что при нагревании до температуры 150°C отмечается незначительное разрушение ВНК. Декарбоксилирования ВНК не происходит, кислота термически устойчива, образование жесткой пленочной структуры связано с поликонденсацией молекул ВНК через образование ангидридов. Термическая дегградация ВНК начинается при температурах выше 150°C и связана с разрушением углеродного скелета. Основные компоненты термической деструкции – это производные

циклопентана, структура которого присутствует в ВНК, различные кислородсодержащие соединения и углеводороды с молекулярной массой более 280 а.е.м.

Ключевые слова: высокомолекулярные нафтенновые кислоты, нефтяные отложения, термическая устойчивость, термогравиметрия, пиролитическая хроматомасс-спектрометрия, ИК спектроскопия

Для цитирования: Сидорин А.Е., Полякова Н.В., Суховерхов С.В., Задорожный П.А., Машченко В.А. Термическое поведение высокомолекулярных нафтенновых кислот // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 160–169. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040133>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН FWFN-2025-0002 с использованием оборудования ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» ИХ ДВО РАН.

Original article

Thermal behavior of high-molecular-weight naphthenic acids

A.E. Sidorin, N.V. Polyakova, S.V. Sukhoverkhov, P.A. Zadorozhny,
V.A. Mashchenko

Andrey E. Sidorin

Candidate of Sciences in Physics and Mathematics, Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
sidorin.ae@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4842-5764>

Natalia V. Polyakova

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
polyakova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6596-9205>

Svyatoslav V. Sukhoverkhov

Candidate of Sciences in Chemistry, Head of the Laboratory
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
svs28@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0009-0003-1485-1682>

Pavel A. Zadorozhny

Candidate of Sciences in Biology, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
zadorozhny@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1073-4548>

Vadim A. Mashchenko

Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
mba1111@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7826-5362>

Abstract. Thermal behavior of high-molecular-weight naphthenic acids (ARN) has been studied by thermogravimetry, pyrolytic chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS), liquid mass

spectrometry and infrared spectroscopy. It is shown that slight degradation of ARN occurs upon heating up to 150°C. There is no decarboxylation of ARN, the acid is thermally stable, and the formation of a rigid film structure is associated with polycondensation of ARN molecules through the formation of anhydrides. Thermal degradation of ARN begins at temperatures above 150°C and is associated with the destruction of the carbon core. The main components of thermal degradation are derivatives of cyclopentane, the structure of which is present in ARN, various oxygen-containing compounds and hydrocarbons with a molecular weight greater than 280 a.u.m.

Keywords: high-molecular-weight naphthenic acids (ARN-acids), oil deposits, thermal stability, thermogravimetry, pyrolytic chromatography-mass spectrometry, IR spectroscopy

For citation: Sidorin A.E., Polyakova N.V., Sukhoverkhov S.V., Zadorozhny P.A., Mashchenko V.A. Thermal behavior of high-molecular-weight naphthenic acids. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):160-169. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040133>

Funding. The article was performed within the framework of the state task FWFN-2025-0002 of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences using facilities of the Far East Center of Structural Studies (Institute of Chemistry, FEB RAS).

Введение

Высокомолекулярные нафтеновые кислоты (ВНК) представляют собой четырехосновные карбоновые кислоты, чаще всего имеющие 80 атомов углерода [1, 2] (рис. 1). Несмотря на то что их содержание в нефти редко превышает 20 ppm [3], они повсеместно встречаются в отложениях в нефтепромысловом оборудовании в виде нафтенатов, чаще всего щелочных и щелочноземельных металлов [4, 5]. Образование таких отложений является серьезной проблемой при эксплуатации оборудования подготовки товарной нефти, что вызывает интерес к данному классу соединений с точки зрения как ингибирования их образования, так и удаления.

В лабораторной практике с целью выделения нафтеновых кислот отложения промывают толуолом для удаления нефтяных углеводородов, а затем проводится кислотная обработка [6]. После обработки кислотой осадок промывают водой для удаления водорастворимых солей (хлоридов, карбонатов, нитратов, сульфатов) и высушивают при температуре до 105°C. В ходе предварительных экспериментов в этих условиях в образцах, содержащих значительное количество ВНК, наблюдали резкое увеличение объема (вспенивание) и изменение цвета (почернение). После охлаждения полученная пена застывала и становилась жесткой. Исследования показали, что это характерно для образцов отложений, содержащих значительные количества ВНК (5–25%) [7]. Было сделано предположение, что подобное поведение отложений связано с выделением CO₂ при термическом разложении ВНК. Известно, что характерной реакцией многоосновных карбоновых кислот является декарбоксилирование [8], также встречается информация о каталитическом декарбоксилировании нафтеновых кислот [9]. При обслуживании нефтепромыслового оборудования часто используются кислотосодержащие реагенты [10], и при повышенных температурах могут образовываться подобные вспененные и застывшие отложения. Таким образом, понимание термического поведения ВНК важно для поддержания бесперебойной работы оборудования для подготовки нефти.

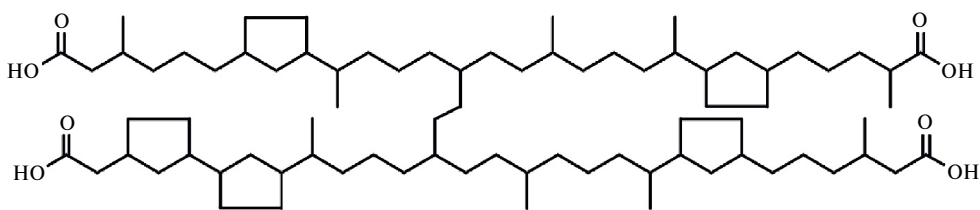


Рис. 1. Пример структурной формулы ВНК [3]

Целью данной работы было исследование термического поведения ВНК методами термогравиметрии, пиролитической хроматомасс-спектрометрии, жидкостной масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Материалы и методы

Нафтеновые кислоты были выделены¹ из образцов отложений из различных узлов нефтепромыслового оборудования (преимущественно коалесцера) системы подготовки товарной нефти на нефтедобывающей платформе на шельфе о-ва Сахалин. Полученный образец кислоты высушивали при комнатной температуре и при 60–65°C под вакуумом до постоянной массы, затем исследовали методами термогравиметрии, ИК-спектроскопии, пиролитической хроматомасс-спектрометрии и масс-спектрометрии. Из образца, высушенного при 60°C, отбирали навески по 50 мг, которые нагревали в сушильном шкафу в интервале 60–340°C с шагом 40°C. Каждую навеску нагревали при заданной температуре в течение 15 мин, затем образец охлаждали и исследовали методами масс-спектрометрии и ИК спектроскопии.

Термогравиметрический анализ проводили на термогравиметре TG-209-F1 (NETZSCH) и дифференциальном сканирующем калориметре DSC-204-F1 (NETZSCH) с использованием алюминиевых тиглей в аргонной атмосфере. Скорость нагрева 5°C/мин, погрешность измерения температуры 1°C. Для анализа использовали образцы массой 20–25 мг.

ИК спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S (Япония) с приставкой однократного полного внутреннего отражения QATR 10 в диапазоне 400–4000 см⁻¹.

Нагревание или пиролиз ВНК проводили на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS QP-2010 (Shimadzu, Япония) с пиролизером PY-2020iD (Frontier Laboratories Ltd., Япония). Температура пиролизера от 100 до 600°C, разделение проводили на колонке Ultra ALLOY-5MS/HT (программирование температуры от 40 до 320°C, скорость 20°C/мин), газ-носитель – гелий, 1 мл/мин. Температура интерфейса масс-спектрометра 280°C, температура источника ионов 260°C, диапазон масс 29–850, напряжение детектора 1,3 кВ. Идентификацию пиков на хроматограммах проводили по библиотеке NIST17.

Масс-спектры ВНК получали на жидкостном хроматомасс-спектрометре Shimadzu LCMS-2020 (Германия) в режиме регистрации отрицательных ионов, диапазон m/z 400–2000, источник ионизации ESI, растворитель метанол–вода 99:1. Для количественной оценки содержания ВНК использовали режим регистрации SIM-ионов с m/z 615 (ион $[M-2H]^{-}$ [11]).

Результаты и обсуждение

Результаты термогравиметрического анализа (рис. 2) показали, что в термограмме высушенного при комнатной температуре образца ВНК в области 60–125°C происходит резкое скачкообразное изменение сигнала, при этом потеря массы составила около 10%. Дальнейший нагрев до 360°C показал незначительную потерю массы (6%), что говорит о термической стабильности образца. Разложение образца начинается при температурах выше 350°C, а при температуре 550°C он разрушается полностью. На термограмме образца, высушенного в вакууме при температуре 60°C, скачкообразные колебания в области 60–125°C отсутствуют (см. рис. 2, б). Таким образом, можно сделать вывод о том, что колебания на термограмме (см. рис. 2, а) в области 60–125°C вызваны испарением остатков растворителя из образца.

Несмотря на отсутствие потери массы образцами ВНК при нагревании от 125°C до 350°C, визуально отмечено изменение внешнего вида – значительное потемнение с образованием плотной пленки на поверхности, которая составляет 25% массы образца.

Для проверки предположения о выделении CO₂ при нагревании ВНК образцы помещали в пиролизер при температурах от 150 до 350°C (с шагом 50°C). На всех полученных хро-

¹ Пат. РФ № 2786800. Способ определения содержания высокомолекулярных нафтенных кислот в отложениях на оборудовании для подготовки нефти / Н.В. Полякова, П.А. Задорожный, С.В. Суховерхов; заявка № 2022107982; дата приоритета 25.03.2022; опубл. 26.12.2022, Бюл. № 36.

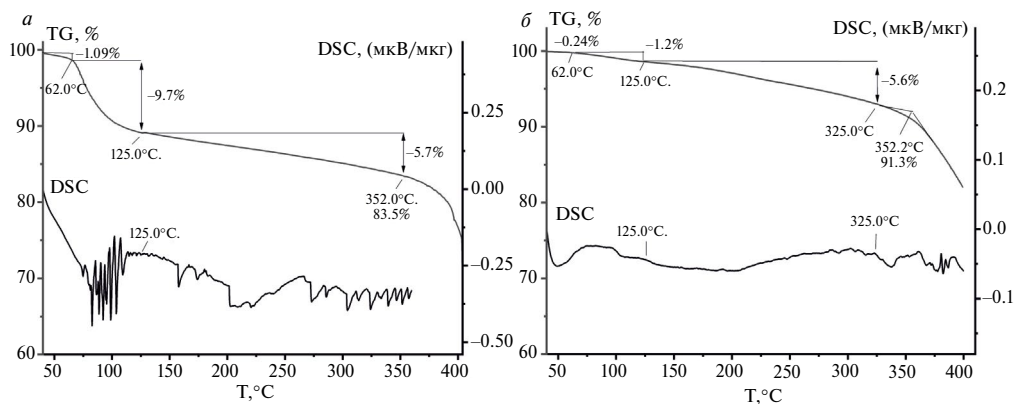


Рис. 2. Термограмма образца ВНК, высушенного при комнатной температуре (а) и при 60 $^{\circ}\text{C}$ в вакууме (б)

матограммах (рис. 3) присутствует пик растворителя (диэтилового эфира или толуола) со временем удерживания 1,66 мин. На хроматограммах образцов, нагретых до 200 $^{\circ}\text{C}$ и выше, появляются плохо разделенные пики крупных углеводородных фрагментов ($m/z \sim 590$), образующиеся вследствие термодеструкции ВНК, с временами удерживания от 13 до 25 мин. Кроме этого на пирограммах ВНК, нагретых до 300 и 350 $^{\circ}\text{C}$, наблюдается интенсивный пик со временем удерживания 15,9 мин, идентифицированный библиотекой NIST17 как н-октадеканаль $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$ (совпадение 82%). Таким образом, методом Пи-ГХ/МС выделение CO_2 при нагревании ВНК не подтвердилось, а было показано присутствие растворителей (диэтиловый эфир или толуол), используемых при выделении ВНК.

При пиролизе ВНК (температура 600 $^{\circ}\text{C}$) образуются разные типы соединений: кислородсодержащие, алициклические и углеводороды с молекулярной массой более 280 а.е.м. (рис. 4, 5). По суммарной площади пиков рассчитывали относительную концентрацию обнаруженных групп соединений. На пирограммах большая часть пиков (общая площадь ~43%) – это производные цикlopentана (см. рис. 5, б, в), структура которого присутствует в ВНК. Наиболее интенсивные пики (общая площадь ~27%) принадлежат кислородсодержащим соединениям (см. рис. 5, а, г, д), образующимся в результате термодеструкции ВНК. После 8,6 мин на пирограммах появляются пики углеводородных осколков ВНК с молекулярной массой более 280 а.е.м. (общая площадь ~20%).

Термическую деструкцию ВНК изучали, нагревая образцы при температурах от 60 до 340 $^{\circ}\text{C}$ и затем анализируя методом жидкостной масс-спектрометрии в режиме реги-

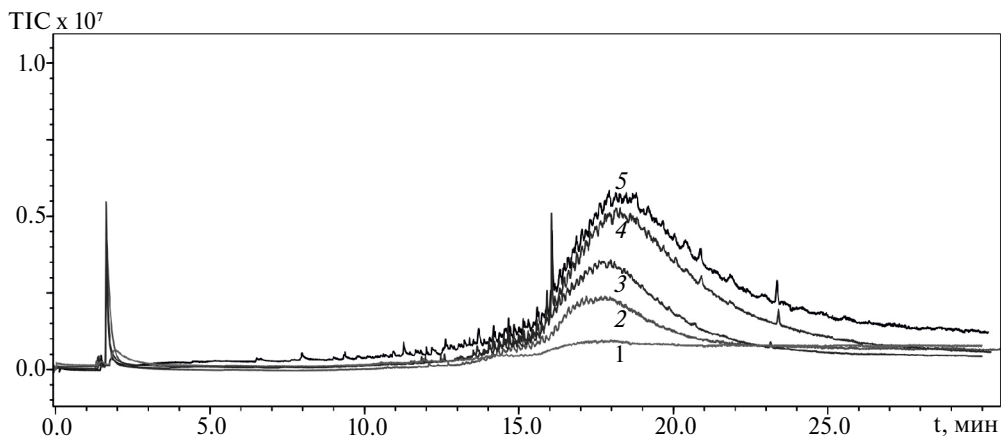


Рис. 3. Хроматограммы образцов ВНК, нагревание: 150 $^{\circ}\text{C}$ (1), 200 $^{\circ}\text{C}$ (2), 250 $^{\circ}\text{C}$ (3), 300 $^{\circ}\text{C}$ (4) и 350 $^{\circ}\text{C}$ (5)

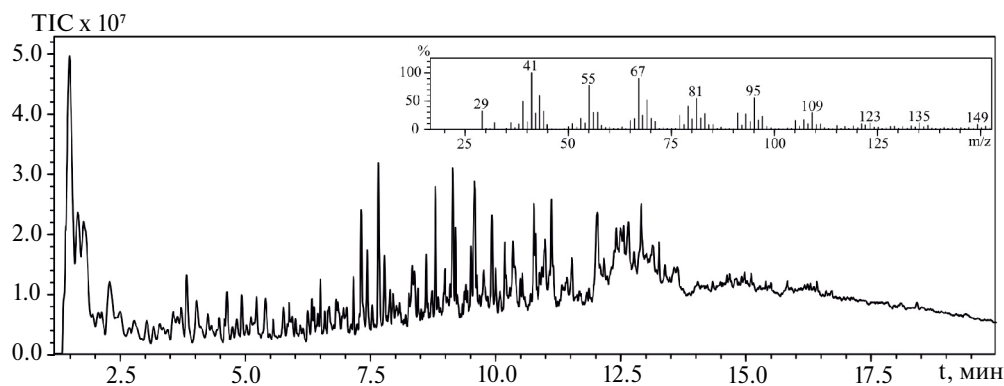


Рис. 4. Пирограмма и полный масс-спектр образца ВНК

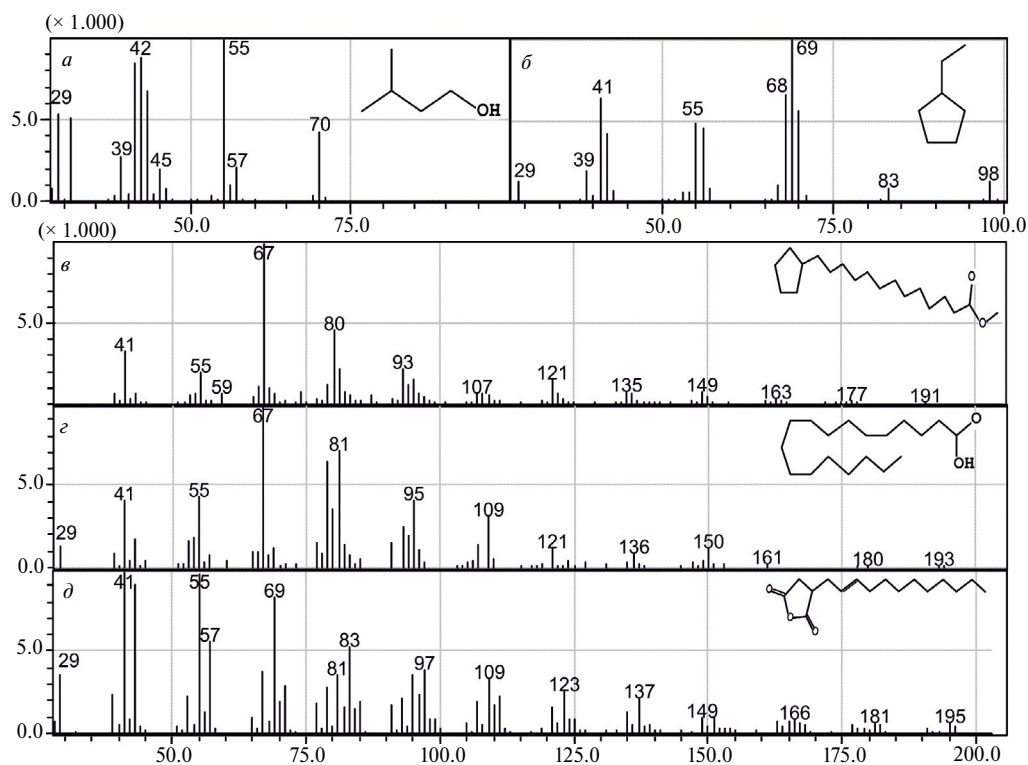


Рис. 5. Примеры масс-спектров соединений, образующихся при пиролизе ВНК

страции SIM-ионов с m/z 615. На рис. 6 приведена зависимость площади сигнала ВНК (m/z 615) от температуры (за 100% принята площадь сигнала ВНК при 60°C). При нагревании в воздушной среде до температуры 150 °C происходит незначительное разрушение ВНК, концентрация падает на ~10%. Интенсивная термодеструкция ВНК в воздушной среде начинается при температурах выше 150°C. При температуре 350°C происходит полная деструкция ВНК.

В процессе нагрева наблюдается значительное потемнение образца и образуется плотная пленка на поверхности подложки. Полученная пленка не растворяется в органических растворителях и не снимается с подложки даже механически.

Изменения, происходящие в структуре ВНК при нагревании в диапазоне температур от 60 до 300°C, исследовали методом ИК спектроскопии (рис. 7). Спектр содержит интенсивные полосы поглощения (2924 и 2855 cm^{-1}), относящиеся к валентным C–H связям

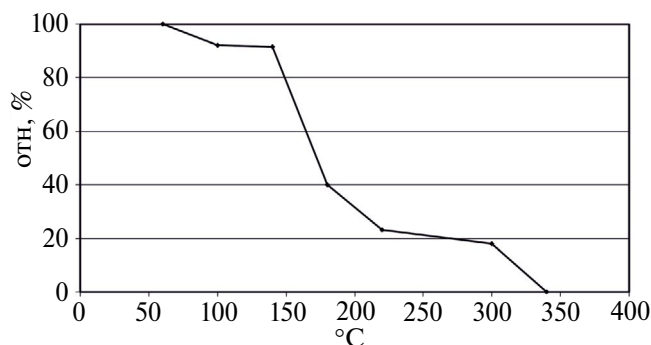


Рис. 6. Зависимость концентрации ВНК (интенсивность сигнала m/z 615) от температуры нагрева

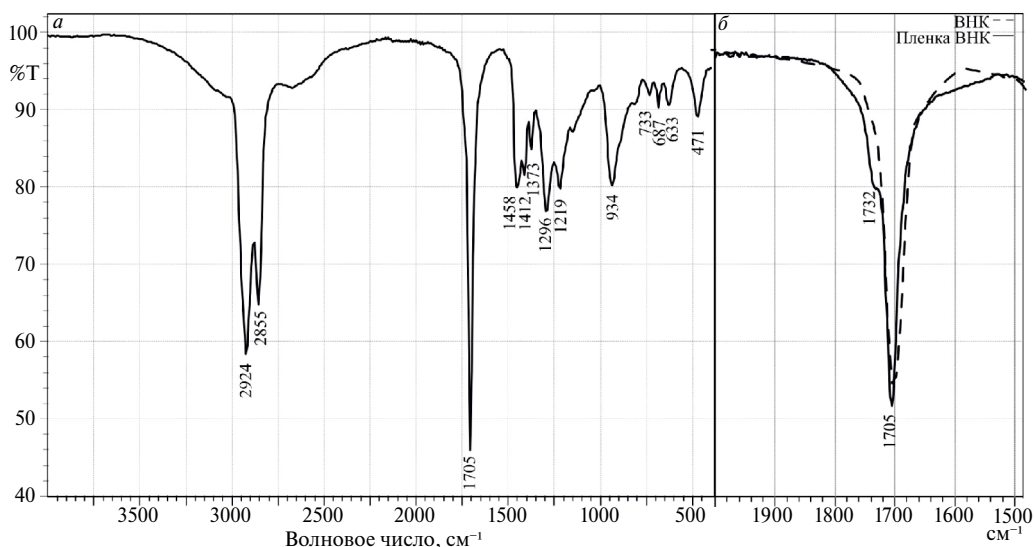


Рис. 7. Полный ИК спектр исходной ВНК (а) и регион $1500\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ пленки, образовавшейся при 350°C (б)

метиленовых и метильных групп соответственно. Широкая полоса в области $3500\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям О–Н-группы, также наблюдается небольшой пик при 2673 см^{-1} , характерный для колебаний О–Н с сильной водородной связью. Это указывает на возможное образование водородных связей между атомом водорода гидроксила и атомом кислорода карбонильной группы с образованием димеров [12]. Наиболее интенсивный пик при 1705 см^{-1} относится к валентным колебаниям С=О группы карбоновых кислот, полосы при 1458 см^{-1} и 1412 см^{-1} – к деформационным колебаниям С–О–Н, пики 1296 и 1219 см^{-1} – к валентным колебаниям С–О карбоксильных групп, 934 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям О–Н [13], а 822 см^{-1} связана с деформационными колебаниями углеводородных цепей или циклов, 733 , 687 и 633 см^{-1} могут быть связаны со «скелетными» колебаниями циклических структур. Полоса 471 см^{-1} также, вероятно, связана с колебаниями молекулярного скелета [14]. Таким образом, на спектре отчетливо видно наличие карбоксильных групп, характерных для нафтеновой кислоты, насыщенных углеводородных цепей и, вероятно, циклических структур.

Сравнение ИК спектров исходной ВНК и нагретых образцов показало их совпадение на 97%. Несмотря на это, наблюдаются некоторые различия, а именно снижается интенсивность полос метиленовых и метильных групп относительно интенсивности полосы С=О

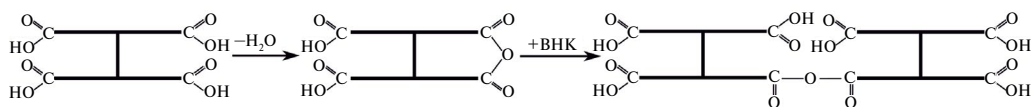


Рис. 8. Возможная схема конденсации ВНК

карбоксильной группы. Вероятно, это обусловлено разрывом углеводородного мостика, связывающего фрагменты кислоты. Кроме того, при сравнении спектра исходной кислоты и пленки, образовавшейся при 350°C (см. рис. 7, б), было обнаружено уширение полосы валентных колебаний C=O-группы карбоновых кислот с появлением плеча при 1732 см⁻¹. Это может указывать на полимеризацию карбоновых кислот при нагревании через образование ангидрида. В литературе известна полимеризация дикарбоновых кислот при взаимодействии с ангидридами [15, 16]. В случае ВНК образование ангидрида возможно за счет отщепления воды от двух концевых карбоксильных групп. Образовавшийся макроцикл неустойчив и вступает в реакцию конденсации с другой молекулой ВНК с образованием полимерных соединений. Такая конденсация при повышенных температурах может происходить многократно с образованием сложных молекулярных структур, что приводит к появлению жесткой пленки. Предполагаемая схема конденсации представлена на рис. 8; предложенный механизм требует проведения дополнительных исследований.

Заключение

Охарактеризованное термическое поведение ВНК позволяет предположить, что наблюдаемый процесс вспенивания образцов при нагревании до температуры 100°C обусловлен выделением остаточных количеств растворителей и газов, образующихся при кислотной обработке неорганической части отложений (карбонатов, сульфидов). Высокая реакционная способность и реологические свойства самой кислоты [17], а именно ее вязкость, адгезионные свойства, приводят к образованию пены, застывающей при охлаждении. Декарбоксилирование самой ВНК не происходит, кислота термически устойчива, образование жесткой пленочной структуры связано с поликонденсацией молекул ВНК через образование ангидридов. В нефтепромысловом оборудовании происходят схожие процессы: выделение остаточных количеств легколетучих углеводородов из нефти, выделение CO₂ из гидрокарбоната пластовой воды и карбонатов, присутствующих в неорганической части отложений. Это вызывает увеличение объема отложений за счет образования пористых структур, что значительно осложняет работу нефтепромыслового оборудования и требует дополнительных усилий по их удалению и ингибированию [18].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Baugh T.D., Grande K.V., Mediaas H., Vinstad J.E., Wolf N.O. The discovery of high-molecular-weight naphthenic acids (ARN acid) responsible for calcium naphthenate deposits // SPE J. 2005. No. 93011. DOI: 10.2118/93011-MS.
2. Barros E.V., Filgueiras P.R., Lacerda V., Rodgers R.P. Characterization of naphthenic acids in crude oil samples. A literature review // Fuel. 2022. Vol. 319 (8). 123775. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123775.
3. Sutton P.A., Rowland S.J. Determination of the content of C80 tetraacids in petroleum // Energy Fuels. 2014. Vol. 28 (9). P. 5657–5669. DOI: 10.1021/ef5012337.
4. Passade-Boupatt N., Gonzalez M.R., Hurtevent C., Brocart B., Palermo T. Risk assessment of calcium naphthenates and separation mechanisms of acidic crude oil // SPE J. 2012. No. 155229. DOI: 10.2118/155229-MS.
5. Eke I.W., Victor-Oji C., Akaranta O. Oilfield metal naphthenate formation and mitigation measures: a review // J. Pet. Explor. 2019. Vol. 10 (4). P. 805–819. DOI: 10.1007/s13202-019-00797-0.
6. Juyal P., Mapolelo M.M., Yen A., Rodgers R.P., Allenson S.J. Identification of calcium naphthenate deposition in South American oil fields // Energy Fuels. 2015. Vol. 29 (4). P. 2342–2350. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00414.

7. Полякова Н.В., Задорожный П.А., Суховерхов С.В. Вклад высокомолекулярных нафтенных кислот в образование отложений в нефтепромысловом оборудовании // Материалы XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: тез. докл. М.: ООО «Адмирал Принт», 2024. Т. 2. С. 148.
8. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974. 1136 с.
9. Dias H.P., Gonsalves G.R., Freitas J.C.C., Gomes A.O., Castro E.V.R., Vaz B.G., Aquije G.M.F.V., Romao W. Catalytic decarboxylation of naphthenic acids in crude oils // *Fuel*. 2015. Vol. 158 (2). P. 113–121. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.05.016.
10. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. 288 с.
11. Sutton P.A., Smith B.E., Rowland S.J. Mass spectrometry of polycyclic tetracarboxylic ('ARN') acids and tetramethyl esters // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2010. Vol. 24. P. 3195–3204. DOI: 10.1002/ram.4761.
12. Кнерельман Е.И., Яруллин Р.С., Давыдова Г.И., Старцева Г.П., Чуркина В.Я., Матковский П.Е., Алдошин С.М. Сравнительные особенности инфракрасных спектров C18-карбоновых кислот, их метиловых эфиров (биодизеля) и триглицеридов (растительных масел) // Вестник Казанского технологического университета. 2008. № 6. С. 68–78.
13. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 55 с.
14. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
15. Krasko M.Y., Shikanov A., Kumar N., Domb A.J. Polyanhydrides with hydrophobic terminals // *Polym. Advan. Technol.* 2002. Vol. 13. P. 960–968. DOI: 10.1002/pat.267.
16. Ray D., Mistri E.A. Use of fatty acids to develop green polymers and composites // *Green Solvents. I: Properties and Applications in Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. P. 299–330. DOI: 10.1007/978-94-007-1712-1_10.
17. Brocart B., Hurtevent C. Flow assurance issues and control with naphthenic oils // *J. Dispers. Sci.* 2008. Vol. 29, No. 10. P. 1496–1504. DOI: 10.1080/01932690802316827.
18. Кунаев Р.У., Глухова И.О., Патрушев М.Г., Суховерхов С.В. Идентификация высокомолекулярных нафтенных кислот в нефти и способы управления отложениями их кальциевых солей на платформах проекта «Сахалин-2» // Нефтяное хозяйство. 2023. № 3. С. 89–94. DOI: 10.24887/0028-2448-2023-3-89-94.

REFERENCES

1. Baugh T.D., Grande K.V., Mediaas H., Vinstad J.E., Wolf N.O. The discovery of high-molecular-weight naphthenic acids (ARN acid) responsible for calcium naphthenate deposits. *SPE J.* 2005;93011. DOI: 10.2118/93011-MS.
2. Barros E.V., Filgueiras P.R., Lacerda V., Rodgers R.P. Characterization of naphthenic acids in crude oil samples. A literature review. *Fuel*. 2022;319(8). 123775. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123775.
3. Sutton P.A., Rowland S.J. Determination of the content of C80 tetraacids in petroleum. *Energy Fuels*. 2014;28(9):5657–5669. DOI: 10.1021/ef5012337.
4. Passade-Boupat N., Gonzalez M.R., Hurtevent C., Brocart B., Palermo T. Risk assessment of calcium naphthenates and separation mechanisms of acidic crude oil. *SPE J.* 2012;155229. DOI: 10.2118/155229-MS.
5. Eke I.W., Victor-Oji C., Akaranta O. Oilfield metal naphthenate formation and mitigation measures: a review. *J. Pet. Explor.* 2019;10(4):805–819. DOI: 10.1007/s13202-019-00797-0.
6. Juyal P., Mapolelo M.M., Yen A., Rodgers R.P., Allenson S.J. Identification of calcium naphthenate deposition in South American oil fields. *Energy Fuels*. 2015;29(4):2342–2350. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00414.
7. Polyakova N.V., Zadorozhnyj P.A., Suhoveryhov S.V. Vklad vysokomolekulyarnykh naftenovykh kislot v obrazovanie otlozheniy v neftepromyslovom oborudovanii = [Contribution of high-molecular-weight naphthenic acids to the formation of deposits in oilfield equipment]. *Materialy XXII Mendeleevskogo s"ezda po obshchej i prikladnoj himii: tezisy dokladov*. Moscow: ООО "Адмирал Принт"; 2024. Т. 2. С. 148. (In Russ.).
8. Morrison R., Boyd R. Organicheskaya himiya = [Organic chemistry]. Moscow: Mir; 1974. 1136 s. (In Russ.).

9. Dias H.P., Gonsalves G.R., Freitas J.C.C., Gomes A.O., Castro E.V.R., Vaz B.G., Aquije G.M.F.V., Romao W. Catalytic decarboxylation of naphthenic acids in crude oils. *Fuel*. 2015;158(2):113–121. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.05.016.
10. Markin A.N., Nizamov R.E., Suhoverhov S.V. *Neftepromyslovaya himiya: Prakticheskoe rukovodstvo = [Oilfield Chemistry: A Practical Guide]*. Vladivostok: Dal'nauka; 2011. 288 s. (In Russ.).
11. Sutton P.A., Smith B.E., Rowland S.J. Mass spectrometry of polycyclic tetracarboxylic ('ARN') acids and tetramethyl esters. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2010;24:3195–3204. DOI: 10.1002/ram.4761.
12. Knerel'man E.I., Yarullin R.S., Davydova G.I., Starceva G.P., Churkina V.YA., Matkovskij P.E., Aldoshin S.M. Sravnitel'nye osobennosti infrakrasnyh spektrov S18-karbonovyh kislot, ih metilovyh efirov (biodizelya) i trigliceridov (rastitel'nyh masel) = [Comparative features of infrared spectra of C18-carboxylic acids, their methyl esters (biodiesel) and triglycerides (vegetable oils)]. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta*. 2008;6:68–78. (In Russ.).
13. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnyh klassov organicheskikh soedinenij. Spravochnye materialy = [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials.]*. Moscow: MGU; 2012. 55 s. (In Russ.).
14. Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnyh soedinenij: Per. s angl. = [IR and CR spectra of inorganic and coordination compounds: Transl. from English.]*. Moscow: Mir; 1991. 536 s. (In Russ.).
15. Krasko M.Y., Shikanov A., Kumar N., Domb A.J. Polyanhydrides with hydrophobic terminals *Polym. Advan. Technol.* 2002;13:960–968. DOI: 10.1002/pat.267.
16. Ray D., Mistri E.A. Use of fatty acids to develop green polymers and composites. In: *Green Solvents. I: Properties and Applications in Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands; 2012. P. 299–330. DOI: 10.1007/978-94-007-1712-1_10.
17. Brocart B., Hurtevent C. Flow assurance issues and control with naphthenic oils. *J. Dispers. Sci.* 2008;29(10):1496–1504. DOI: 10.1080/01932690802316827.
18. Kunaev R.U., Gluhova I.O., Patrushev M.G., Sukhoverkhov S.V. Identifikatsiya vysokomolekulyarnykh naftenovykh kislot v nefti i sposoby upravleniya otlozheniyami ih kal'cievykh soley na platformah proekta "Sahalin-2" = [Identification of high-molecular-weight naphthenic acids in oil and ways to manage the deposition of their calcium salts on the platforms of the project "Sakhalin-2"]. *Neftyanoe Hozyajstvo*. 2023;3:89–94. DOI: 10.24887/0028-2448-2023-3-89-94. (In Russ.).