

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ИЗ НЕФТИ ПОТОКОМ *n*-ГЕПТАНА И АЦЕТОНА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ В РЕЖИМЕ *IN SITU*

© 2022 г. А. С. Шалыгин^{1,*}, Е. С. Милованов^{1,2}, Е. П. Ковалев¹, С. С. Якушкин^{1,2},
С. Г. Казарян³, О. Н. Мартьянов^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск 630090 Россия

³ Department of Chemical Engineering, Imperial College London, South Kensington Campus, London, SW7 2AZ United Kingdom

*E-mail: shas@catalysis.ru

Поступила в редакцию 21 июня 2022 г.

После доработки 11 июля 2022 г.

Принята к публикации 16 августа 2022 г.

В данной работе исследован процесс осаждения асфальтенов из нефти, индуцированный потоками *n*-гептана и ацетона в микрожидкостном устройстве, с помощью оптической и химической визуализации в режиме *in situ*. Установлено, что *n*-гептан и ацетон совершенно по-разному проникают в объем нефти, что приводит к образованию отложений различной структуры и химического состава. При контакте потока *n*-гептана и нефти асфальтены быстро агрегируют на границе раздела, в результате чего образуется плотный осадок, закрепленный на поверхности. Последующая медленная диффузия *n*-гептана в объем нефти вызывает агрегацию и осаждение рыхлых отложений. В случае ацетона флокулянт диффундирует (быстрее по сравнению с *n*-гептаном) в объем нефти, вымывая растворимые компоненты и образуя отложения также в виде полос. Распределение функциональных групп (–ОН(NH), CH₂–CH₃, C=O, C–O, S=O) в отложениях пространственно неоднородно. Осадки асфальтенов, образующиеся на границе раздела флокулянта и нефти, богаче функциональными группами, чем осадки, образующиеся в процессе диффузии. Карбонильных групп в отложениях, образованных потоком ацетона не обнаружено, хотя такие кислородсодержащие группы, как –ОН(NH) и S=O есть, что оказалось необычным результатом.

Ключевые слова: нефть, асфальтены, *n*-гептан, ацетон, микрожидкостные устройства, инфракрасная визуализация, химическая визуализация

DOI: 10.31857/S0028242122060065, **EDN:** NPLLBV

Асфальтены часто сравнивают с холестерином [1], который вызывает аналогичные проблемы из-за агрегации и последующего отложения. Совокупность осаждения асфальтенов и других тяжелых компонентов нефти, вызванных изменениями температуры, давлением или смешивания различных видов нефти, приводит к загрязнению рабочих поверхностей технологического оборудования [2]. Именно комплексное изучение поведения асфальтенов под воздействием различных факторов как физических, так и химических, с использованием высокоэффективных передовых физико-химиче-

ских методов, позволяет выявить взаимодополняющую информацию о процессах агрегации и осаждения асфальтенов [3–5].

Микрофлюидика (микрогидродинамика) позволяет получать большие объемы данных за короткий промежуток времени, в том числе автоматически с использованием малых объемов образцов [6]. Она является перспективным направлением для изучения повышения нефтеотдачи [7], отложения асфальтенов в порах, отделения воды от нефти [8], подбора поверхностно-активных веществ, стабилизации и дестабилизации нефтяных эмульсий

[9], а также исследования реологических свойств нефти [10].

Стекло – наиболее распространенный материал для изготовления микрожидкостных устройств, хотя также используются прозрачные полимеры [11]. Стекланные микрожидкостные устройства применялись для изучения свойств асфальтенов, точки начала осаждения [12, 13], осаждения в присутствии химических диспергаторов [14], наночастиц оксидов металлов [15], различных типов ионов [16], моделирования гидрофильных пористых пород [17] и каналов пор [18]. К сожалению, большинство материалов прозрачны только для УФ- и видимого света, поэтому существуют ограничения изучения химического состава жидкости. В одном из недавних обзоров, описывающих микрожидкостные системы для характеристики асфальтенов, представлены только два случая применения колебательной спектроскопии [19].

Методы колебательной спектроскопии (ИК-Фурье и Рамановская спектроскопия) доказали свою значимость для определения характеристик нефти и ее компонентов [20–24]. Благодаря своим техническим возможностям, скорости, точности, расположению образца и т. д. эти методы используются в микрофлюидике, что описано в обзорах [25, 26]. Технически ИК-Фурье-спектроскопическая (химическая) визуализация отличается от классической ИК-Фурье-спектроскопии только использованием «матричного» детектора, который позволяет получать пространственную информацию об образце. Для изучения процессов в микрожидкостных устройствах в зависимости от компоновки [27, 28] может применяться режим пропускания, так и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Сочетание микрожидкостных систем с методом химической визуализации позволило отслеживать реакцию H/D-изотопного обмена между H₂O и D₂O при их смешивании [29], изучать химические реакции в двухфазных системах [30], живые клетки [31], растворение лекарственных препаратов [32], полимеризацию полимеров [33] и смешивание ионных жидкостей [34].

Пространственное распределение соединений (асфальтены, карбонаты, сульфаты, сульфоксиды, оксалаты и, возможно, кокс) в реальных отложениях нефти из теплообменника было впервые показано с помощью химической визуализации с ис-

пользованием режима НПВО в работе [35]. Позже метод химической визуализации в режиме НПВО был применен для изучения *in situ* образования отложений из нефти [36–38], смесей нефти в зависимости от температуры [39] и давления CO₂ [40].

Наша более ранняя работа [41] была первой, в которой продемонстрировано применение химической визуализации с использованием микрожидкостного устройства для *in situ* мониторинга образования и осаждения отложений асфальтенов из раствора бензола, индуцированного потоком *n*-гептана. В работе [42] проведено сопоставление и анализ возможностей методов ИК-микроскопии и химической визуализации для изучения сложных многокомпонентных систем. Были исследованы осадки из нефти, сформированные потоком *n*-гептана, и установлена их пространственная неоднородность по определенным функциональным группам.

Легкие *n*-алканы являются широко используемыми неполярными флокулянтами для разделения асфальтеновых фракций по классификации растворимости. Для более детального изучения состава фракции асфальтенов применяют другие неполярные растворители: диэтиловый и диизопропиловый эфиры и гексаметилдисилоксан [43], также полярный ацетон [44–47]. В работе [45] показано, что субфракции, осажденные полярными флокулянтами, имеют существенные структурные отличия и склонны к агрегации по сравнению с субфракциями, полученными из неполярных флокулянтов. Кроме того, использование ацетона приводит к немонотонной зависимости размеров молекул в фракциях в отличие от *n*-гептана [48].

Сочетание микрофлюидики и передового метода химической визуализации, а также использование различных типов флокулянтов позволяют по-новому взглянуть на закономерности отложения асфальтенов. Здесь мы демонстрируем применение химической визуализации в режиме *in situ* для мониторинга отложения асфальтенов из нефти, вызванного *n*-гептаном и ацетоном, в проточном режиме с использованием микрожидкостного устройства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали нефть с характеристиками: плотность 0.936 г/см³; содержание,

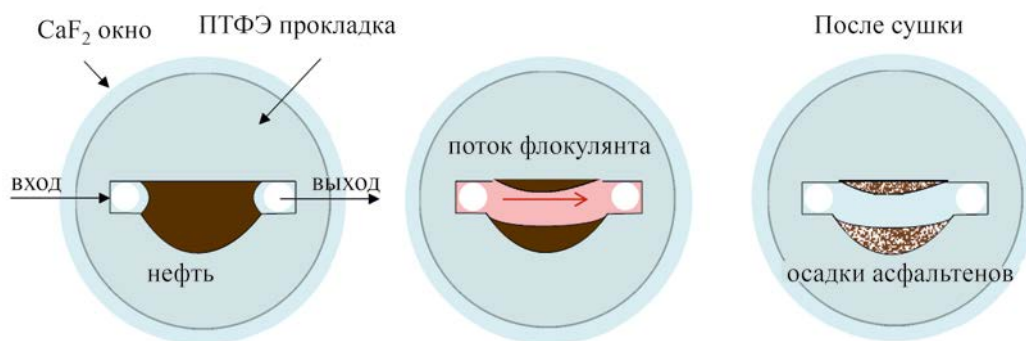


Рис. 1. Схема эксперимента по формированию осадка в проточном режиме в канале ИК-ячейки: слева – нефть помещена в полость и канал; посередине – агрегация асфальтенов, осаждение и отложение на поверхности окна ИК-кюветы; справа – сухие осадки асфальтенов, закрепленные на поверхности окна.

мас. %: ароматические углеводороды 41.9; алифатические углеводороды 18.8; сера 2.2, азот 0.38; асфальтены 6.0; смолы 8.8. *n*-Гептан и ацетон марки «для спектроскопии» были приобретены в ООО «Компонент-реактив» и использованы без дополнительной очистки.

Методика эксперимента по химической визуализации *in situ* подробно описана в работе [41]. В этом исследовании использовался ИК-Фурье-спектрометр Bruker Vertex 70 V (Германия), оснащенный макрокамерой для формирования изображения (IMAC) с матричным детектором 64×64. Микрофлюидное устройство было сделано на основе жидкостной ИК-кюветы (Pike Technologies, США) с окнами из CaF₂. Из-за значительно большей вязкости нефти относительно раствора асфальтенов (5 мас. %) в бензоле форма полости была изменена на расширение в виде полукруга по сравнению с каналом, использованным в работе [41].

Эксперимент по формированию отложений асфальтенов в потоке (*n*-гептан или ацетон) из нефти состоял в следующем. Полость в микрожидкостном устройстве была заполнена нефтью, как показано на рис. 1 (слева). Кювету помещали в IMAC, а затем флокулянт вводили в микрожидкостное устройство со скоростью 1 мл/ч (рис. 1, середина). Флокулянт прокачивали через ИК-кювету в течение 30–90 мин, одновременно записывая изображения химической визуализации. Отложения, образовавшиеся на поверхности окон из CaF₂, в течение суток были высушены от флокулянтов (рис. 1, справа). Осадки также регистрировали с помощью цифровой фото-

камеры. Подробная информация о методе получения отложений и их изучении методом химической визуализации представлена в [41, 42].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Визуализация осаждения асфальтенов из нефти. Во-первых, с помощью цифровой фотокамеры визуализировали осаждение асфальтенов в проточном режиме для анализа условий эксперимента, скорости подачи флокулянта и выбора мест образования осадков, подходящих для исследований с помощью химической визуализации. Кроме того, это дало возможность увидеть визуальные различия между *n*-гептаном и ацетоном в образовании асфальтеновых отложений из нефти.

На рис. 2 представлены изображения канала в разные моменты времени после начала подачи флокулянтов *n*-гептана и ацетона. Первые снимки показывают нефть в канале. На следующих изображениях показаны изменения на границе раздела между потоком флокулянта и нефтью. Поток *n*-гептана и ацетона вызывает образование отложений, которые можно отчетливо наблюдать через несколько минут в виде темной полосы на границе раздела флокулянта и нефти. Далее *n*-гептан и ацетон проникают в объем нефти, оставляя после себя осадок в виде полос. В случае *n*-гептана видно, как темная полоса на границе раздела потока и нефти со временем увеличивается, а область под этой полосой светлеет. То есть, как только частицы асфальтенов выпадают в осадок, раствор становится светлее.

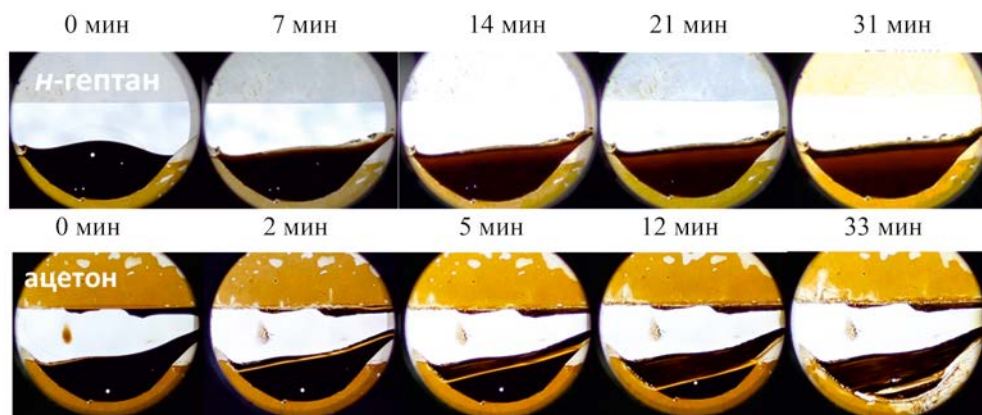


Рис. 2. Фотографии канала в микрожидкостном устройстве в разные моменты эксперимента по формированию отложений асфальтенов после начала подачи *n*-гептана и ацетона.

В работе [15] был проведен эксперимент по визуализации осаждения асфальтенов из нефти *n*-гептаном в стеклянных микромоделях. Темные участки были отнесены к агрегации и отложению асфальтенов, а более светлые – к фазе деасфальтизированной нефти. Авторы также обнаружили два типа отложений асфальтенов. Наблюдали отложение асфальтенов на границе раздела *n*-гептана и нефти и самоагрегацию выпавших в осадок асфальтенов в нефти.

В нашем эксперименте мы наблюдали осадок асфальтенов в виде полосы на границе раздела потока *n*-гептана и нефти. Мы также наблюдали образование осажденного асфальтена второго типа при прокачивании *n*-гептана через микрожидкостное устройство в течение 90 мин и более. Эти закономерности аналогичны наблюдаемым при осаждении асфальтенов из синтетической нефти (растворы в толуоле и бензоле) и подробно описаны в [12, 41].

В случае ацетона флокулянт диффундирует в объем нефти, вымывая растворимые компоненты и образуя отложения также в виде полос. Через 30–35 мин течения ацетон полностью диффундирует в объем нефти и образует отложения, а осаждение асфальтенов приводит к образованию отложений в виде полос, т. е. первого типа. При сравнении *n*-гептана и ацетона отчетливо видны различия в образовании асфальтеновых отложений, и, возможно, это связано с разной скоростью диффузии в объем

нефти. Только на основе этой визуализации очень сложно понять, насколько быстро ацетон диффундирует в объем нефти по сравнению с *n*-гептаном. Метод химической визуализации может помочь установить это.

***In situ* исследование осаждения асфальтенов методом химической визуализации.** Метод химической визуализации дает информацию о пространственном распределении различных химических компонентов в измеряемой области на основе полос в ИК-спектрах в зависимости от времени. Химическая визуализация позволяет одновременно контролировать концентрацию и пространственное распределение всех компонентов (нефть и *n*-гептан, ацетон) во времени с пространственным разрешением в несколько микрометров. На рис. 3 показаны изображения химической визуализации полости, заполненной нефтью, в разное время после начала подачи потока *n*-гептана. Изображения распределения нефти и *n*-гептана были получены с использованием интегральной интенсивности полос в диапазоне $1650\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания С=C-связи ароматических колец) и $1160\text{--}1120\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания С–С-связи в *n*-гептане), соответственно.

Перед подачей потока *n*-гептана можно увидеть четкий профиль нефти. После подачи потока *n*-гептана в микрожидкостное устройство фронт нефти и *n*-гептана во времени размывается, то есть *n*-гептан диффундирует в объем нефти. Уже через 6 мин

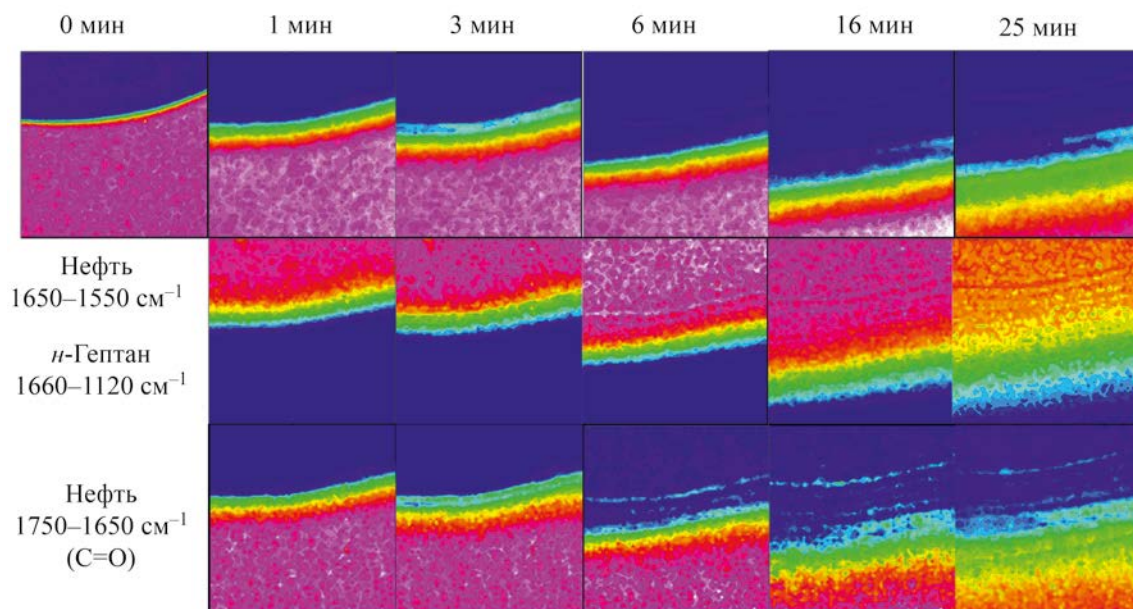


Рис. 3. Изображения химической визуализации взаимодействия нефти с потоком *n*-гептана в разное время в микрожидкостном устройстве, зарегистрированные *in situ*. Цветовая шкала для изображений показывает площадь соответствующей поглощению полосы. Размер изображений 2.56 мм × 2.56 мм.

наблюдается отложение асфальтенов в виде полосы на границе раздела потока *n*-гептана и нефти. Хотя полосу 1650–1550 см⁻¹ использовали для анализа пространственного распределения нефти, эта же полоса применялась и для анализа распределения асфальтенов. Эта полоса была использована и в наших предыдущих работах для отслеживания осаждения асфальтенов из нефти в статических условиях [36, 37, 39]. Это подтверждает, что полосы, наблюдаемые на изображениях химической визуализации, соответствуют отложениям асфальтенов. Кроме того, изображения химической визуализации были построены с использованием интегральной интенсивности полосы 1750–1650 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям связи С=О карбонильных групп в асфальтенах, соответственно. На этих изображениях также хорошо видны отложения, и можно утверждать, что концентрация групп С=О в них достаточно высока.

Результаты показывают, что *n*-гептан, проникая в объем нефти, частично вымывает ее и оставляет отложения асфальтенов в виде полос, содержащих карбонильные группы. Через 25 мин граница между нефтью и *n*-гептаном становится менее четкой,

что свидетельствует о проникновении *n*-гептана в нефть.

На рис. 4 показаны изображения химической визуализации полости, заполненной нефтью, в разное время после начала подачи ацетона. Изображения распределения нефти и ацетона, были построены с использованием полос в диапазоне 1650–1560 и 1120–1070 см⁻¹ (деформационные колебания группы –СН₃ ацетона), соответственно. С первой минуты видно, что ацетон вымывает нефть из полости, оставляя отложения в виде полос, причем эти отложения характеризуются наличием полосы 1650–1550 см⁻¹, характерной для асфальтенов. В течение 6 мин ацетон смыл нефть с исследуемой области в полости микрожидкостного устройства.

Если сравнить рис. 3 и 4, то в целом тенденции осаждения потоками *n*-гептана и ацетона аналогичны: формируются осадки в виде полос. Но ацетон вызывает образование отложений быстрее, чем *n*-гептан, при той же скорости потока. Ацетон быстрее диффундирует в объем нефти и вымывает ее, оставляя асфальтеновые отложения. К сожалению, полосы поглощения ацетона имеют значительно большую интенсивность по сравнению с *n*-гепта-

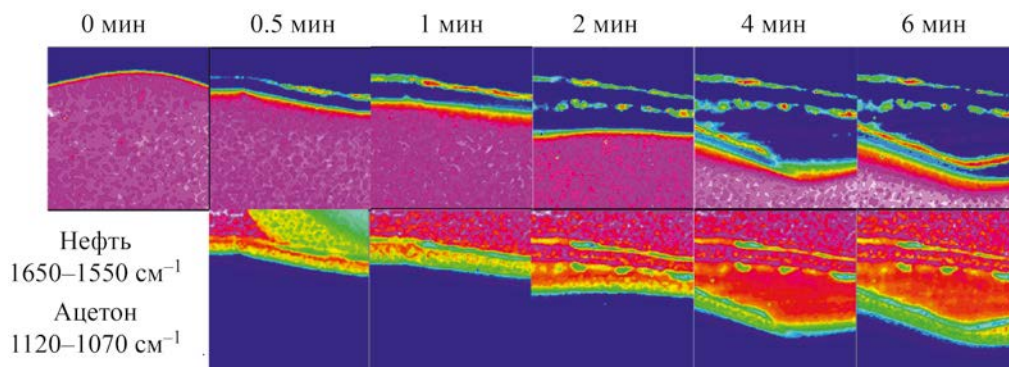


Рис. 4. Изображения химической визуализации взаимодействия нефти с потоком ацетона в разное время в микрожидкостном устройстве, зарегистрированные *in situ*. Размер изображений 2.56 мм × 2.56 мм.

ном и, соответственно, перекрывают область колебаний C=O-связей.

Ex situ исследование осадков асфальтенов.

Разработанный нами метод осаждения асфальтенов в потоке флокулянта на поверхность материала (CaF₂), прозрачного для инфракрасного излучения, позволяет исследовать их методом химической визуализации [41]. Асфальтеновые отложения, образующиеся в неравновесных условиях потока флокулянта, могут быть пространственно неоднородными по химическому составу, что может дать существенную информацию о механизме агрегации и осаждения. Эксперименты проводились многократно как с *n*-гептаном, так и с ацетоном для получения надежно закрепленных осадков на поверхности окна из CaF₂. К сожалению, не всегда удавалось получить хорошо закрепленный осадок с толщиной, пригодной для изучения методом химической визуализации. Ранее в работе [42] были исследованы методами ИК-микроскопии и химической визуализации осадки из нефти, сформированные потоком *n*-гептана, и установлена их пространственная неоднородность по определенным функциональным группам. Здесь коротко опишем полученные результаты для сравнения с данным для осадков, полученных потоком ацетона.

На рис. 5 представлена фотография отложений асфальтенов, образовавшихся из нефти в потоке *n*-гептана, которые зафиксированы в окне CaF₂. На фотографиях показана область, которая была исследована химической визуализацией. Изображения химической визуализации были построены

с использованием полос в диапазонах 3600–3100, 3000–2800, 1800–1650, 1200–1100 и 1100–980 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям связей O–H, (NH), C–H, C=O, C–O и S=O в гидроксильных (аминных), (CH₃/CH₂/CH) алифатических, карбонильных, эфирных и сульфоксидных групп в отложениях, соответственно.

Как показано выше в *in situ*-исследовании, на границе между *n*-гептаном и нефтью образовались пространственно-неоднородные отложения в виде полос вдоль направления потока. Такой тип отложений образуется на начальном этапе контакта нефти с потоком *n*-гептана. Ближе к стенкам канала отложения образуются в результате диффузии *n*-гептана в объем нефти; над линией, соответствующей стенке канала, наблюдаются пятна, представляющие собой остатки нефти, застрявшие между прокладкой из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и окном из CaF₂.

Если рассмотреть пространственное распределение групп O–H (N–H), C–H, C=O, C–O и S=O, то можно сделать вывод, что наибольшая концентрация этих групп наблюдается именно в отложениях, образованных потоком *n*-гептана. Это говорит о том, что в потоке *n*-гептана преимущественно образуются отложения из нефти с высоким содержанием функциональных групп с гетероатомами. Данное явление также подтверждают данные, полученные для осаждения асфальтенов из бензольного раствора в потоке *n*-гептана [41], а также для осаждения асфальтенов из бензольного раствора и нефти в статических условиях [36], что согласуется

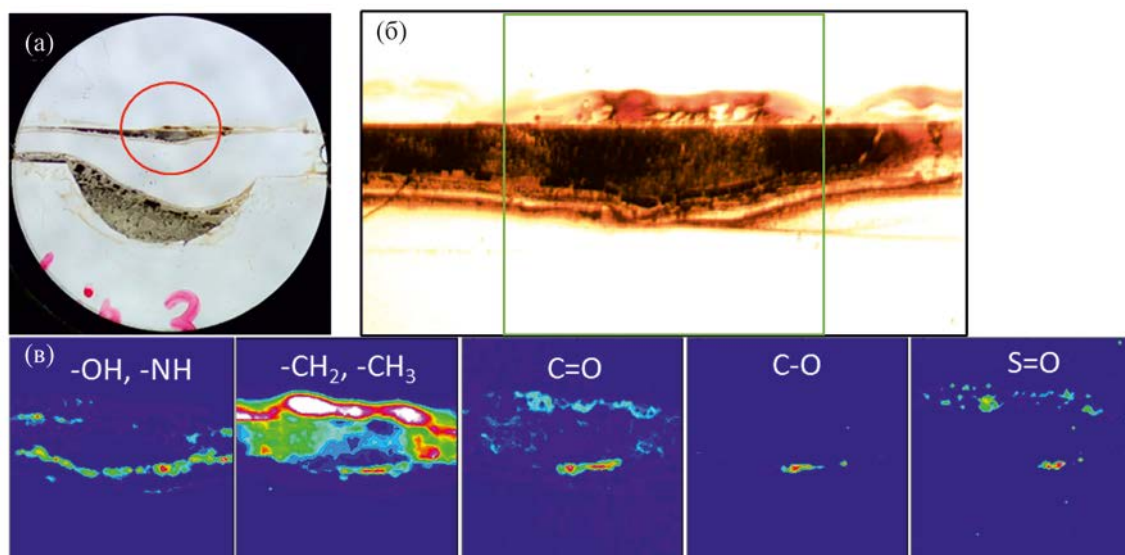


Рис. 5. Фотографии отложений асфальтенов и изображения химической визуализации пространственного распределения различных химических функциональных групп в осадке асфальтенов, сформированных из нефти потоком *n*-гептана. а – фотография отложений асфальтенов, зафиксированных в окне CaF_2 , полученных из нефти в потоке *n*-гептана, б – область, которая была исследована с помощью химической визуализации; в – изображения химической визуализации распределения химических функциональных групп.

и с данными работы [49], в которой показано, что наиболее полярные компоненты концентрируются в наименее растворимой подфракции асфальтенов.

На рис. 6 показаны изображения химической визуализации отложений асфальтенов, образовавшихся из нефти в потоке ацетона. Учитывая пространственное распределение алифатических групп, отложения концентрируются в двух местах, но встречаются и отложения в виде полос с низким содержанием алифатических групп. Группы O–H (N–H) более равномерно распределены по осадкам. Сульфоксидные группы (S=O), наоборот, концентрируются в местах с повышенным содержанием групп CH_2 , CH_3 . В пределах погрешности измерения можно наблюдать отсутствие групп C=O в отложениях. Как упоминалось во введении, использование ацетона в качестве флокулянта для осаждения асфальтенов и других компонентов нефти весьма ограничено.

Наиболее подробно влияние ацетона как полярного флокулянта на свойства фракционированных асфальтенов описано в [45, 47]. Осаждение осуществляли добавлением порций ацетона в раствор

асфальтенов с получением их субфракций. В первой фракции оказалось низкое содержание кислорода, а в следующих содержание кислорода увеличилось, тем не менее, содержание серы и азота осталось постоянным. В нашем исследовании мы наблюдаем отсутствие именно групп C=O, хотя группы –OH и –(NH) и S=O в осадках присутствуют.

Таким образом, в работе установлено, что *n*-гептан и ацетон совершенно по-разному проникают в объем нефти и, соответственно, образуют отложения с различной структурой. Ацетон быстро диффундирует в объем нефти, вымывая растворимые компоненты и приводя к быстрой агрегации асфальтенов, образующих закрепленные на поверхности отложения. Контакт потока *n*-гептана и нефти также приводит к быстрой агрегации асфальтенов и последующему образованию прочных отложений, но только в месте контакта. Однако далее поток *n*-гептана не вымывает нефть, а медленно диффундирует в ее объем, вызывая агрегацию асфальтенов с последующим их осаждением и уплотнением. Так, в настоящей работе впервые показан различный характер действия потоков *n*-геп-

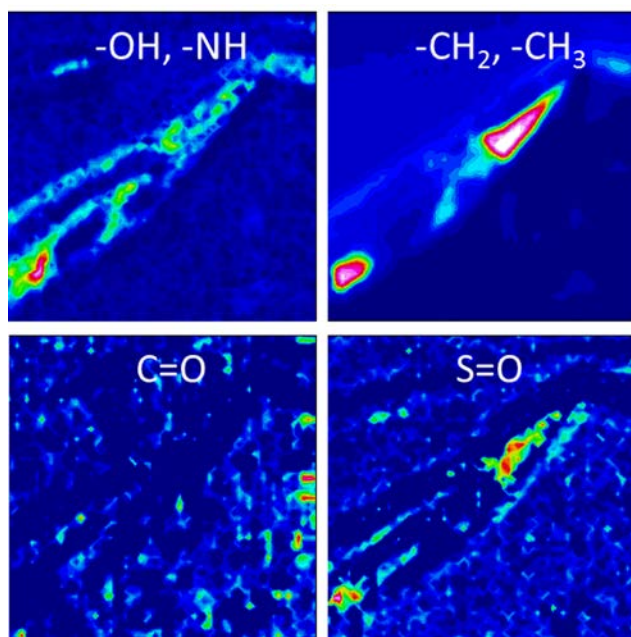


Рис. 6. Изображение химической визуализации пространственного распределения различных химических функциональных групп в осадке асфальтенов, сформированных из нефти потоком ацетона.

тана и ацетона на нефть и образование асфальтеносодержащих отложений.

Неоднородная структура по различным функциональным группам ($-\text{OH}$, $-\text{NH}$), CH_2-CH_3 , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$) была обнаружена при детальном анализе различных типов асфальтеновых отложений. Наибольшая концентрация этих групп наблюдается именно в асфальтеновых отложениях, образованных потоком, а не медленной диффузией. Установлено, что отложения, образованные потоком ацетона, не содержат карбонильных групп, хотя такие кислородсодержащие группы как $-\text{OH}(\text{NH})$ и $\text{S}=\text{O}$ есть, что оказалось необычным результатом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Шалыгин А.С. и Ковалев Е.П. благодарят Российской научный фонд (проект No20-79-00183, Конкурс 2020 года «Проведение инициативных исследований молодыми учеными» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными) и ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» за использование оборудования центра.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шалыгин Антон Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7414-4256>

Милованов Егор Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1211-8711>

Ковалев Евгений Павлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8377-2951>

Якушкин Станислав Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5107-980X>

Казарян Сергей Гургенович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1768-9134>

Мартьянов Олег Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9999-8680>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kokal S.L., Sayegh S.G., Asphaltenes: the cholesterol of petroleum. In: All Days, SPE, 1995. <https://doi.org/10.2118/29787-MS.GJ>
2. Coletti F., Joshi H.M., Macchietto S., Hewitt G.F. Introduction // In: crude oil fouling. Elsevier, 2015. P. 1–22. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801256-7.00001-4>.
3. Zheng C., Zhu M., Zareie R., Zhang D. Characterisation of subfractions of asphaltenes extracted from an oil sand using NMR, DEPT and MALDI-TOF // J. Pet. Sci. Eng. 2018. V. 168. P. 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.002>.
4. Мартьянов О.Н., Ларичев Ю.В., Морозов Е.В., Трухан С.Н., Казарян С.Г. Развитие и применение современных методов *in situ* для исследования стабильности нефтяных систем и физико-химических процессов в них // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 11. С. 999–1023. <https://doi.org/10.1070/RCR4742>.
5. Kõk M.V., Varfolomeev M.A., Nurgaliev D.K. Crude oil characterization using TGA-DTA, TGA-FTIR and TGA-MS techniques // J. Pet. Sci. Eng. 2017. V. 154. P. 537–542. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.12.018>.
6. Hessel V., Löwe H., Schönfeld F. Micromixers – a review on passive and active mixing principles // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. P. 2479–2501. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.11.033>.
7. Gogoi S., Gogoi S.B. Review on microfluidic studies for EOR application // J. Pet. Explor. Prod. Technol. 2019. V. 9. P. 2263–2277. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0610-4>.

8. Tian Y.S., Yang Z.Q., Thoroddsen S.T., Elsaadawy E. A new image-based microfluidic method to test demulsifier enhancement of coalescence-rate, for water droplets in crude oil // *J. Pet. Sci. Eng.* 2021. V. 208. P. 109720. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109720>.
9. Lin Y.-J., Perrard A., Biswal S.L., Hill R.M., Trabelsi S. Microfluidic investigation of asphaltenes-stabilized water-in-oil emulsions // *Energy & Fuels.* 2018. V. 32. P. 4903–4910. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00249>.
10. Keshmiri K., Huang H., Nazemifard N., Microfluidic platform to evaluate asphaltene deposition during solvent-based extraction of bitumen // *Fuel.* 2019. V. 239. P. 841–851. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.044>.
11. Lin Y.-J., He P., Tavakkoli M., Mathew N.T., Fatt Y.Y., Chai J.C., Goharzadeh A., Vargas F.M., Biswal S.L., Examining asphaltene solubility on deposition in model porous media // *Langmuir.* 2016. V. 32. P. 8729–8734. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02376>.
12. Doryani H., Malayeri M.R., Riazi M., Visualization of asphaltene precipitation and deposition in a uniformly patterned glass micromodel // *Fuel.* 2016. V. 182. P. 613–622. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.004>.
13. Telmadarreie A., Trivedi J., dynamic behavior of asphaltene deposition and distribution pattern in fractured porous media during hydrocarbon solvent injection: pore-level observations // *Energy & Fuels.* 2017. V. 31. P. 9067–9079. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01347>.
14. Lin Y.-J., He P., Tavakkoli M., Mathew N.T., Fatt Y.Y., Chai J.C., Goharzadeh A., Vargas F.M., Biswal S.L. Characterizing asphaltene deposition in the presence of chemical dispersants in porous media micromodels // *Energy & Fuels.* 2017. V. 31. P. 11660–11668. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01827>.
15. Beheshti E., Doryani H., Malayeri M.R., Riazi M. Asphaltene stability during heptane injection in a glass micromodel in the presence of Co₃O₄ nanoparticles // *J. Pet. Sci. Eng.* 2021. V. 205. P. 108839. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108839>.
16. Doryani H., Malayeri M.R., Riazi M. Precipitation and deposition of asphaltene in porous media: Impact of various connate water types // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 258. P. 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.124>.
17. Saadat M., Yang J., Dudek M., Øye G., Tsai P.A. Microfluidic investigation of enhanced oil recovery: The effect of aqueous floods and network wettability // *J. Pet. Sci. Eng.* 2021. V. 203. P. 108647. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108647>.
18. Onaka Y., Sato K. Dynamics of pore-throat plugging and snow-ball effect by asphaltene deposition in porous media micromodels // *J. Pet. Sci. Eng.* 2021. V. 207. P. 109176. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109176>.
19. Mozaffari S., Ghasemi H., Tchoukov P., Czarnecki J., Nazemifard N. Lab-on-a-Chip systems in asphaltene characterization: a review of recent advances // *Energy & Fuels.* 2021. V. 35. P. 9080–9101. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00717>.
20. Kiefer J., Corsetti S. Raman and infrared spectroscopy of crude oil and its constituents // In: *Anal. charact. methods crude oil. Relat. Chichester, UK: Prod. John Wiley & Sons Ltd, 2017: P. 245–269.* <https://doi.org/10.1002/9781119286325.ch9>.
21. Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N. Transformation of petroleum asphaltenes in supercritical water // *J. Supercrit. Fluids.* 2010. V. 55. P. 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.08.009>.
22. Chibiryaev A.M., Kozhevnikov I.V., Shalygin A.S., Martyanov O.N. Transformation of petroleum asphaltenes in supercritical alcohols studied via FTIR and NMR techniques // *Energy & Fuels.* 2018. V. 32. P. 2117–2127. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01630>.
23. Rakhmatullin I.Z., Efimov S.V., Tyurin V.A., Al-Muntaser A.A., Klimovitskii A.E., Varfolomeev M.A., Klochkov V.V. Application of high resolution NMR (¹H and ¹³C) and FTIR spectroscopy for characterization of light and heavy crude oils // *J. Pet. Sci. Eng.* 2018. V. 168. P. 256–262. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.011>.
24. Guzmán-Osorio F., Domínguez-Rodríguez V., Adams R., Lobato-García C., Guerrero-Peña A., Barajas-Hernández J. Classification of petroleum origin and integrity by FTIR // *Egypt. J. Pet.* 2021. V. 30. P. 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2021.03.003>.
25. Perro A., Lebourdon G., Henry S., Lecomte S., Servant L., Marre S. Combining microfluidics and FT-IR spectroscopy: towards spatially resolved information on chemical processes // *React. Chem. Eng.* 2016. V. 1. P. 577–594. <https://doi.org/10.1039/C6RE00127K>.
26. Ewing A.V., Kazarian S.G. Recent advances in the applications of vibrational spectroscopic imaging and mapping to pharmaceutical formulations // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2018. V. 197. P. 10–29. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.12.055>.
27. Ricci C., Chan K.L.A., Kazarian S.G., Combining the tape-lift method and fourier transform infrared spectroscopic imaging for forensic applications // *Appl. Spectrosc.* 2006. V. 60. P. 1013–1021. <https://doi.org/10.1366/000370206778397434>.
28. Chan K.L.A., Niu X., de Mello A.J., Kazarian S.G., Rapid prototyping of microfluidic devices for integrating with FT-IR spectroscopic imaging // *Lab. Chip.* 2010. V. 10. P. 2170. <https://doi.org/10.1039/c004246c>.
29. Chan K.L.A., Gulati S., Edel J.B., de Mello A.J., Kazarian S.G. Chemical imaging of microfluidic flows using ATR-FTIR spectroscopy // *Lab. Chip.* 2009. V. 9. P. 2909. <https://doi.org/10.1039/b909573j>.

30. Chan K.L.A., Kazarian S.G., FT-IR Spectroscopic imaging of reactions in multiphase flow in microfluidic channels // *Anal. Chem.* 2012. V. 84. P. 4052–4056. <https://doi.org/10.1021/ac300019m>.
31. Chan K.L.A., Kazarian S.G. Aberration-free FTIR spectroscopic imaging of live cells in microfluidic devices // *Analyst.* 2013. V. 138. P. 4040. <https://doi.org/10.1039/c3an00327b>.
32. Ewing A.V., Clarke G.S., Kazarian S.G. Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopic imaging of pharmaceuticals in microfluidic devices // *Biomicrofluidics.* 2016. V. 10. P. 024125. <https://doi.org/10.1063/1.4946867>.
33. Ryu M., Kimber J.A., Sato T., Nakatani R., Hayakawa T., Romano M., Pradere C., Hovhannisyan A.A., Kazarian S.G., Morikawa J. Infrared thermo-spectroscopic imaging of styrene radical polymerization in microfluidics // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 324. P. 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.001>.
34. Chan K.L.A., Shalygin A.S., Martyanov O.N., Welton T., Kazarian S.G. High throughput study of ionic liquids in controlled environments with FTIR spectroscopic imaging // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 337. P. 116412. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116412>.
35. Tay F.H., Kazarian S.G. Study of Petroleum Heat-exchanger Deposits with ATR-FTIR Spectroscopic Imaging // *Energy & Fuels.* 2009. V. 23. P. 4059–4067. <https://doi.org/10.1021/ef900304v>.
36. Gabrienko A.A., Lai C.H., Kazarian S.G., In Situ Chemical Imaging of Asphaltene Precipitation from Crude Oil Induced by *n*-heptane // *Energy & Fuels.* 2014. V. 28. P. 964–971. <https://doi.org/10.1021/ef402255c>.
37. Gabrienko A.A., Subramani V., Martyanov O.N., Kazarian S.G. Correlation between asphaltene stability in *n*-heptane and crude oil composition revealed with *in situ* chemical imaging // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2014. V. 32. P. 243–255. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.4.243>.
38. Gabrienko A.A., Morozov E.V., Subramani V., Martyanov O.N., Kazarian S.G. Chemical visualization of asphaltene aggregation processes studied *in situ* with ATR-FTIR spectroscopic imaging and NMR imaging // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 2646–2660. <https://doi.org/10.1021/jp511891f>.
39. Gabrienko A.A., Martyanov O.N., Kazarian S.G. Effect of temperature and composition on the stability of crude oil blends studied with chemical imaging *in situ* // *Energy & Fuels.* 2015. V. 29. P. 7114–7123. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01880>.
40. Gabrienko A.A., Martyanov O.N., Kazarian S.G. Behavior of asphaltene in crude oil at high-pressure CO₂ conditions: *in situ* attenuated total reflection–fourier transform infrared spectroscopic imaging study // *Energy & Fuels.* 2016. V. 30. P. 4750–4757. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00718>.
41. Shalygin A.S., Kozhevnikov I.V., Kazarian S.G., Martyanov O.N. Spectroscopic imaging of deposition of asphaltene from crude oil under flow // *J. Pet. Sci. Eng.* 2019. V. 181. P. 106205. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106205>.
42. Шалыгин А.С., Милованов Е.С., Якушкин С.С., Мартьянов О.Н. Химическая неоднородность нефтяных осадков, образующихся в потоке флокулянта, по данным ИК-Фурье микроскопии и химической визуализации // *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. № 5. С. 632–641. <https://doi.org/10.31857/S0028242121050063>. LFNM [Shalygin A.S., Milovanov E.S., Yakushkin S.S., Martyanov O.N. Chemical heterogeneity of deposits formed in the flocculant flow from crude oil, according to FT-IR microscopy and chemical imaging // *Petrol. Chemistry.* 2021. V. 61. P. 1011–1018. <https://doi.org/10.1134/S0965544121090127>].
43. Ilyin S., Arinina M., Polyakova M., Bondarenko G., Konstantinov I., Kulichikhin V., Malkin A. Asphaltene in heavy crude oil: designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity // *J. Pet. Sci. Eng.* 2016. V. 147. P. 211–217. doi:10.1016/j.petrol.2016.06.020.
44. Acevedo S., Escobar G., Ranaudo M.A., Piñate J., Amorín A., Díaz M., Silva P. Observations about the structure and dispersion of petroleum asphaltene aggregates obtained from dialysis fractionation and characterization // *Energy & Fuels.* 1997. V. 11. P. 774–778. <https://doi.org/10.1021/ef960089n>.
45. Buenrostro-Gonzalez E., Andersen S.I., Garcia-Martinez J.A., Lira-Galeana C. Solubility molecular structure relationships of asphaltene in polar and nonpolar media // *Energy & Fuels.* 2002. V. 16. P. 732–741. <https://doi.org/10.1021/ef0102317>.
46. Петрова Л.М., Аббакумова Н.А., Зайдуллин И.М., Борисов Д.Н. Фракционирование асфальтенов из тяжелой нефти полярным растворителем и их характеристика // *Нефтехимия.* 2013. Т. 53. № 2. С. 94–100. <https://doi.org/10.7868/S0028242113020081> [Petrova L.M., Abbakumova N.A., Zaidullin I.M., Borisov D.N., Polar-solvent fractionation of asphaltene from heavy oil and their characterization // *Petrol. Chemistry.* V. 53. 2013. P. 81–86. <https://doi.org/10.1134/S0965544113020084>].
47. Morantes L.R., Percebom A.M., Mejía-Ospino E. On the molecular basis of aggregation and stability of Colombian asphaltene and their subfractions // *Fuel.* 2019. V. 241. P. 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.028>.
48. Buch L. Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment // *Fuel.* 2003. V. 82. P. 1075–1084. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00006-1).
49. Gawrys K.L., Matthew Spiecker P., Kilpatrick P.K. The role of asphaltene solubility and chemical composition on asphaltene aggregation // *Pet. Sci. Technol.* 2003. V. 21. P. 461–489. <https://doi.org/10.1081/LFT-120018533>