

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА *IN SITU* ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПАРАФИНОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ CO<sub>2</sub>

© 2022 г. А. С. Шалыгин<sup>1,2,\*</sup>, Е. В. Морозов<sup>2,3</sup>, О. Н. Мартьянов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>2</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, 660036 Россия

<sup>3</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, 660036 Россия

\*E-mail: shas@catalysis.ru

Поступила в редакцию 21 сентября 2022 г.

После доработки 14 ноября 2022 г.

Принята к публикации 8 декабря 2022 г.

Метод ИК-Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) впервые применен для исследования в режиме *in situ* процесса кристаллизации парафинов в атмосфере CO<sub>2</sub> при повышенном давлении и определения критически важного параметра – температуры начала кристаллизации парафинов (ТНКП). Для определения ТНКП при повышенном давлении использованы традиционные методы расчета, основанные на изменениях полосы маятниковых колебаний CH<sub>2</sub>-группы. Исследованы модельные растворы парафинов в *n*-додекане (10 мас. %) под давлением CO<sub>2</sub> (10, 20, 30, 40 атм) в зависимости от температуры. Экспериментально подтверждено, что рост давления CO<sub>2</sub> в системе приводит к понижению ТНКП. Кроме того, на кривой температурной зависимости пиковой интенсивности спектральной полосы, характерной для растворенного в системе CO<sub>2</sub>, наблюдается максимум, который может служить дополнительным индикатором ТНКП, что повышает точность проводимых измерений и надежность определения температуры начала кристаллизации парафинов.

**Ключевые слова:** НПВО, ИК-Фурье-спектроскопия, парафины, температура начала кристаллизации парафинов (ТНКП), давление CO<sub>2</sub>

**DOI:** 10.31857/S0028242122060089, **EDN:** NPTKOU

Несмотря на бурное развитие альтернативных источников энергии, мировое потребление ископаемого жидкого углеводородного сырья продолжает увеличиваться [1]. В связи с этим повышается актуальность развития методов более полного извлечения нефти.

По типу давления в нефтяном пласте и технологии извлечения нефти методы добычи подразделяются на: первичный, вторичный и третичный. Первичный метод – нефть извлекается благодаря естественным процессам. Вторичный метод –

закачка пара и газа – начинается в том случае, когда первичный метод уже не дает ожидаемого результата. Известно, что первичные и вторичные методы добычи нефти обеспечивают извлечение только около 30–50% нефти из пласта [2, 3]. Это стимулирует развитие и применение третичных методов увеличения нефтеотдачи (МУН), которые способны повысить извлечение нефти до 70% и более [4, 5]. Среди последних можно выделить три основных направления: нагнетание газа в пласт, термическое нагревание нефти в пласте, что дела-

ет ее менее вязкой, и химически методы – закачка минерализованной воды, газовой смеси, растворов щелочи и др. При этом первое направление является наиболее перспективным и развиваемым на сегодняшний день [6].

Для газового вытеснения применяют дымовые газы, азот, природный газ и  $\text{CO}_2$ , который имеет, возможно, наилучшие перспективы использования [7]. Углекислый газ хорошо зарекомендовал себя благодаря высокой эффективности охвата нефтяных пластов; кроме того, его утилизация вносит вклад в сокращение выбросов парниковых газов [8]. Однако, использование  $\text{CO}_2$  для МУН сопряжено с проблемами неконтролируемого образования отложений, что может приводить как к уменьшению проницаемости самой породы (за счет закупорки пор), так и изменению смачиваемости ее поверхности [9]. Таким образом, использование  $\text{CO}_2$  в некоторых случаях может приводить к снижению эффективности нефтеотдачи в целом, а также к ряду проблем с дальнейшим использованием скважин и всего нефтяного коллектора.

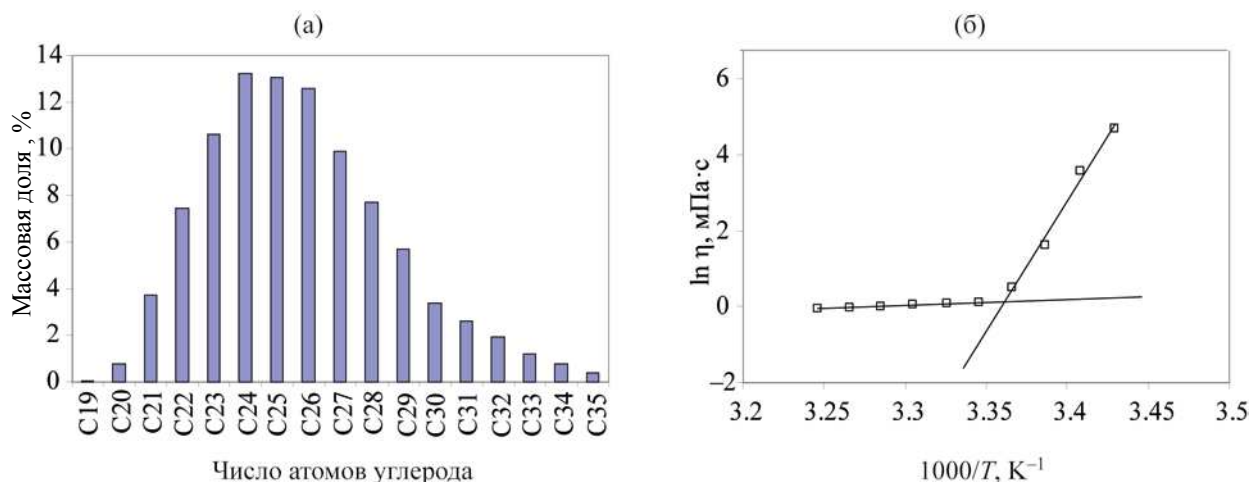
Основными компонентами отложений, формируемых в процессе нефтедобычи, являются асфальтены и высокомолекулярные парафины. Однако, если эффекту влияния  $\text{CO}_2$  на процессы образования смолисто-асфальтеновых отложений в литературе уделяется большое внимание [10–12], то влияние  $\text{CO}_2$  на поведение парафинов, растворенных в нефтях, изучено слабо. Например, в литературе представлены данные по фазовому равновесию *n*-алканов в двойных и тройных системах, а также фазовые диаграммы для смесей чистых веществ [13–16] в присутствии  $\text{CO}_2$ , но практически отсутствуют данные по исследованию фазового поведения сложных смесей парафинов и влияния  $\text{CO}_2$  на процессы образования парафинистых отложений.

Причиной недостатка таких данных является ограниченная возможность применения существующих методов исследования парафинистых систем, таких как визуальное наблюдение, дифференциальная сканирующая калориметрия, вискозиметрия, кросс-поляризационная микроскопия и др. Большинство доступных методов работают лишь при атмосферном давлении, в то время, как для проведения исследований при повышенном давлении требуется их существенная модификация. Так, дифференциальная сканирующая калориме-

трия при повышенном давлении была применена для исследования эффекта влияния давления  $\text{CO}_2$  на ТНКП ряда сырых нефтей [17]. Исследования систем *n*-алканы– $\text{CO}_2$  [13–16], проведенные с помощью визуальных методов контроля, были дополнены последующим термодинамическим моделированием. В частности, в работе [15] были исследованы фазовые равновесия для смесей ряда *n*-алканов  $\text{C}_{10}/\text{C}_{20}$ ,  $\text{C}_{10}/\text{C}_{24}$ ,  $\text{C}_{10}/\text{C}_{20}/\text{C}_{24}$ , а в работе [16] – смеси *n*-алканов  $\text{C}_{12}/\text{C}_{16}/\text{C}_{22}/\text{C}_{23}/\text{C}_{24}$  под давлением  $\text{CO}_2$ .

Метод ИК-Фурье-спектроскопии довольно широко используется для исследования *n*-алканов и фазовых переходов в их смесях [18–20]. Однако в литературе отсутствуют данные по применению данного метода для исследования фазового поведения парафинов в атмосфере  $\text{CO}_2$  при повышенном давлении. В то же время, разновидность данного метода – ИК-Фурье-спектроскопия нарушенного внутреннего отражения (НПВО) – хорошо зарекомендовала себя при исследовании систем в режиме *in situ*, то есть непосредственного наблюдения изменений либо превращений в режиме реального времени, включая исследования при высоком давлении газов [21–24]. Это обеспечивается сравнительной легкостью пробоподготовки и монтажа устройств, позволяющих работать под давлением на алмазных призмах НПВО: нет необходимости герметизировать окна, достаточно просто получить маленькую длину оптического пути (1–10 мкм); появляется возможность регистрации спектров плотных газов и сильно поглощающих объектов без превышения значений интенсивности полос поглощения, максимально допустимых для регистрации спектрометром; малый объем ячейки высокого давления делает работы безопасными [25]. Метод ИК-Фурье-спектроскопии НПВО широко используется для исследования поведения полимеров в атмосфере  $\text{CO}_2$  при повышенном давлении, в том числе в сверхкритическом состоянии [26, 27], а также может успешно применяться для изучения в режиме *in situ* процесса осаждения асфальтенов, индуцированного углекислым газом [22].

Описанные достоинства данного метода делают привлекательным его использование для исследования фазового поведения парафинов в присутствии  $\text{CO}_2$ .



**Рис. 1.** Молекулярный состав исследуемых парафинов (т. пл. 52–57°C) (а) и зависимость вязкости в аррениусовских координатах ( $\ln [\eta]$ ) от обратной температуры для 10 мас. %-ного раствора парафинов (б), где пересечение кривых показывает температуру начала кристаллизации парафинов.

Цель работы – продемонстрировать возможность измерения температуры начала кристаллизации парафинов при повышенном давлении CO<sub>2</sub> методом ИК-Фурье-спектроскопии НПВО в режиме *in situ*.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

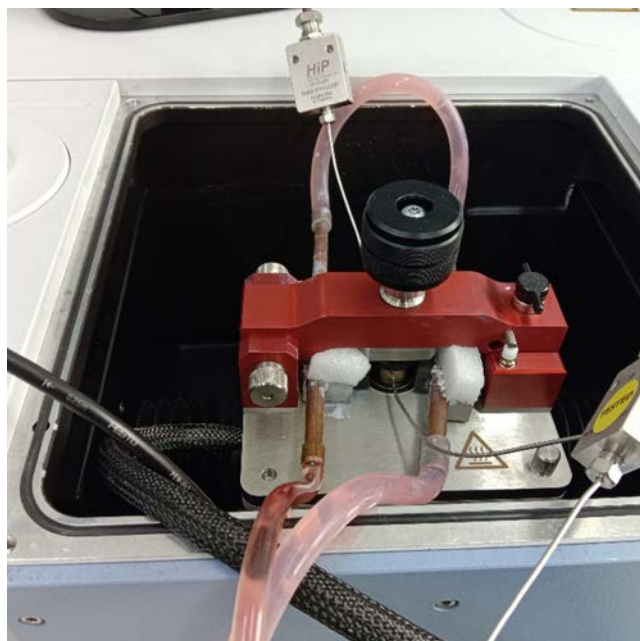
Для проведения исследований были приготовлены образцы, содержащие *n*-додекан (90 мас. %, ч.д.а., НеваРеактив, Россия) и растворенные в нем парафины (10 мас. %, т. пл. 53–57°C, Sigma Aldrich, США). Углекислый газ приобретен в ООО «Чистые газы» (Новосибирск, Россия). Молекулярный состав парафинов представлен на рис. 1а.

Предварительно ТНКП, растворенных в *n*-додекане, была независимо определена методом вискозиметрии на вибрационном вискозиметре SV-10A (AND, Япония) с ячейкой, температуру которой регулировали с помощью внешнего термостата (M01M, Термэкс, Россия).

Известно [28], что при высоких температурах, когда парафины полностью растворены в системе, зависимость их вязкости от температуры в аррениусовских координатах  $\ln [\eta]$  от  $1/T$  имеет линейный характер. Однако, образование твердых частиц парафинов в процессе охлаждения раствора приводит к тому, что наклон линейной зависимости этих координатах существенно меняется (рис. 1б), что

позволяет с высокой точностью определить значение ТНКП, которая для исследуемой системы составила 24.5°C.

Эксперименты по определению температуры начала кристаллизации парафинов методом ИК-Фурье-спектроскопии НПВО проводили с использованием ИК-Фурье-спектрометра Vertex 70V (Bruker, Германия) с охлаждаемым МСТ-детектором, оснащенный нагреваемой приставкой НПВО Golden Gate (Specac, Великобритания) с алмазной призмой, с возможностью контроля температуры  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  при помощи USB-контроллера. НПВО-ИК-спектры в режиме регистрировали с разрешением  $2\text{ см}^{-1}$ , количество сканирований варьировалось от 64 до 128. Для регистрации спектров при повышенном давлении газов использовали стальную ячейку, которую прижимали вокруг рабочей поверхности алмазной призмы НПВО и герметизировали с помощью тефлоновой прокладки. Ячейку удерживали на месте при помощи зажима, встроенного с приставку Golden Gate (рис. 2). Давление газов регулировали с помощью шприцевого насоса Teledyne ISCO D260 (США) с точностью 0.5% полной шкалы манометра. Охлаждение приставки осуществляли посредством охлаждения стальной пластины, куда была встроена алмазная призма НПВО. На поверхности стальной пластины были закреплены теплообменники из алюминия, соеди-



**Рис. 2.** Фотография приставки НПВО (Golden Gate) в кюветном отделении ИК-Фурье-спектрометра с установленными теплообменниками и прижатой к рабочей поверхности призмы НПВО ячейкой высокого давления.

ненные с термостатом ЛОИП (модель FT-316-40, Россия) через медные трубки. Для лучшего охлаждения все соединения смазывали термопастой.

Образец раствора парафинов в *n*-додекане в охлажденном виде помещали в стальную ячейку высокого давления, которую прижимали к рабочей поверхности алмазной призмы НПВО. Далее температуру повышали до значения, при котором раствор парафинов становился полностью гомогенным, после чего в систему подавали необходимое давление газа от 10 до 40 атм. Систему выдерживали примерно 30–50 мин до полного растворения газа, что контролировали по регистрации НПВО-ИК-спектров. Затем температуру контролируемо понижали с шагом от 1 до 4°C. При каждой температуре раствор выдерживался 20–40 мин для достижения равновесного состояния.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед проведением экспериментов по исследованию поведения раствора парафинов в атмосфере CO<sub>2</sub> при повышенном давлении были зарегистрированы НПВО-ИК-спектры при атмосферном

давлении и различных температурах. НПВО-ИК-спектры раствора парафинов при температурах от 33 до 12°C показаны на рис. 3. Спектры нормальных парафинов характеризуются набором полос в области C–H валентных колебаний (3000–2800 см<sup>-1</sup>). Полосы 2957 и 2872 см<sup>-1</sup> характерны для асимметричных и симметричных валентных колебаний C–H-связей в CH<sub>3</sub>-группах, полосы 2921 и 2823 см<sup>-1</sup> – для таких же колебаний C–H-связей в CH<sub>2</sub>-группах (рис. 3). В области 1520–1350 см<sup>-1</sup> присутствуют полосы, характерные для деформационных колебаний CH<sub>3</sub>- и CH<sub>2</sub>-групп; полоса 1467 см<sup>-1</sup> характерна для симметричных деформационных колебаний CH<sub>2</sub>-группы, полосы 1458 и 1378 см<sup>-1</sup> – для асимметричных и симметричных деформационных колебаний CH<sub>3</sub>-групп (рис. 3в). Также присутствует поглощение в области 750–700 см<sup>-1</sup>, характерное для маятниковых колебаний CH<sub>2</sub>-групп (рис. 3г).

При понижении температуры раствора парафинов происходит изменение положения и интенсивности полос, характерных для CH<sub>2</sub>-групп. Так, для полос асимметричных и симметричных валентных колебаний групп CH<sub>2</sub> наблюдается смещение от 2921 к 2917 и от 2853 к 2849 см<sup>-1</sup> и увеличение их интенсивности (рис. 3б). Изменяется полоса деформационных колебаний CH<sub>2</sub>-групп, появляется полоса 1462 см<sup>-1</sup>, интенсивность которой увеличивается с понижением температуры (рис. 3в). Наиболее значительные изменения наблюдаются для маятниковых колебаний CH<sub>2</sub>-групп – появляется полоса 730 см<sup>-1</sup> (рис. 3г). Все эти изменения характерны для перехода парафинов из жидкого в твердое состояние. Природа наблюдаемого изменения поглощения ИК-излучения подробно описана в работах [29, 30], что позволяет использовать регистрируемые изменения ИК-спектров для однозначного определения температуры фазовых переходов для парафинов и парафинсодержащих систем: нефтяных парафинов [31], битумов [32], битумных вязущих веществ [33].

После получения реперных данных (без CO<sub>2</sub>), были исследованы спектральные изменения раствора парафинов в атмосфере CO<sub>2</sub> при заданном давлении и температуре. На рис. 4 в качестве примера приведены НПВО-ИК-спектры раствора парафинов при 34°C и атмосферном давлении (без CO<sub>2</sub>), а также в атмосфере CO<sub>2</sub> при давлении 10,

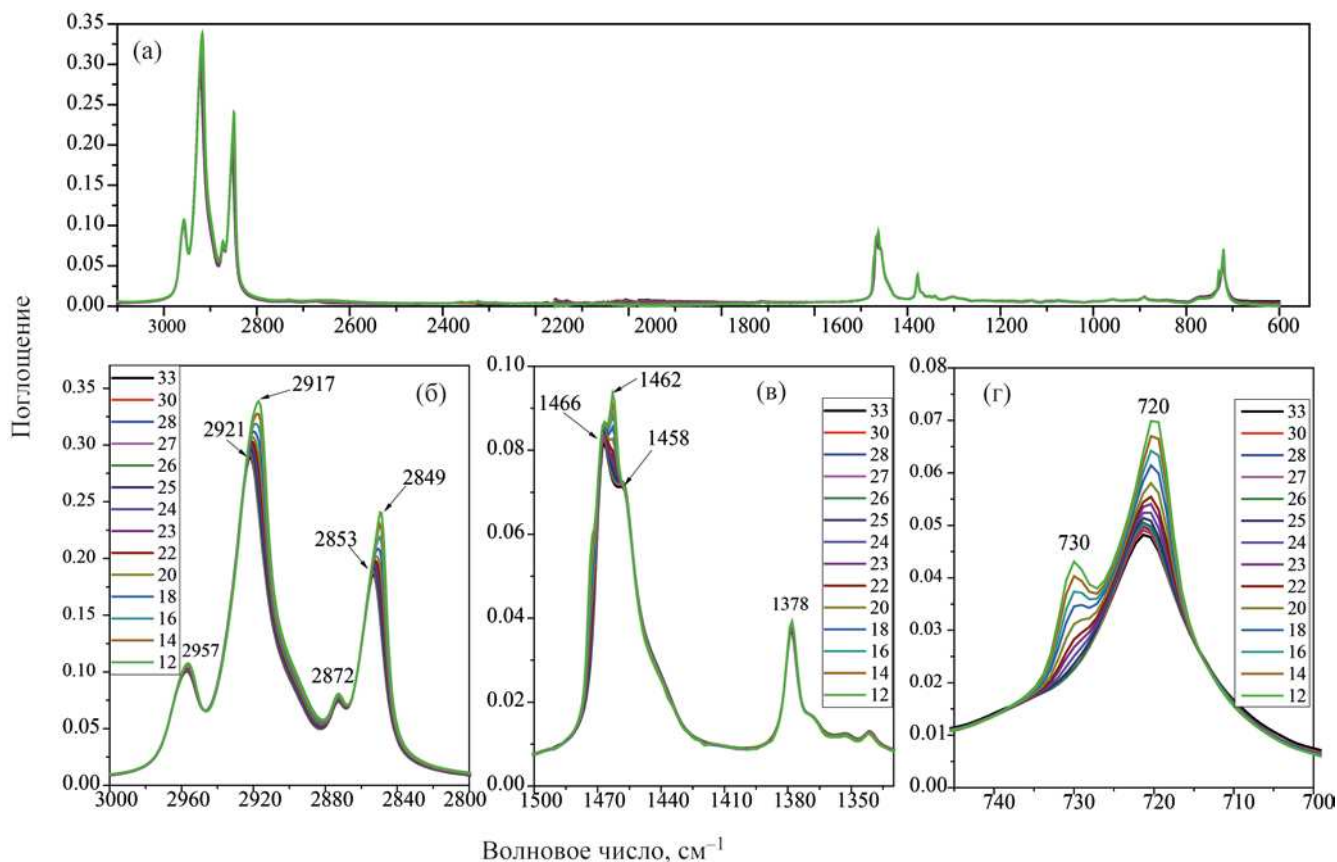


Рис. 3. НПВО-ИК-спектры раствора парафина 10 мас. % в *n*-додекане при разных температурах (указаны на рисунках).

20, 30 и 40 атм. В атмосфере  $\text{CO}_2$  в НПВО-ИК-спектрах появляются две дополнительные полосы 2335 ( $\nu_3$ , ассиметричные валентные колебания связи  $\text{C}=\text{O}$ ) и  $659 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ , деформационные колебания связей  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ), которые соответствуют растворенному  $\text{CO}_2$ . Наблюдаемое уменьшение поглощения полос раствора парафинов показывает, что  $\text{CO}_2$  поглощается раствором. Волновые числа полос  $\nu_3$  и  $\nu_2$  для  $\text{CO}_2$  совпадают с данными по сорбции  $\text{CO}_2$  полиэтиленом [34] и очень близки к значениям для  $\text{CO}_2$ , сорбированного полибутадиемом (2334 и  $657 \text{ см}^{-1}$ ) [35]. Кроме того, отсутствует расщепление полосы  $\nu_2$ , которое наблюдается при сорбции на полимеры и материалы с функциональными группами, например, карбонильной [34, 35]. Это подтверждает отсутствие какого-либо взаимодействия молекул  $\text{CO}_2$  с молекулами парафинов и *n*-додекана.

На рис. 5 приведены НПВО-ИК-спектры раствора парафинов при повышенном давлении  $\text{CO}_2$

(30 атм) при разных температурах. Отдельно приведена область валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  связей (рис. 5а), область валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  (рис. 5б), область деформационных колебаний  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп (рис. 5в) и область маятниковых колебаний  $\text{CH}_2$ -групп (рис. 5г). Аналогично раствору парафинов при атмосферном давлении в отсутствие  $\text{CO}_2$ , понижение температуры раствора парафинов в атмосфере  $\text{CO}_2$  при 30 атм приводит к изменению положения и интенсивности полос, характерных для  $\text{CH}_2$ -групп. Для  $\text{C}-\text{H}$  валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп наблюдается сдвиг полос поглощения (рис. 5а); в области, характерной для деформационных колебаний, появляется полоса  $1462 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5в), а в области, характерной для маятниковых колебаний – полоса  $730 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5г). Важное отличие данных спектров от таковых для раствора парафинов при атмосферном давлении – в атмосфере  $\text{CO}_2$  изменения в спектре появляются при более низкой температуре. Также с пониже-

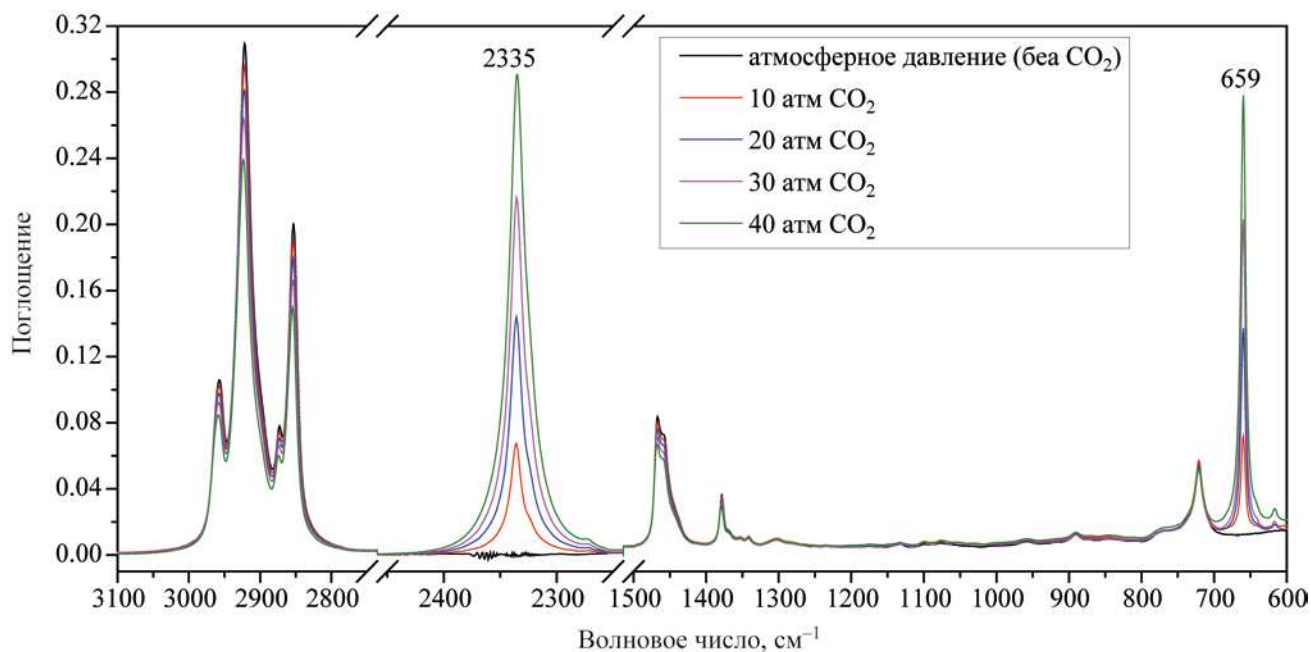


Рис. 4. НПВО-ИК-спектры раствора парафинов в *n*-додекане при 34°C и атмосферном давлении (без CO<sub>2</sub>) и в атмосфере CO<sub>2</sub> при давлении 10–40 атм. Показаны полосы ассиметричных валентных колебаний ( $\nu_3$ , при 2335 см<sup>-1</sup>) и деформационных колебаний ( $\nu_2$ , при 659 см<sup>-1</sup>) растворенного CO<sub>2</sub>.

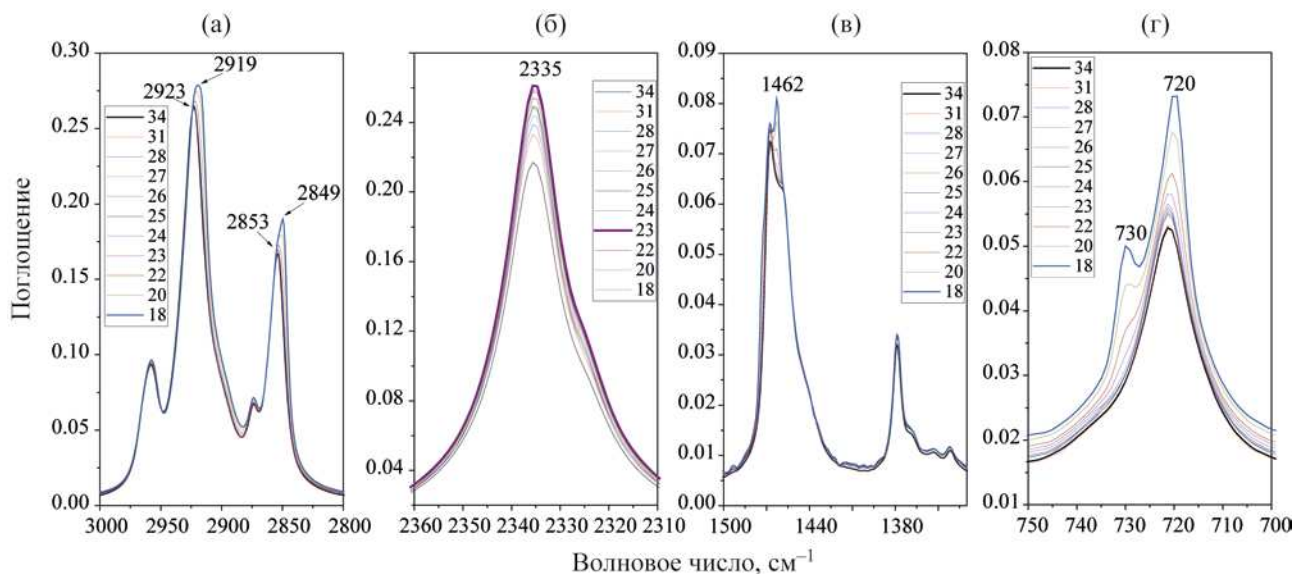


Рис. 5. НПВО-ИК-спектры раствора 10 мас. % парафинов в *n*-додекане под давлением CO<sub>2</sub> 30 атм при разных температурах.

ем температуры наблюдается повышение интенсивности полосы C=O валентных колебаний, при этом максимум интенсивности можно наблюдать при температуре 23°C.

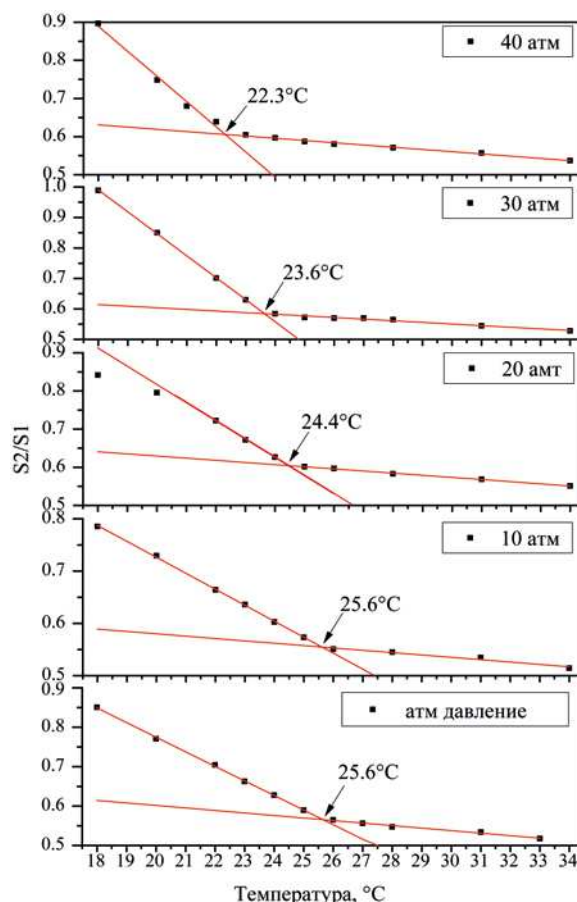
ТНКП определяется по изменению полосы 720 см<sup>-1</sup> маятниковых колебаний CH<sub>2</sub>-групп. Для

этого строится зависимость интегральной интенсивности этого пика в диапазоне 735–715 см<sup>-1</sup> от температуры. Температура, при которой происходит изменение наклона этой кривой от температуры, и является ТНКП [36]. Основываясь на том, что существует линейная зависимость интегральной

интенсивности от количества твердого углеводорода, как было показано в работе [37], авторы работы [36] предложили количественный метод определения осажденных парафинов для сырой нефти и показали хорошую корреляцию с методом центрифугирования. В патенте [38] было предложено нормировать интегральную интенсивность полосы 735–715 см<sup>-1</sup> (S2) на интегральную интенсивность полосы 1402–1324 см<sup>-1</sup> (S1), чтобы исключить неконтролируемые ошибки при регистрации спектров (изменения положения образца, температуры и стабильности спектрометра и др.). Дело в том, что полосы в диапазоне 1402–1324 см<sup>-1</sup> характерны для деформационных колебаний СН<sub>3</sub>-групп и не изменяются в зависимости от температуры образца.

На рис. 6 представлены зависимости отношений S2/S1 от температуры для раствора парафина при атмосферном давлении (без CO<sub>2</sub>) и различном давлении CO<sub>2</sub> (10, 20, 30 и 40 атм). Во всех случаях видны две области, в которых экспериментальные точки можно аппроксимировать прямой линией. Пересечение линий является температурой начала кристаллизации парафинов. При атмосферном давлении без CO<sub>2</sub> и при давлении CO<sub>2</sub> 10 атм. температура начала кристаллизации составляет 25.6°C. Это значение несколько выше того, что было обнаружено с помощью вискозиметрии (24.5°C). Данное различие связано с тем, что для надежной фиксации изменения вязкости раствора необходимо образование ~1% твердых частиц в системе [28], в то время как методы ИК-Фурье-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии являются более чувствительными к образованию первичных кристаллов парафинов, что дает более высокие значения ТНКП [28].

При давлении CO<sub>2</sub> 20 атм ТНКП составила 24.4°C, при 30 атм – 23.6°C, а при 40 атм соответственно 22.3°C. Следовательно, увеличение давления CO<sub>2</sub> приводит к понижению такой температуры. Полученные в работе результаты хорошо согласуются с литературными данными, где было обнаружено уменьшение ТНКП с ростом давления углекислого газа в сырых нефтях [17]. Кроме того, это согласуется с результатами термодинамического моделирования двойных и тройных систем, содержащих парафины и *n*-алканы в присутствии CO<sub>2</sub> [15, 16]. Таким образом, метод ИК-Фурье-спектроскопии НПВО при



**Рис. 6.** Зависимость отношения S2/S1 от температуры для раствора парафинов при атмосферном давлении и под давлением CO<sub>2</sub> (10, 20, 30, 40 атм).

повышенном давлении может применяться в режиме *in situ* для надежного определения температуры начала кристаллизации парафинов.

Интересным оказалось поведение интенсивности полос, характерных для растворенного в системе CO<sub>2</sub>. На рис. 7 показаны зависимости пиковой интенсивности полосы валентных колебаний CO<sub>2</sub> от температуры при различном давлении CO<sub>2</sub> (10, 20, 30, 40 атм). При понижении температуры наблюдается увеличение интенсивности полосы, что связано с увеличением растворимости CO<sub>2</sub> при понижении температуры. Вместе с этим в окрестности ТНКП на кривых воспроизводимо регистрируется максимум, который можно связать с особенностями регистрации ИК-спектров в режиме НПВО. Как известно, в режиме НПВО ИК-излучение проникает в образец на определенную глубину

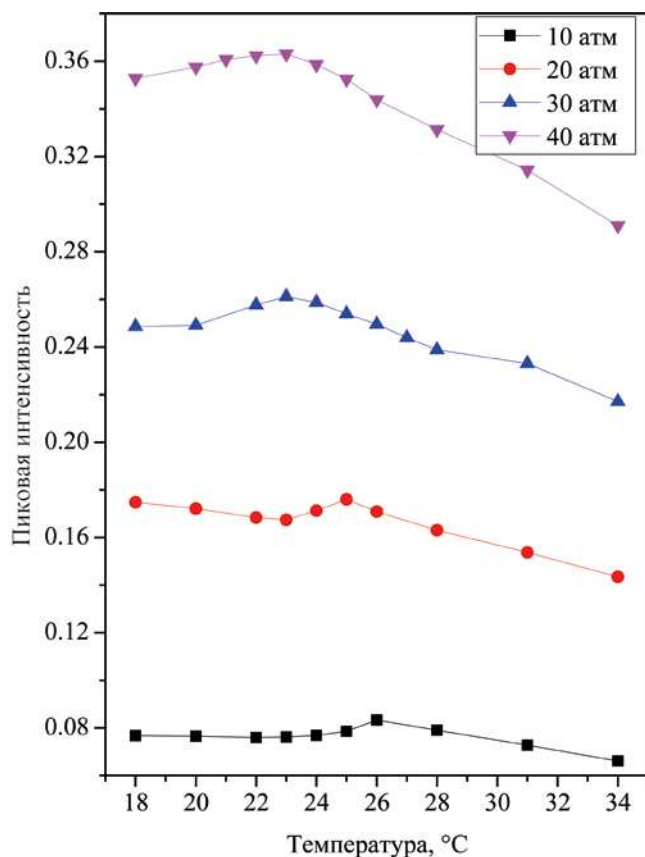


Рис. 7. Зависимость пиковой интенсивности полосы валентных колебания CO<sub>2</sub> от температуры при давлении CO<sub>2</sub> (10, 20, 30, 40 атм).

(эффективную толщину), которая зависит от показателей преломления материала призмы НПВО и исследуемого образца, угла падения ИК-луча к плоскости соприкосновения НПВО-призмы с образцом и длины волны падающего излучения. Все эти параметры входят в уравнение для расчета эффективной глубины проникновения [39]. Например, эффективная глубина проникновения для *n*-додекана при волновом числе 2335 и 730 см<sup>-1</sup> равна, соответственно, 1.36 и 4.35 мкм (показатель преломления *n*-додекана равен 1.4216, угол падения луча для используемой НПВО приставки равен 45°). В литературе отсутствуют свидетельства растворимости CO<sub>2</sub> в твердом парафине при таких давлениях. Таким образом, уменьшение интенсивности полосы, характерной для CO<sub>2</sub>, можно связать с образованием микрокристаллов парафинов и, как

следствие, с уменьшением относительной концентрации CO<sub>2</sub> в области эффективного проникновения ИК-луча. Соответственно, максимум на кривой пиковой интенсивности полосы, характерной для растворенного CO<sub>2</sub>, можно также использовать, как индикатор начала процесса кристаллизации парафинов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе впервые проведено прямое экспериментальное измерение температуры начала кристаллизации парафинов при повышенном давлении CO<sub>2</sub> с использованием метода ИК-Фурье-спектроскопии НПВО в режиме *in situ* и показана эффективность предложенной методики.

С помощью представленной методики подтверждено, что с ростом давления CO<sub>2</sub> понижается ТНКП, что хорошо согласуется с литературными данными по термодинамическому моделированию фазового поведения смесей *n*-алканов. Кроме того, обнаружено уменьшение интенсивности полос поглощения, характерных для CO<sub>2</sub>, после достижения ТНКП при понижении температуры. Согласно известным литературным данным, микрокристаллы парафинов, образующиеся ниже ТНКП, не содержат растворенный CO<sub>2</sub>. Поэтому наблюдаемые особенности вероятно связаны с тем, что образующиеся микрокристаллы парафинов на эффективной глубине проникновения ИК-луча приводят к уменьшению видимой концентрации CO<sub>2</sub>, что выражается в понижении интенсивности характерных для CO<sub>2</sub> полос поглощения в ИК-спектрах, записанных в режиме НПВО. Полученные результаты демонстрируют применимость и надежность предложенного подхода для решения практических задач, связанных с повышением эффективности процессов, лежащих в основе методов увеличения нефтеотдачи.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00171, <http://rscf.ru/project/21-13-00171/>)



КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Морозов Евгений Владимирович, к.ф.-м.н., с.н.с., ORCID <https://orcid.org/0000-0003-1561-3937>

Мартянов Олег Николаевич, д.х.н, зам. директора института, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9999-8680>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karacan R., Mukhtarov S., Barış İ., İşleyen A., Yardımcı M.E. The Impact of oil price on transition toward renewable energy consumption? evidence from russia // *Energies*. 2021. V. 14. P. 2947. <https://doi.org/10.3390/en14102947>
2. Nabipour M., Escrochi M., Ayatollahi S., Boukadi F., Wadhahi M., Maamari R., Bemani A. Laboratory investigation of thermally-assisted gas–oil gravity drainage for secondary and tertiary oil recovery in fractured models // *J. Pet. Sci. Eng.* 2007. V. 55. P. 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.04.013>
3. Esene C., Rezaei N., Aborig A., Zendejboudi S. Comprehensive review of carbonated water injection for enhanced oil recovery // *Fuel*. 2019. V. 237. P. 1086–1107. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.106>
4. Lake L.W., Johns R., Rossen B., Pope G. Fundamentals of enhanced oil recovery. Society of Petroleum Engineers. 2014. P. 496. <https://doi.org/10.2118/9781613993286>
5. Alvarado V., Manrique E. Enhanced Oil Recovery: An Update Review // *Energies*. 2010 V. 3. P. 1529–1575. <https://doi.org/10.3390/en3091529>
6. Speight J.G. Enhanced recovery methods for heavy oil and tar sands. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 2013. 345 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-15525-0>
7. Massarweh O., Abushaikha A.S. A review of recent developments in CO<sub>2</sub> mobility control in enhanced oil recovery // *Petroleum*. 2022. V. 8. P. 291–317. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2021.05.002>
8. Núñez-López V., Moskal E. Potential of CO<sub>2</sub>-EOR for Near-Term Decarbonization // *Front. Clim.* 2019. V. 1. <https://doi.org/10.3389/fclim.2019.00005>
9. Tan Y., Li Q., Xu L., Ghaffar A., Zhou X., Li P. A critical review of carbon dioxide enhanced oil recovery in carbonate reservoirs // *Fuel*. 2022. V. 328. P. 125256. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125256>
10. Cruz A.A., Amaral M., Santos D., Palma A., Franceschi E., Borges G.R., Coutinho J.A.P., Palácio J., Dariva C. CO<sub>2</sub> influence on asphaltene precipitation // *J. Supercrit. Fluids*. 2019. V. 143. P. 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.08.005>
11. Dashti H., Zanganeh P., Kord S., Ayatollahi S., Amiri A. Mechanistic study to investigate the effects of different gas injection scenarios on the rate of asphaltene deposition: An experimental approach // *Fuel*. 2020. V. 262. P. 116615. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116615>
12. Wang P., Zhao F., Hou J., Lu G., Zhang M., Wang Z. Comparative analysis of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and gas mixture injection on asphaltene deposition pressure in reservoir conditions // *Energies*. 2018. V. 11. P. 2483. <https://doi.org/10.3390/en11092483>
13. Rodriguez-Reartes S.B., Cismondi M., Franceschi E., Corazza M.L., Oliveira J.V., Zabaloy M.S. High-pressure phase equilibria of systems carbon dioxide+ n-eicosane and propane+n-eicosane // *J. Supercrit. Fluids*. 2009. V. 50. P. 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.06.017>
14. da Silva V.M., do Carmo R.P., Fleming F.P., Daridon J.-L., Pauly J., Tavares F.W. High pressure phase equilibria of carbon dioxide + n-alkanes mixtures: Experimental data and modeling // *Fluid Phase Equilib.* 2018. V. 463. P. 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.01.029>
15. Jaramillo W.A.G., da Silva V.M., do Carmo R.P., Braga A.J.O., Ndiaye P.M., Tavares F.W. Experimental high-pressure phase equilibria of carbon dioxide/ n-alkanes mixtures and model-parameters for solid-phase obtained from DSC thermograms // *Fluid Phase Equilib.* 2020. V. 526. P. 112802. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112802>
16. Eniolorunda O.V., Chapoy A., Burgass R. Phase equilibria of waxy live oil systems containing CO<sub>2</sub>: Experimental measurements and thermodynamic modeling // *Energy & Fuels*. V. 35. 2021. P. 3731–3741. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02977>

17. Hosseinipour A., Japper-Jaafar A.B., Yusup S. The effect of CO<sub>2</sub> on Wax Appearance Temperature of Crude Oils // *Procedia Eng.* 2016. V. 148. P. 1022–1029. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.580>
18. Sasaki K., Inayoshi N., Tashiro K. *In Situ* FTIR-ATR observation of phase transition behavior of *n*-alkane molecules induced by friction motion on a metal interface // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 3287–3291. <https://doi.org/10.1021/jp809864m>
19. Gur'eva S.A., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Volchek B.Z., Medvedeva D.A. Crystal structure transformations during phase transitions in homologues of *n*-alkanes: C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>, C<sub>25</sub>H<sub>52</sub> as revealed by FT-IR spectroscopy // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. V. 1400. P. 055040. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1400/5/055040>
20. Ryu M., Romano M., Batsale J.C., Pradere C., Morikawa J. Microscale spectroscopic thermal imaging of *n*-alkanes // *Quant. Infrared Thermogr. J.* 2017. V. 14. P. 154–163. <https://doi.org/10.1080/17686733.2016.1234672>
21. Ewing A.V., Gabrienko A.A., Semikolenov S.V., Dubkov K.A., Kazarian S.G. How do intermolecular interactions affect swelling of polyketones with a differing number of carbonyl groups? An *in situ* ATR-FTIR spectroscopic study of CO<sub>2</sub> Sorption in Polymers // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 431–440. <https://doi.org/10.1021/jp510208e>
22. Gabrienko A.A., Martyanov O.N., Kazarian S.G. Behavior of asphaltenes in crude oil at high-pressure CO<sub>2</sub> 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>
23. Shalygin A.S., Nesterov N.S., Prihod'ko S.A., Adonin N.Y., Martyanov O.N., Kazarian S.G. Interactions of CO<sub>2</sub> with the homologous series of C<sub>*n*</sub>MIMBF<sub>4</sub> ionic liquids studied *in situ* ATR-FTIR spectroscopy: spectral characteristics, thermodynamic parameters and their correlation // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 315. P. 113694. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113694>
24. Kovalev E.P., Shalygin A.S., Shubin A.A., Kozhevnikov I.V., Prihod'ko S.A., Adonin N.Y., Kazarian S.G., Martyanov O.N. Interactions of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> with the homologous series [C<sub>*n*</sub>MIM][BF<sub>4</sub>] ionic liquids at high pressure studied by *in situ* ATR-FTIR spectroscopy // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 348. P. 118082. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118082>
25. Kazarian S.G. Applications of FTIR spectroscopy to supercritical fluid drying, extraction and impregnation // *Appl. Spectrosc. Rev.* 1997. V. 32. P. 301–348. <https://doi.org/10.1080/05704929708003318>
26. Ewing A.V., Kazarian S.G. Current trends and opportunities for the applications of *in situ* vibrational spectroscopy to investigate the supercritical fluid processing of polymers // *J. Supercrit. Fluids.* 2018. V. 134. P. 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.011>
27. Champeau M., Thomassin J.-M., Jérôme C., Tassaing T. *In situ* FTIR micro-spectroscopy to investigate polymeric fibers under supercritical carbon dioxide: CO<sub>2</sub> sorption and swelling measurements // *J. Supercrit. Fluids.* 2014. V. 90. P. 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.03.006>
28. Coutinho J.A.P., Davidon J.-L. The Limitations of the cloud point measurement techniques and the influence of the oil composition on its detection // *Pet. Sci. Technol.* 2005. V. 23. P. 1113–1128. <https://doi.org/10.1081/LFT-200035541>
29. Zerbi G., Magni R., Gussoni M., Moritz K.H., Bigotto A., Dirlikov S. Molecular mechanics for phase transition and melting of *n*-alkanes: a spectroscopic study of molecular mobility of solid *n*-nonadecane // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75. P. 3175–3194. <https://doi.org/10.1063/1.442490>
30. Makarenko S., Puchkovska G., Kotelnikova E., Filatov S. Spectroscopic study of rotation-crystalline modifications of mixtures of *n*-paraffins C<sub>22</sub>–C<sub>24</sub> // *J. Mol. Struct.* 2004. V. 704. P. 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.01.046>
31. Gupta A.K., Brouwer L., Severin D. Phase transitions in petroleum waxes determined by infrared spectroscopy // *Pet. Sci. Technol.* 1998. V. 16. P. 59–69. <https://doi.org/10.1080/10916469808949772>
32. Nivitha M.R., Prasad E., Krishnan J.M. Transitions in unmodified and modified bitumen using FTIR spectroscopy // *Mater. Struct.* 2019. V. 52. P. 7. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1308-7>
33. Ding H., Hesp S.A.M. Quantification of crystalline wax in asphalt binders using variable-temperature Fourier-transform infrared spectroscopy // *Fuel.* 2020. V. 277. P. 118220. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118220>
34. Kazarian S.G., Vincent M.F., Bright F.V., Liotta C.L., Eckert C.A. Specific Intermolecular Interaction of Carbon Dioxide with Polymers // *J. Am. Chem. Soc.*

1996. V. 118. P. 1729–1736. <https://doi.org/10.1021/ja950416q>
35. *Gabrienko A.A., Ewing A.V., Chibiryayev A.M., Agafontsev A.M., Dubkov K.A., Kazarian S.G.* New insights into the mechanism of interaction between CO<sub>2</sub> and polymers from thermodynamic parameters obtained by in situ ATR-FTIR spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 6465–6475. <https://doi.org/10.1039/c5cp06431g>
36. *Roehner R.M., Hanson F.V.* Determination of wax precipitation temperature and amount of precipitated solid wax versus temperature for crude oils using FT-IR spectroscopy // *Energy & Fuels*. 2001. V. 15. P. 756–763. <https://doi.org/10.1021/ef010016q>
37. *Snyder R.G., Maroncelli M., Strauss H.L., Hallmark V.M.* Temperature and phase behavior of infrared intensities: the poly(methylene) chain // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. P. 5623–5630. <https://doi.org/10.1021/j100280a030>
38. *Oh K.* Prediction of wax appearance temperature and solid wax amount by reduced spectral analysis using FTIR spectroscopy // Patent USA № 8,326,548 B2, 2011.
39. *Harrick N.J.* Internal reflection spectroscopy, 1967. 335 p. [*Харрик Н.*, Спектрокопия внутреннего отражения. М.: МИР, 1970. 335 с.].