

ХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ НЕФТЯНЫХ ОСАДКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПОТОКЕ ФЛОКУЛЯНТА, ПО ДАННЫМ ИК-ФУРЬЕ МИКРОСКОПИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

© 2021 г. А. С. Шалыгин^{1,*}, Е. С. Милованов¹, С. С. Якушкин¹, О. Н. Мартьянов¹

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

*E-mail: shas@catalysis.ru

Поступила в редакцию 21 апреля 2021 г.

После доработки 8 июля 2021

Принята к публикации 3 августа 2021 г.

С использованием ИК-микроскопа и макрокамеры спектроскопической визуализации (ИМАС) с матричным детектированием исследованы асфальтенсодержащие осадки, сформированные на поверхности CaF_2 -окон потоком *n*-гептана в микрожидкостном устройстве. Это первый пример инфракрасной визуализации осадков из сырой нефти *ex situ*, сформированных в динамических условиях потока флокулянта. Показано, что быстрый процесс агрегации асфальтенов в потоке *n*-гептана приводит к формированию осадка, который насыщен определенными функциональными группами, содержащими гетероатомы O–H, N–H, C=O, C–O, S=O.

Ключевые слова: ИК-Фурье микроскопия, инфракрасная визуализация, химическая визуализация, нефть, асфальтены, микрожидкостные устройства

DOI: 10.31857/S0028242121050063

Как известно, нефтяные асфальтены представляют собой алкилированные полициклические ароматические соединения, содержащие гетероатомы, включая серу, кислород, азот и некоторые металлы, такие как ванадий и никель. Асфальтены – наиболее тяжелые недистиллируемые фракции сырой нефти, классифицируемые исключительно по их растворимости. Различные экспериментальные исследования подтвердили коллоидное поведение асфальтенов в органических средах [1–3]. Высокая адгезия асфальтенов на металлических поверхностях [4, 5] является серьезной проблемой при транспортировке сырой нефти по трубопроводам. Асфальтены могут выпадать в осадок и оседать, как в процессе добычи нефти в пластах, стволах скважин, так и при транспортировке в трубопроводах и в нефтеперерабатывающих установках. Кроме того, асфальтены могут приводить к плотным эмульсиям «вода в масле», препятствуя разделению газа/масла и воды [6, 7]. Асфальтены становятся нестабильными при изменении раство-

римости или растворяющей способности окружающей среды, давления и/или температуры во время добычи нефти и истощения пласта, состава нефти, возникающего в результате закачки растворителя для увеличения нефтеотдачи или при смешивании разнородных сортов нефти [8].

В течение последних двух десятилетий растет интерес к использованию микрофлюидных устройств для исследований характеристик асфальтенов, что выражается в создании и тестировании миниатюрных систем [9]. Каналы микрофлюидных устройств могут быть сконструированы с использованием различных материалов (стекло, металлы, различные полимеры и др.); применяется также метод покрытия внутренней поверхности канала слоем другого материала [10]. В частности, в экспериментах по изучению осаждения асфальтенов в стеклянном микрокапилляре [11, 12] их взаимодействие с поверхностью стекла рассматривалось в качестве косвенного фактора осаждения асфальтенов в порах нефтеносного резервуара. Сочетание

микрофлюидных методов и оптической, флуоресцентной микроскопии демонстрирует перспективность применения микрофлюидных технологий для определения растворимости и диффузионной способности толуола, CO₂ и пропана в битуме [13–15].

Стеклянные микроустройства широко используются для визуализации многофазных систем в потоке, содержащем нефтяные компоненты. Так, Боуден с соавторами [16] разработали микрофлюидное устройство, в котором выделение асфальтенов из нефти осуществлялось непрерывно в течение нескольких секунд путем смешивания сырой нефти с *n*-гексаном. Зибен с соавторами [7] использовал оптические методы детектирования для изучения процессов в микрофлюидном устройстве и измерял профиль растворимости асфальтенов в смесях растворителя и хлопьевидных частиц [18]. Визуализация многофазного потока в условиях высокого давления [19] была выполнена для изучения размерных характеристик пор при извлечении остаточной нефти смешивающимися углеводородными газами в режимах нагнетания газа и одновременной подачи воды и газа (SWAG). В работах [20, 21] где использовали стеклянный многоканальный микрореактор с однородным «рисунком» и камеру высокого разрешения, было показано, что осаждение асфальтенов представляет собой многостадийный процесс, обычно контролируемый молекулярной диффузией, начинающийся после введения *n*-гептана, который является довольно медленным процессом по сравнению с процессом седиментации.

В дополнение к вышеупомянутым подходам, сочетающим оптическую и флуоресцентную микроскопию с применением стеклянных микрожидкостных устройств, существуют эффективные неинвазивные методы пространственной визуализации, которые могут выявить подробную информацию о химическом составе и физико-химических характеристиках пространственно-распределенных компонентов. ИК-Фурье спектроскопическая визуализация (иногда называемая «химической визуализацией») [22] и методы магнитно-резонансной томографии (МРТ) [23] оказались чрезвычайно эффективными для исследований обсуждаемых процессов. МРТ обеспечивает пространственное разрешение порядка 10 мкм, что позволяет изучать системы на микроуровне и получать уникаль-

ную информацию *in situ* о фазовой стабильности и физико-химических процессах, происходящих в реальных нефтях при различных внешних условиях на различных пространственных и временных масштабах. МРТ применяется для изучения: агрегации [24], осаждения [25] и сегрегации [26] асфальтенов; образования газовых пустот [27] и многослойных залежей парафина [24] в парафинистых нефтях; реологии тяжелых нефтей и модельных систем [26]; обратимости некоторых процессов с участием асфальтенов, зависящих от их локального окружения [24].

Более двадцати лет назад были опубликованы оригинальные работы по использованию ИК-спектроскопии, которые однозначно показали корреляцию химического состава асфальтенов с происхождением нефти [28–33]. Проф. С. Казарян [34] впервые использовал ИК-Фурье спектроскопию с матричным детектированием в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) для исследования процессов агрегации асфальтенов. Инфракрасная визуализация в режиме НПВО имеет ряд важных преимуществ: является неразрушающим аналитическим методом для исследования сильно поглощающих объектов, требует минимальной пробоподготовки, обеспечивает химическую информацию с пространственным разрешением о компонентах, присутствующих в образце [35]. Недавние исследования [36–39] продемонстрировали возможность применения макро-НПВО ИК-Фурье спектроскопии для визуализации *in situ* и химической характеристики отложений, образующихся в сырой нефти. Метод картирования с использованием ИК-микроскопа применяется главным образом в микробиологии и фармацевтике [40, 41]. Среди небольшого количества работ по применению ИК-микроскопии для пространственной визуализации можно отметить использование ИК-микроскопа для исследования окисленных асфальтенов [42].

Ранее в работе [43] нами было впервые продемонстрировано применение ИК-визуализации *in situ* для мониторинга процесса осаждения асфальтенов, индуцированных *n*-гептаном, в поточном режиме с использованием микрофлюидных устройств, что позволило отслеживать количество и пространственное перераспределение химических компонентов в системе и отображать процесс



Рис. 1. ИК-Фурье спектрометр Vextex 70V с подключенными ИК-микроскопом HYPERION 3000 (слева) и камерой химической визуализации (IMAC) (справа).

формирования агрегатов с пространственным разрешением в несколько микрон. Химический анализ образовавшихся отложений выявил пространственную неоднородность химического состава осажденных асфальтенов, было обнаружено, что асфальтены разных типов с различным отношением CH_2/CH_3 и соответственно разной длиной алкильной цепи начинают вовлекаться в процесс осаждения последовательно, формируя анизотропию пространственного распределения в направлении потока флокулянта.

В данной работе мы впервые применили ИК-визуализацию для исследования химического состава и пространственного распределения функциональных групп в осадках, полученных из сырой нефти, формирующихся в проточных условиях – в потоке флокулянта, в качестве которого выступал *n*-гептан. В работе проведено сопоставление и анализ возможностей методов ИК-микроскопии и химической визуализации для изучения сложных многокомпонентных систем, которыми является реальные нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали сырую нефть с характеристиками: плотность 0.936 г/см^3 ; содержание, мас. %:

ароматические углеводороды 41.9; алифатические углеводороды 18.8; сера 2.2, азот 0.38; асфальтены 6.0; смолы 8.8. *n*-Гептан «для спектроскопии» приобретен в ООО «Компонент-реактив» и использован без дополнительной очистки. Осадок асфальтенов формировался на поверхности оптического окна из CaF_2 в соответствии с методикой, описанной ранее в работе [43].

Эксперименты по ИК-Фурье спектроскопической визуализации проводили с использованием спектрометра Bruker Vertex 70v (Германия), оборудованного макрокамерой (IMAC, Bruker Optics) с матричным детектором (FPA) 64×64 пикселя и ИК-Фурье микроскопом (HYPERION 3000). Экспериментальный комплекс в рабочем варианте представлен на рис. 1.

Макрокамера IMAC позволяла регистрировать ИК-спектры в диапазоне от 3900 до 1000 см^{-1} со спектральным разрешением 8 см^{-1} . Размер области, измеряемой в режиме на просвет матричным детектором составляет $2.56 \text{ мм} \times 2.56 \text{ мм}$ с поперечным пространственным разрешением 40 мкм на один пиксель. Количество сканирований для получения каждого спектра, составляло 256. ИК-микроскоп был оснащен детектором МСТ (HgCdTe), инфракрасным объективом $\times 15$ и камерой для получения изображений (Teledyne Lumenera Infinity). ИК-спектры регистрировали с разрешением 8 см^{-1} при 128 сканированиях для каждой точки. Результирующий ИК-спектр каждой точки соответствовал пространственной области образца размером $40 \text{ мкм} \times 40 \text{ мкм}$. Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения OPUS 8.5 (Bruker Optics, Германия). Изображения визуализации были созданы на основе зарегистрированных ИК-спектров путем присвоения цвета каждому пикселю в зависимости от интегральной оптической плотности, относящейся к конкретной спектральной полосе, с последующим построением двумерной картины распределения для всех пикселей.

Для получения осадка из нефти использовали жидкостную ИК-кювету с окнами из CaF_2 (Pike Technologies, США). Схема микрожидкостного устройства и методики осаждения осадков представлена на рис. 2. Каждое окно имеет диаметр 32 мм и толщину 3 мм . Стандартная прокладка ИК-кюветы была заменена прокладкой с выре-

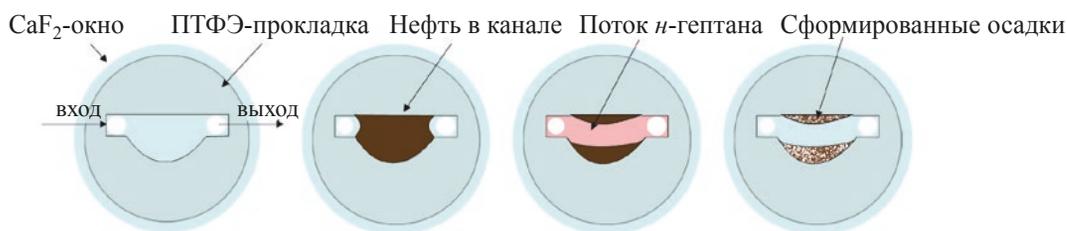


Рис. 2. Схема образования отложений в проточном режиме (слева на право).

занными каналами и полостями, которая была изготовлена из политетрафторэтиленовой (ПТФЭ) пленки толщиной 100 мкм; ширина канала составляла 2,5 мм, ширина полости – 5 мм. Эксперимент по осаждению асфальтенов в потоке *n*-гептана проводили следующим образом: сначала полость в микрофлюидном устройстве заполняли нефтью с помощью микрошприца, после чего через систему микрокапилляров с постоянной скоростью (1 мл/ч) вводили *n*-гептан, что приводило к образованию отложений. Формирование осадка по всей площади кюветы происходило в течение 90 мин. Отложения, образовавшиеся на поверхности CaF_2 -окон, могут быть использованы для исследования *ex situ* через сутки после испарения *n*-гептана из каналов и полости микрожидкостного устройства. Конструкция микрожидкостного устройства и методика получения осадков асфальтенов подробно описана в работе [43].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование осадка асфальтенов. В работе проведено сравнение методов химической визуализации с использованием ИК-микроскопии и матричного детектирования на двух примерах: исследование осадка асфальтенов, осажденных из раствора в бензоле в потоке *n*-гептана [43] и осажденных из нефти также потоком *n*-гептана, на поверхности окна из CaF_2 .

На рис. 3 представлены фотография осадка асфальтенов (*a*) и спектроскопическая визуализация пространственного распределения различных химических функциональных групп в осадке асфальтенов (ряды *b*, *c*). Изображения были получены путем картирования интегральных интенсивностей полос ИК-спектров осадка, сформированного в проточном режиме, в диапазонах 3600–3100, 3000–

2800, 1800–1650, 1200–1100 и 1100–980 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям связей O–H (N–H), C–H, C=O, C–O и S=O в гидроксильной (амино), алифатических ($\text{CH}_3/\text{CH}_2/\text{CH}$), карбонильной, простой эфирной и сульфоксидной группах. Ряд *b* соответствует спектроскопическим изображениям, полученным в начале 2019 г., в то время как ряд *c* – спектроскопические изображения того же образца, полученные в начале 2021 г., что подразумевает время экспозиции в воздушной атмосфере около 2 лет. Как видно, повторное исследование осадка асфальтенов методами ИК-визуализации выявило изменения химического состава осадка, а именно многократное увеличение содержания гидроксильных и карбонильных групп и значительное расширение области их пространственной локализации. При сравнении изображений в рядах *b* и *c* видно, что по прошествии двух лет гидроксильные группы наблюдаются по всей поверхности осадка асфальтенов, тогда как изначально их наличие регистрировалось только в правой части изображения. Поверхностное распределение алифатических групп не изменилось, карбонильные группы наблюдаются на всей поверхности осадка после экспозиции в воздушной атмосфере. Область пространственного распределения групп C–O уменьшилась в сравнении с изображениями, полученными в начале 2019 г, можно даже сказать, что эти группы присутствуют на уровне шума, что показано ИК-микроскопией (см. ниже). Распределение групп S=O изменилось, но утверждать, что это изменение значительно, нельзя; видно, что S=O-группы присутствуют на левом крае осадка асфальтенов, но ширина и особенно интенсивность по цветовой шкале увеличились. Таким образом, метод химической визуализации позволяет эффективно исследовать изменение химического состава в нефтяных системах и пространственную

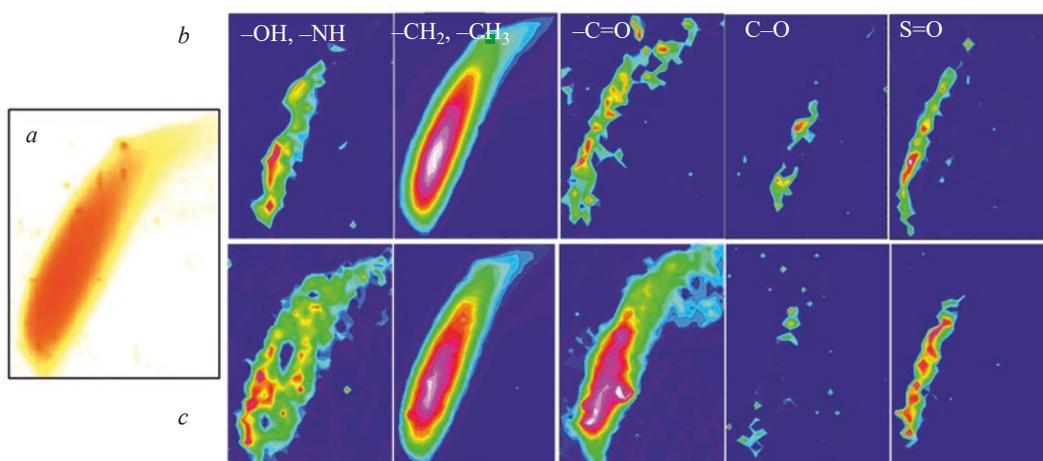


Рис. 3. Фотография осадка асфальтенов (*a*) и спектроскопическая визуализация пространственного распределения различных химических функциональных групп в осадке асфальтенов (ряды *b*, *c*). Изображения (*b*) были получены в свежих осадках в начале 2019 г.; изображения (*c*) получены в начале 2021 г.

неоднородность распределения функциональных групп в асфальтеносодержащих осадках, в том числе в процессах старения и деградации.

В отличие от матричного детектирования получение картин химической визуализации при помощи ИК-микроскопа в режиме «на пропускание» заключается в последовательном сканировании участка изображения, разбитого на несколько областей с заданным размером. Для регистрации спектра, соответствующего выделенной области образца, используется регулируемая непрозрачная

диафрагма. При исследовании осадка асфальтенов была выделена область 520×200 мкм, которую разделили квадратной сеткой на 65 участков с размерами 40×40 мкм, что соответствует пространственному разрешению в эксперименте на ИМАС. Время сканирования такой области (записи 65 спектров при 128 сканированиях) составило порядка 70 мин. На рис. 4 представлено изображение осадка с размеченной областью измерения ИК-спектров и спектроскопические изображения, которые получены путем картирования интегральной интенсивности полос ИК-спектров осадка, сформированного в проточном режиме, в диапазонах $3600\text{--}3100$, $3000\text{--}2800$, $1800\text{--}1650$, $1200\text{--}1100$ и $1100\text{--}980$ cm^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям связей O–H (N–H), C–H, C=O, C–O и S=O в гидроксильной (амино), алифатических ($\text{CH}_3/\text{CH}_2/\text{CH}$), карбонильной, простой эфирной и сульфоксидной группах. Пространственное распределение CH_2 , CH_3 -групп четко совпадает с контурами пятна осадка асфальтена. Пространственное распределение C=O-групп имеет более широкий максимум относительно распределения CH_2 -, CH_3 -групп. Пространственное распределение O–H (N–H)-групп имеет максимум слева от максимума распределения CH_2 -, CH_3 -групп. Простых эфирных групп C–O в исследованной области обнаружить не удалось. На изображении химической визуализации (рис. 4) наблюдается единственная точка с

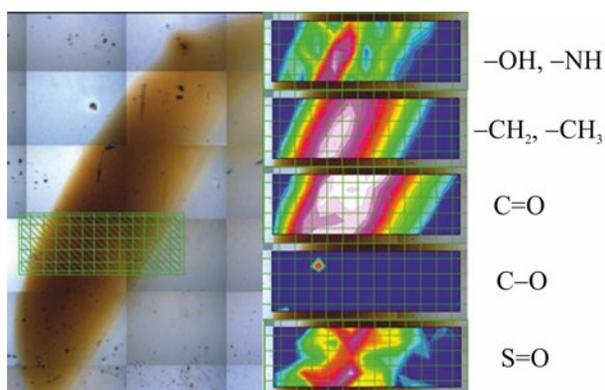


Рис. 4. Фотография осадка асфальтенов, сформированного на поверхности окна из CaF_2 с размеченной областью картирования (слева). Справа – спектроскопическая визуализация пространственного распределения различных химических функциональных групп в осадке асфальтенов.

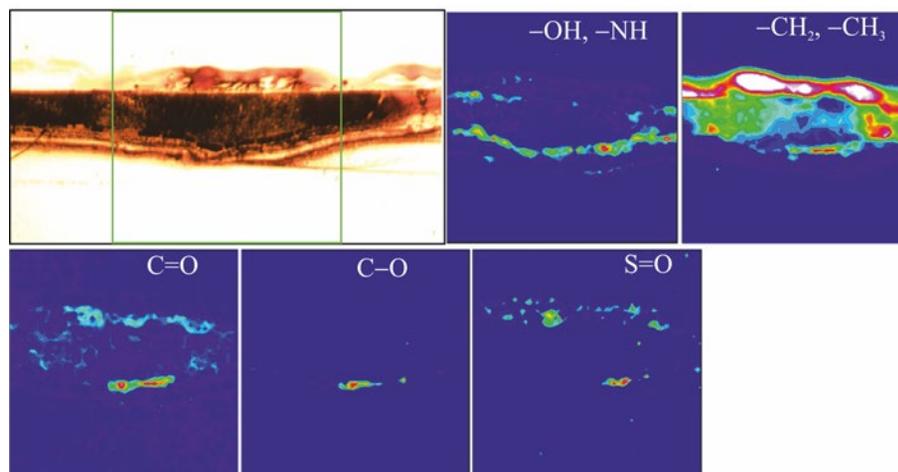


Рис. 5. Оптическое изображение осадка, сформированного из нефти на поверхности окна CaF_2 (размер матричного детектора $2.56 \text{ мм} \times 2.56 \text{ мм}$ с поперечным пространственным разрешением 40 мкм) и спектроскопическая визуализация пространственного распределения различных химических функциональных групп осадка.

интенсивностью поглощения выше уровня шума. Пространственное распределение $\text{S}=\text{O}$ -групп имеет более сложную форму по сравнению с другими группами. Исчезновение простых эфирных групп скорее всего связано с их окислением, в результате чего образуются кетоны, альдегиды и другие карбонильные соединения, что подтверждается появлением большого количества $\text{C}=\text{O}$ -групп (рис. 3 и 4).

В заключение к описанию сравнения методов ИК-визуализации и микроскопии на примере осадка асфальтенов можно сказать следующее. Несомненно, метод ИК-визуализации позволяет значительно быстрее сканировать образец, одновременно получая 4096 спектров с площади $2.56 \text{ мм} \times 2.56 \text{ мм}$ (для режима на просвет). Производительность ИК-микроскопа, несомненно, ниже, так как при использовании одноэлементного детектора происходит последовательная регистрация каждой области образца. Вместе с этим использование ИК-микроскопа дает возможность получать спектры лучшего качества благодаря заметно более высоким характеристикам МСТ-детектора (скорость регистрации единичного спектра, отношение сигнал/шум, более широкий спектральный диапазон, высокая чувствительность, высокое спектральное разрешение) и возможности изменять размеры области регистрации спектров при помощи диафрагмы и использования сменных объективов.

Исследование осадков из нефти. Методика получения осадков асфальтенов в потоке *n*-гептана с использованием микрожидкостного устройства была использована для изучения асфальтеновсодержащих осадков из сырой нефти в режиме *ex situ*. На рис. 5 представлена фотография части осадка полученного при вытеснении нефти потоком *n*-гептана. На фотографии выделена область, для которой проводились эксперименты по химической визуализации. На том же рис. 5 представлены также спектроскопические изображения осадка, полученные путем картирования интегральной интенсивности полос в диапазонах $3600\text{--}3100$, $3000\text{--}2800$, $1800\text{--}1650$, $1200\text{--}1100$ и $1100\text{--}980 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям связей $\text{O}\text{--}\text{H}$ ($\text{N}\text{--}\text{H}$), $\text{C}\text{--}\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\text{--}\text{O}$ и $\text{S}=\text{O}$. Аналогично раствору асфальтенов в бензоле в канал микрожидкостного устройства закачивали нефть и затем подавали поток *n*-гептана. Вероятно, из-за большей вязкости нефти при вытеснении ее *n*-гептаном из канала осадки формировались преимущественно вдоль стенок канала. На границе соприкосновения *n*-гептана и нефти образовывались пространственно неоднородные осадки в виде полос вдоль направления потока. Именно такого типа осадки образуются на начальном этапе контакта нефти с потоком *n*-гептана. Ближе к стенкам микроканального устройства (выше первоначально образовавшихся полос) осадки формируются в результате диффузии

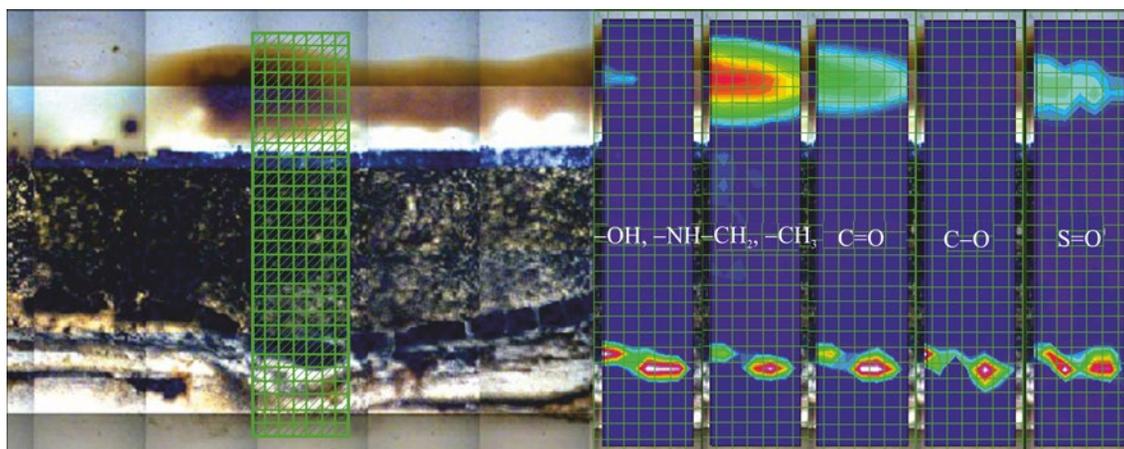


Рис. 6. Фотография осадка, сформированного из нефти потоком *n*-гептана на поверхности окна CaF_2 с размеченной областью картирования (одна ячейка решетки области картирования соответствует области образца $40 \text{ мкм} \times 40 \text{ мкм}$) и спектроскопическая визуализация пространственного распределения различных химических функциональных групп осадков на размеченной области картирования.

n-гептана в нефть. Данный механизм формирования осадков был изучен нами ранее [43] при осаждении асфальтенов из раствора в бензоле. Выше линии, соответствующей стенке микрожидкостного устройства, наблюдаются пятна, которые являются остатками нефти, попавшими между прокладкой и окном из CaF_2 . На изображении пространственного распределения алифатических групп видно, что максимальная интенсивность алифатических групп сосредоточена в нефти за пределами области формирования осадка. Интенсивность полос алифатических групп в осадках, сформированных потоком, выше, чем сформированных диффузией *n*-гептана.

Если рассматривать пространственное распределение групп O–H (N–H), C–H, C=O и C–O, S=O, то можно сделать вывод о том, что наибольшая концентрация этих групп наблюдается именно в осадках, сформированных потоком *n*-гептана. Это показывает, что в потоке флокулянта из нефти в первую очередь будут выпадать осадки с высоким содержанием гетероатомных функциональных групп. Это подтверждает результаты, полученные для осаждения асфальтенов из раствора в бензоле в потоке *n*-гептана [43], и результаты осаждения асфальтенов из раствора и нефти в статических условиях [37].

Этот же образец осадков исследовали ИК-микроскопом. На рис. 6 представлена фотогра-

фия осадка с размеченной областью картирования $1200 \times 280 \text{ мкм}$. Оптическая фотография осадков составлена из нескольких снимков в автоматическом режиме и имеет большее разрешение в сравнении с фотографией, сделанной в эксперименте на ИМАС (рис. 5). На снимке хорошо различимы полоска осадков, сформированных в потоке *n*-гептана, область диффузного осаждения и пятно остатков нефти. Спектроскопические изображения четко показывают высокое содержание функциональных групп – гидроксид-(амин-), карбонил- и сульфоксид – именно в осадке, сформированном потоком *n*-гептана. Использование более чувствительного, в сравнении с матричным детектором одноэлементного МСТ-детектора, позволило сделать спектроскопические изображения более четкими. Однако, даже при таком разрешении, близком к максимальному, как для метода ИМАС, так и для метода картирования при помощи ИК-микроскопа, не удастся зарегистрировать какие-либо неоднородности в функциональном составе в области, соответствующей асфальтенсодержащим осадкам, образованным потоком *n*-гептана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с использованием ИК-микроскопа и макрокамеры спектроскопической визуализации (ИМАС) с матричным детектированием исследованы асфальтенсодержащие осадки, формирующи-

еся на поверхности CaF_2 -окна в потоке *n*-гептана в микрожидкостном устройстве. Это первый пример инфракрасной визуализации осадков из сырой нефти, сформированных *ex situ* в динамических условиях потока флокулянта.

Показано, что формирующийся на поверхности асфальтенсодержащий осадок окисляется при экспозиции в воздушной атмосфере, приводя к изменению химического состава и пространственному перераспределению различных компонентов. В частности, исследование осадка асфальтенов методами ИК-визуализации выявило многократное увеличение содержания гидроксильных и карбонильных групп, а также значительное увеличение площади их пространственного распределения в ходе старения в воздушной атмосфере.

Изучен также процесс формирования осадков из нефти в потоке *n*-гептана, то есть осадков, формирующихся в кинетическом режиме на начальной стадии смешивания *n*-гептана с нефтью. Визуально эти осадки являются более плотными, чем осадки, сформированные в процессе диффузии *n*-гептана в нефть. Методом ИК-визуализации было показано, что в осадках, сформированных в динамических условиях, сконцентрированы функциональные группы O–H (N–H), C–H, C=O, C–O и S=O. Из этого факта можно сделать вывод, что в потоке *n*-гептана в первую очередь происходит осаждение асфальтенов с большим содержанием гетероатомов. Асфальтены с малым содержанием гетероатомов вероятно уносятся потоком *n*-гептана либо осаждаются в результате медленной диффузии *n*-гептана в объем нефти.

Таким образом, метод химической визуализации может быть эффективно использован для исследования неоднородностей пространственного распределения соединений с различными функциональными группами, а также изменения химического состава осадков и нефтяных отложений.

Сопоставление методов построения изображений химической визуализации, а именно последовательного картирования при помощи ИК-микроскопа и матричного детектирования с использованием макрокамеры визуализации, выявило преимущество матричного детектирования для исследования осадков нефти, которое заключается в быстрой записи большого количества ИК-спектров

поверхности. В то же время использование МСТ-детектора в ИК-микроскопе позволяет повысить характеристики записи ИК-спектров, что является актуальным для исследования высоко поглощающих объектов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Якушкин Станислав Сергеевич, к.ф.-м.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5107-980X>

Мартьянов Олег Николаевич, д.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9999-8680>

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 20-79-0018) с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Forte E., Taylor S.E. Thermodynamic modelling of asphaltene precipitation and related phenomena // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 217. P. 1–12. Doi:10.1016/j.cis.2014.12.002
2. Tuzikov F.V., Larichev Y.V., Borisova L.S., Kozhevnikov I.V., Mart'yanov O.N. Small-angle scattering study of colloidal particles in heavy crude oils // *Petrol. Chemistry.* 2011. V. 51. P. 281–285. <https://doi.org/10.1134/S0965544111040104>
3. Larichev Y.V., Kovalenko E.Y., Mart'yanov O.N. Effect of nitrogen bases on the structure of primary asphaltene clusters and dynamics of aggregation of heavy oil fractions // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. P. 1195–1200. <https://doi.org/10.1134/S0965544119110100>
4. Adams J.J. Asphaltene Adsorption, a Literature Review // *Energy & Fuels.* 2014. V. 28 P. 2831–2856. <https://doi.org/10.1021/ef500282p>
5. Wang J., Buckley J.S., Creek J.L. Asphaltene deposition on metallic surfaces // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2004. V. 25. P. 287–298. <https://doi.org/10.1081/DIS-120037697>

6. Arab D., Kantzas A., Bryant S.L. Nanoparticle stabilized oil in water emulsions: A critical review // *J. Pet. Sci. Eng.* 2018. V. 163. P. 217–242. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.091>
7. Langevin D., Argillier J.-F. Interfacial behavior of asphaltenes // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 233. P. 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.10.005>
8. Thomas S. Enhanced oil recovery – an overview // *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP.* 2008. V. 63 P. 9–19. doi:10.2516/ogst:2007060
9. 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>
10. de Haas T.W., Fadaei H., Sinton D. Laminated thin-film Teflon chips for petrochemical applications // *Lab. Chip.* 2012. V. 12. P. 4236. <https://doi.org/10.1039/c2lc40932a>
11. Zhuang Y., Goharzadeh A., Lin Y.J., Yap Y.F., Chai J.C., Mathew N., Vargas F., Biswal S.L. Three dimensional measurements of asphaltene deposition in a transparent micro-channel // *J. Pet. Sci. Eng.* 2016. V. 145. P. 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.03.017>
12. Li X., Guo Y., Sun Q., Lan W., Liu A., Guo X., Experimental study for the impacts of flow rate and concentration of asphaltene precipitant on dynamic asphaltene deposition in microcapillary medium // *J. Pet. Sci. Eng.* 2018. V. 162. P. 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.031>
13. Fadaei H., Shaw J.M., Sinton D. Bitumen–toluene mutual diffusion coefficients using microfluidics // *Energy & Fuels.* 2013. V. 27. P. 2042–2048. <https://doi.org/10.1021/ef400027t>
14. Fadaei H., Scarff B., Sinton D., Rapid microfluidics-based measurement of CO₂ diffusivity in bitumen // *Energy & Fuels.* 2011. V. 25. P. 4829–4835. <https://doi.org/10.1021/ef2009265>
15. Hasham A.A., Abedini A., Jatukaran A., Persad A., Sinton D. Visualization of fracturing fluid dynamics in a nanofluidic chip // *J. Pet. Sci. Eng.* 2018. V. 165. P. 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.02.017>
16. Bowden S.A., Wilson R., Parnell J., Cooper J.M., Determination of the asphaltene and carboxylic acid content of a heavy oil using a microfluidic device // *Lab. Chip* 2009. V. 9. P. 828–832. <https://doi.org/10.1039/B814495H>
17. Schneider M.H., Sieben V.J., Kharrat A.M., Mostowfi F. Measurement of asphaltenes using optical spectroscopy on a microfluidic platform // *Anal. Chem.* 2013. V. 85. P. 5153–5160. <https://doi.org/10.1021/ac400495x>
18. Sieben V.J., Tharanivasan A.K., Andersen S.I., Mostowfi F. Microfluidic approach for evaluating the solubility of crude oil asphaltenes // *Energy & Fuels.* 2016. V. 30. P. 1933–1946. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02216>
19. Sohrabi M., Danesh A., Jamiolahmady M. Visualisation of residual oil recovery by near-miscible gas and SWAG injection using high-pressure micromodels // *Transp. Porous Media.* 2008. V. 74. P. 239–257. <https://doi.org/10.1007/s11242-007-9193-5>
20. 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>
21. 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>
22. Andanson J.-M., Chan K.L.A., Kazarian S.G. High-throughput spectroscopic imaging applied to permeation through the skin // *Appl. Spectrosc.* 2009. V. 63. P. 512–517. doi:10.1366/000370209788347011
23. Martyanov O.N., Larichev Y.V., Morozov E.V., Trukhan S.N., Kazarian S.G. The stability and evolution of oil systems studied via advanced methods in situ // *Russ. Chem. Rev.* 2017. V. 86. P. 999–1023. <https://doi.org/10.1070/RCR4742>
24. Morozov E.V., Martyanov O.N. Probing flocculant-induced asphaltene precipitation via NMR imaging: from model toluene-asphaltene systems to natural crude oils // *Appl. Magn. Reson.* 2016. V. 47. P. 223–235. <https://doi.org/10.1007/s00723-015-0741-9>
25. Miknis F.P., Pauli A.T., Michon L.C., Netzel D.A. NMR imaging studies of asphaltene precipitation in asphalts // *Fuel.* 1998. V. 77. P. 399–405. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)80030-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)80030-6)
26. Fisher D.B., Espidel J., Huerta M., Randall L., Goldman J. Use of magnetic resonance imaging as a tool for the study of foamy oil behavior for an extra-heavy crude oil. T 2 /viscosity correlation with respect to pressure // *Transp. Porous Media.* 1999. V. 35. P. 189–204. <https://doi.org/10.1023/A:1006578105518>
27. Chala G.T., Sulaiman S.A., Japper-Jaafar A., Kamil Wan Abdullah W.A., Mior Mokhtar M.M. Gas void formation in statically cooled waxy crude oil // *Int. J. Therm. Sci.* 2014. V. 86. P. 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2014.06.034>
28. Christy A.A., Dahl B., Kvalheim O.M. Structural features of resins, asphaltenes and kerogen studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy // *Fuel.* 1989. V. 68. P. 430–435. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90263-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90263-9)
29. Speight J.G. Application of spectroscopic techniques to the structural analysis of petroleum // *Appl. Spectrosc. Rev.* 1994. V. 29. P. 269–307. <https://doi.org/10.1080/05704929408000561>

30. *Calemma V., Iwanski P., Nali M., Scotti R., Montanari L.* Structural characterization of asphaltenes of different origins // *Energy & Fuels*. 1995. V. 9. P. 225–230. <https://doi.org/10.1021/ef00050a004>
31. *Coelho R.R., Hovell I., Moreno E.L., de Souza A.L., Rajagopal K.* Characterization of functional groups of asphaltenes in vacuum residues using molecular modelling and FTIR techniques // *Pet. Sci. Technol.* 2007. V. 25. P. 41–54. <https://doi.org/10.1080/10916460601054198>
32. *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>
33. *Fossen M., Kallevik H., Knudsen K.D., Sjöblom J.* Asphaltenes precipitated by a two-step precipitation procedure. 2. Physical and chemical characteristics // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. P. 3552–3567. <https://doi.org/10.1021/ef200373v>
34. *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>
35. *Kazarian S.G., Chan K.L.A.*, Micro- and macro-attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopic imaging // *Appl. Spectrosc.* 2010. V. 64. P. 135A–152A. <https://doi.org/10.1366/000370210791211673>
36. *Chew J., Joshi H.M., Kazarian S.G., Millan-Agorio M., Tay F.H., Venditti S.* Deposit characterization and measurements // *Crude Oil Fouling*, Elsevier, 2015. P. 95–178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801256-7.00004-X>
37. *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>
38. *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>
39. *Gabrienko A.A., Morozov E.V., Subramani V., Martyanov O.N., Kazarian S.G.* Chemical visualization of asphaltenes 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>
40. *Bunaciu A., Fleschin S., Aboul-Enein H.* Infrared microspectroscopy applications – review // *Curr. Anal. Chem.* 2013. V. 10. P. 132–139. <https://doi.org/10.2174/1573411011410010011>
41. *Sabbatini S., Conti C., Orilisi G., Giorgini E.* Infrared spectroscopy as a new tool for studying single living cells: Is there a niche? // *Biomed. Spectrosc. Imaging*. 2017. V. 6. P. 85–99. <https://doi.org/10.3233/BSI-170171>
42. *Ignatenko V.Y., Kostina Y.V., Antonov S.V., Ilyin S.O.* Oxidative functionalization of asphaltenes from heavy crude oil // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. P. 1835–1840. <https://doi.org/10.1134/S1070427218110149>
43. *Shalygin A.S., Kozhevnikov I.V., Kazarian S.G., Martyanov O.N.* Spectroscopic imaging of deposition of asphaltenes from crude oil under flow // *J. Pet. Sci. Eng.* 2019. V. 181. P. 106205 <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106205>