

ПАРАМЕТР РАСТВОРИМОСТИ ГИЛЬДЕБРАНДА И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ В НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОМ СЦЕНАРИИ ОПЕРАЦИЙ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ ПОТОКА

© 2023 г. Gabriela Zalamena¹, Toni J. Lopes², Elizabete F. Lucas^{3,4}, Antônio C. S. Ramos^{1,5,*}

¹ Universidade Federal do Rio Grande – Campus Carreiros, Escola de Química e Alimentos, Rio Grande, 96203-000 Brazil

² Universidade Federal do Rio Grande – Unidade Cidade Alta, Escola de Química e Alimentos,
Santo Antônio da Patrulha, 95500-000 Brazil

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE,
Rio de Janeiro, 21941598 Brazil

⁴ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, Rio de Janeiro, 21941598 Brazil

⁵ Universidade Federal de Pelotas, Centro de Engenharias, Pelotas, 96010-440 Brazil

*E-mail: ramosacs@gmail.com

Поступила в редакцию 9 августа 2022 г.

После доработки 3 октября 2022 г.

Принята к публикации 20 апреля 2023 г.

Параметр растворимости Гильдебранда применяется в нескольких областях науки и техники, играя важную роль в новых научных разработках и практических применениях в промышленности. В данном обзоре отражается его значимость и связь с развитием исследований в области обеспечения потока, особенно в отношении тяжелых фракций нефти, таких как асфальтены, смолы и парафины. Описанные примеры иллюстрируют актуальность параметра растворимости Гильдебранда и степень участия в представляющих интерес подходах к обеспечению потока, а также показывают, что это универсальное свойство для многих новых приложений, включая разработку методов для получения более надежных значений для различных жидкостей на нефтяной основе и для теоретических разработок с целью его оценки в широком диапазоне температур и давлений.

Ключевые слова: параметр растворимости Гильдебранда, обеспечение потока, асфальтены, совместимость с нефтью, параметр флокуляции

DOI: 10.31857/S0028242123040020, **EDN:** OJAVDS

ВВЕДЕНИЕ

Параметр растворимости (δ), введенный Гильдебрандом и Скоттом в 1950 г., характеризует физико-химическое свойство, связанное с энергией межмолекулярного взаимодействия и выражающееся как функция плотности энергии когезии [1].

Известно, что любые вещества с близкими численными значениями параметра растворимости Гильдебранда являются взаимно растворимыми [2, 3], поэтому данный параметр стал основной характеристикой растворимости многих веществ. Его фактическая применимость и важность были

продемонстрированы за последние 50 лет в многочисленных научных разработках и различных отраслях промышленности [4].

Во многих работах показаны приложения в различных областях, связанные с параметром растворимости, например, при выборе полимерных растворителей [5–7], оценке смачивающих свойств смол [8], оценке смешиваемости жидкостей [9]. Таким образом, параметр растворимости вызвал большой интерес в различных секторах, что послужило мотивирующим фактором для многих исследований.

В нефтяной промышленности параметр растворимости имеет большое значение при разработке растворителей [10–12], термодинамическом моделировании для оценки образования твердых фаз путем осаждения тяжелых компонентов и при планировании нефтяных смесей [13–16].

Значительное внимание было уделено разработке новых технологий, облегчающих работу с тяжелой нефтью, в связи с увеличением спроса на высококачественные сорта топлива в условиях повышения доли низкокачественной нефти [17]. Снижение образования твердых фаз за счет осаждения тяжелых фракций представляет большой интерес для нефтяной промышленности, так как это явление напрямую влияет на себестоимость продукции [15, 18, 19]. Решение данной проблемы частично связано с применением параметра растворимости нефти и ее фракций [14], однако экспериментальное определение параметра растворимости Гильдебранда у флюидов в нефтяной промышленности по-прежнему затруднительно, особенно с учетом высокой химической сложности нефтяных систем и интереса к информации в термодинамических условиях, сильно отличающихся от условий окружающей среды.

При этом развитие теоретических и эмпирических подходов оказалось очень полезным для достижения других целей: получения надежных результатов в оценке параметра растворимости и даже для определения влияния давления и температуры на это свойство [4, 9]. Для получения параметра растворимости можно использовать различные методы, в том числе экспериментальные и оценочные, однако до сих пор нет единого мнения о том, какой из них лучше [20, 21].

К числу экспериментальных методик, применяемых для определения параметра растворимости, относятся, например, методики, основанные на теплоте парообразования, сжимаемости, внутреннем давлении и коэффициенте теплового расширения [22, 23]. Калориметрическое определение энтальпии испарения (ΔH_{vap}) используется для летучих жидкостей и применяется в непрямых экспериментальных методах исследования растворимости твердых веществ, таких как полимеры и лекарственные препараты, в широком диапазоне растворителей [3, 21, 23]. Для определения этого параметра широко используются методы спектроскопии в

ближней ИК-области [24–26], УФ- и видимой областях спектра [27, 28], спектроскопии ядерного магнитного резонанса [29, 30].

В целом за счет растущего интереса к параметру растворимости в последние годы появилось много теоретических разработок и новых практических приложений. Поэтому целью данной работы стало представление обновленных данных о новых границах и проблемах параметра растворимости Гильдебранда в нефтяной промышленности, способное охватить текущее состояние в этом секторе.

ПАРАМЕТР РАСТВОРИМОСТИ ГИЛЬДЕБРАНДА И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ

Математическое определение параметра растворимости Гильдебранда представляется уравнением [1]

$$\delta = \left(\frac{E_c}{V_m} \right)^{1/2} = c.e.d.^{1/2}, \quad (1)$$

где δ – параметр растворимости Гильдебранда; E_c – энергия когезии на моль; V_m – молярный объем; $c.e.d.$ – плотность энергии когезии. Энергия когезии представляет собой энергию, необходимую для удержания молекул жидкости на заданном межмолекулярном расстоянии, и является функцией термодинамического состояния. Энергия когезии в объеме, занимаемом молекулой, зависит от плотности энергии когезии ($c.e.d.$).

Таким образом, уравнение (1) определяет параметр растворимости как функцию плотности энергии когезии ($c.e.d.$). При этом известно, что два вещества с численно близкими параметрами растворимости Гильдебранда взаимно растворимы, что устанавливает критерий качественной и количественной растворимости между веществами.

Широко используемая альтернатива для расчета параметра растворимости Гильдебранда у жидкостей состоит в том, чтобы приблизить энергию когезии к работе фазового перехода. В общем случае энергия когезии может быть записана как энергия парообразования (ΔU_{vap}) [3]:

$$\Delta E_{\text{coes}} \cong \Delta U_{\text{vap}}. \quad (2)$$

Таблица. Параметр растворимости (δ_i) и параметры Хансена (δ_d , δ_p и δ_h) некоторых веществ

| Вещество | δ_d , МПа ^{1/2} | δ_p , МПа ^{1/2} | δ_h , МПа ^{1/2} | δ_i , МПа ^{1/2} |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Вода* | 15.5 | 16.0 | 42.3 | 47.8 |
| Этанол* | 15.8 | 8.8 | 19.4 | 26.5 |
| Гептан* | 15.3 | 0.0 | 0.0 | 15.3 |
| Бензол* | 18.4 | 0.0 | 2.0 | 18.5 |
| Нефть А** | 23.2 ± 0.4 | – | – | – |

Данные взяты из статей: *Hansen (2007) [34] и **Ramos с сотр. (2013) [13].

Полная энергия парообразования (ΔU_{vap}) может быть представлена как функция теплоты парообразования (ΔH_{vap}) [3]:

$$\Delta U_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - RT. \quad (3)$$

RT в уравнении (3) представляет собой работу расширения, и на практике им можно пренебречь, потому что он существенно меньше теплоты парообразования. Таким образом, полная энергия испарения может быть аппроксимирована энтальпией испарения, подстановка которой в уравнение (1) позволяет записать параметр растворимости Гильдебранда в виде уравнения

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{V_m} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

Согласно уравнению (4), для данного вещества в жидком состоянии можно рассчитать параметр растворимости Гильдебранда, зная молярный объем и энтальпию парообразования вещества, и именно этот способ применяется во многих работах для определения параметра растворимости Гильдебранда для различных веществ в жидком состоянии [3, 7–9, 21, 23, 31, 32].

Фактически уравнение (4) состоит из приближения, позволяющего практически вычислить параметр растворимости чистых веществ. Однако существуют и другие способы получения энергии когезии, в том числе влияние давления на когезию жидкости [22].

Применимость уравнения (4) связана также с тем, что для многих представляющих интерес веществ не всегда имеются данные об энтальпии па-

рообразования в зависимости от T и P , особенно при рассмотрении смесей. В этих случаях можно использовать методы оценки теплоты парообразования для чистых веществ, в частности, уравнение Клаузиуса–Клапейрона [33].

В 1960-х гг. С.М. Hansen [3] предложил разделить энергию когезии на различные составляющие, включая дисперсионное взаимодействие (δ_d), полярное взаимодействие (δ_p) и взаимодействие при образовании водородной связи (δ_h). Таким образом, получаются индивидуальные параметры растворимости для каждой составляющей, а суммарный параметр растворимости определяется выражением [3, 7, 8, 21]:

$$\delta = c.e.d.^{1/2} = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}. \quad (5)$$

Параметры δ_d , δ_p , и δ_h могут быть оценены из теоретических разработок, таких как использование теории групп. Согласно исследованиям [8], параметр растворимости по групповому вкладу определяется с помощью хорошо обоснованных физических и теоретических принципов, однако его применение обычно утомительно и требует много времени, а способ разделения молекулы для оценки может привести к неубедительным результатам.

Обычные единицы параметра растворимости Гильдебранда, встречающиеся в научной литературе, выражаются в МПа^{1/2} или (Дж/см³)^{1/2} [8, 34]. В таблице приведены данные по значениям параметра растворимости и параметров Хансена для некоторых чистых соединений и для смеси (нефть А) [13, 34].

С момента появления в 1950 г. параметр растворимости Гильдебранда имеет большое значение в теоретических и экспериментальных разработках,

а также с прикладной точки зрения, помогая при разработке различных промышленных операций и решений. В результате имеются многочисленные сообщения об исследованиях и приложениях, в которых использовался параметр растворимости. Ниже представлено краткое описание некоторых более поздних приложений из научной литературы.

Hansen [34] исследовал использование параметра растворимости в лакокрасочной промышленности. По мнению автора, можно было создавать покрытия на водной основе, смешивая их с другими растворителями и твердыми компонентами и наблюдая различия в параметрах растворимости веществ. Этот фактор был также связан автором [34] с лучшим пониманием поведения биологических систем, которые содержат белки с компонентами, имеющими параметры растворимости, слишком высокие для растворения в воде. Hansen пришел к выводу, что параметр растворимости будет по-прежнему полезен, по крайней мере, в течение следующих 50 лет, и что новые приложения будут связаны в основном с контролем над поверхностными явлениями.

В последнее время параметр растворимости больше связан с новыми разработками в области поверхностных явлений. В работе Yu и Hou [35], например, была изучена корреляция между свободной поверхностной энергией и параметром растворимости, а также ее применение в материаловедении. В исследовании Velasco с сотр. [36] была использована корреляция между параметрами растворимости и поверхностной энергией для моделирования степени функционализации полистирола в различных органических растворителях. В работе Cai с сотр. [37] синтезировали смолу в присутствии инертных порообразователей в качестве разбавителей для оценки влияния параметра растворимости на структуру смолы. Doohet и Dixon в своей работе [20] определили возможные методы обработки для улучшения дисперсии и межфазной связи в композитных материалах с использованием параметра растворимости.

В исследованиях, представляющих интерес для фармацевтической промышленности, параметр растворимости Гильдебранда применяли в работе Bustamante с сотр. [6] для прогнозирования высвобождения различных лекарственных препаратов из гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ). В ра-

боте He с сотр. [38] также исследовали параметр растворимости с этой целью и пришли к выводу, что он имеет решающее значение в регулировании высвобождения лекарственного средства в биомедицинском применении, позволяя веществу оказывать воздействие избирательно, не достигая нежелательных клеток, органов или тканей.

В работе Sotomayor с сотр. [39] использовали параметр растворимости для оценки поведения анальгетического пироксикама в смесях этанола и воды, а в работе Cárdenas с сотр. [40] с помощью этого параметра оценивали растворимость таких соединений, как сульфаниламид, сульфацид и сульфаметизол в смесях пропиленгликоля и воды. Такие исследования иллюстрируют важность параметра растворимости для химической промышленности.

В частности, для нефтяной промышленности этот параметр изначально имел большое значение при термодинамическом моделировании для оценки образования твердых фаз при осаждении асфальтенов. Термодинамический подход основан на теории Флори–Хаггинса, в которой параметр растворимости Гильдебранда представляет собой входную информацию и устанавливает критерий осаждения. Эта теория была адаптирована для нефти с предположением, что асфальтеновая фракция является растворенным веществом, а нефть, не содержащая асфальтенов, – растворяющей средой. Впоследствии возникли новые интересы и приложения параметра растворимости, некоторые из них описаны далее.

ПАРАМЕТР РАСТВОРИМОСТИ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ОБЕСПЕЧЕНИИ ПОТОКА

Процесс добычи, переработки и транспортировки нефти из различных источников может столкнуться с рядом проблем. С технологической точки зрения нефтяную промышленность можно считать передовой, однако многие рутинные операции заслуживают лучшего научного описания, помогающего принимать более эффективные решения для обхода проблем. На программы по минимизации негативного воздействия на разных стадиях добычи нефти направляются значительные средства.

В последние годы существенно увеличилось количество работ, связывающих параметр раствори-

мости Гильдебранда нефтяных флюидов с темами, представляющими интерес для промышленности, особенно в исследованиях тяжелых фракций нефти [30, 41, 42].

Отложение тяжелых фракций нефти, таких как асфальтены, смолы и парафины, работа со смесью нефти разной природы и меры, направленные на обеспечение потока¹, предполагающие закачку флюидов в пласты, применение химических добавок различного назначения и растворителей для промывочного оборудования, в дополнение к конкретным требованиям других отраслей, являются операциями, при проведении которых оценка параметра растворимости Гильдебранда может способствовать более четкому планированию принятой стратегии. Одна из основных задач нефтяной промышленности – снижение воздействия, вызванного отложениями тяжелых органических фракций, таких как парафины, асфальтены и смолы (тяжелые фракции нефти – НФР), которые естественным образом встречаются в нефти и доля которых, физическое состояние и полидисперсность зависят от природы нефти [43, 44]. Эти проблемы широко известны и описаны в литературе, и в зависимости от их масштабов они могут увеличить расходы по проекту и снизить эффективность работы. Образование и последующее отложение твердых фаз могут происходить во время эксплуатации из-за изменения термодинамических условий, таких как температура, давление и состав, а это вызывает снижение проницаемости породы коллектора, стабилизацию водонефтяной эмульсии, снижение эффективности теплообменников, приводя к засорению реакторов и к неполному разделению нефтяных фракций, что оказывает большое экономическое влияние на нефтяную промышленность [15, 18, 19].

Прогнозирование, предотвращение, смягчение последствий и устранение органических отложений или других явлений, которые влияют на пропускную способность производственной системы, имеют решающее значение, учитывая значительные расходы на операционные программы для минимизации создаваемых воздействий. Отложения

влияют на операции по обеспечению безопасности потока и на ряд операций на нефтеперерабатывающем заводе, таких как хранение или смешивание жидкостей. Для удовлетворения конкретных потребностей в транспортировке и хранении жидкостей на нефтеперерабатывающем заводе или при разработке растворителей используются смеси, соответствующие стратегиям, принятым для обеспечения потока. Исследованию образования твердых веществ тяжелыми фракциями посвящено множество работ [13–16, 30, 45].

Выяснилось, что практические меры, принятые в программах по предупреждению, контролю и рекультивации земель месторождений, недостаточны и не дают однозначного ответа. Данное открытие послужило поводом для большого количества исследований в области науки о нефти, направленных на выяснение механизмов агрегации асфальтенов и того, как изменения в системе могут способствовать их осаждению из нефти [46]. Этот комплекс мер, однако, не сразу отвечает прагматичным запросам рынка, на практике многие рутинные операции на платформах и нефтеперерабатывающих заводах выполняются в экстренном порядке.

Асфальтены являются основными компонентами нефти с большим потенциалом образования отложений. Это полиядерные ароматические соединения, содержащие в своей химической структуре гетероатомы, такие как кислород, азот, сера, ванадий и никель др. [15]. Они представляют собой класс молекул с высокой полидисперсностью и составляют самую тяжелую фракцию нефти. Асфальтены склонны к самоагрегации, что может привести к их дестабилизации и последующему осаждению в нефти. В исследованиях, упоминаемых в литературе, рассматривали различные аспекты в попытке лучше понять механизмы, которые способствуют их удалению из нефтяной фазы и последующему осаждению [15].

Исследования асфальтенов учитывают некоторые характеристики, которые отличают их от других компонентов нефти, такие как растворимость, межфазная активность и коллоидальное поведение. Показано, что эти характеристики обосновывают свойства и поведение асфальтенов при различных подходах, особенно в работах, связанных с образованием отложений.

¹ Обеспечение успешного и экономичного потока углеводородов из резервуара в точку продажи.

Экспериментальные и теоретические исследования продемонстрировали, что на осаждение/отложение асфальтенов влияет несколько факторов, а именно: давление, температура, характеристики используемых смесей, свойства и количество осаждающих реактивов [47]. В теоретических исследованиях сделаны попытки предсказать осаждение асфальтенов с помощью термодинамических и/или коллоидных подходов.

Термодинамический подход наиболее применим для прогнозирования осаждения асфальтенов и основан на предположении, что это явление обратимо и что осаждение происходит при низком содержании асфальтенов в твердой фазе в растворе (нефти).

На практике такое поведение применяется относительно параметра растворимости Гильдебранда, основанного на теории Флори–Хаггинса [48]. Модель предполагает, что асфальтены представляют собой монодисперсные макромолекулы в нефти, ведущие себя аналогично полимерам в водном растворе, в работе Moreira [49] предлагается адаптация этой теории к системе «нефть–асфальтены»:

$$\Phi_a = e^{\left[\frac{v_a}{v_a} - 1 - \frac{v_a}{RT} (\delta_o - \delta_a)^2 \right]} \quad (6)$$

Уравнение (6) представляет собой один из способов выражения термодинамического моделирования на основе теории Флори–Хаггинса для системы «нефть–асфальтены», в котором объемная доля асфальтенов в твердой фазе (Φ_a) представляется как функция разности между параметрами растворимости асфальтенов (δ_a) и параметром растворимости нефти (δ_o), являющимся разностным критерием возникновения осадка.

Однако модели по-прежнему ограничены первоначально изученными сортами нефти, и это ограничение может быть объяснено природной сложностью асфальтенов, отсутствием лучшей концепции физической модели асфальтенов в нефти и экспериментальными трудностями наблюдения за физико-химическими свойствами асфальтенов и нефти [49–51]. Согласно работе Santos с соотр. [16], оценить результаты моделирования параметра растворимости нефти сложно, так как они получены по уже приведенным в литературе параметрам в

целом, что затрудняет оценку качества результатов без использования экспериментальных испытаний на совместимость.

Растворимость позволяет дать наиболее точное определение асфальтенов, имеющих сложную химическую структуру [26].

Институт нефти в «Стандартных методах анализа и испытаний нефти и сопутствующих продуктов» определяет асфальтены как аморфное твердое вещество, имеющее цвет от темно-коричневого до черного, которое осаждается при добавлении избытка *n*-гептана и растворяется в толуоле или бензоле при нагревании (IP143/84 от 1989 г.) [52]. Так, асфальтены различаются по параметрам растворимости [53, 54] и, согласно выводам, приведенным в работе Thomas [55], становятся неустойчивыми при изменении растворимости или растворяющей способности окружающей среды. Как упоминалось ранее, это может быть вызвано изменениями давления, температуры и состава нефти на некоторых стадиях технологического процесса, таких как закачка растворителя для добычи нефти, операции с закачкой газа или смешение различных сортов нефти в скважинах, трубопроводах и при загрузке нефтеперерабатывающих заводов [55]. При нестабильности асфальтенов начинается их осаждение и накопление [26], что может способствовать засорению проточных каналов, низкой производительности оборудования [30], неполному разделению нефтяных фракций [19] и даже дезактивации катализатора в результате образования нефтяного кокса [56].

Важно подчеркнуть, что проблема осаждения асфальтенов в трубопроводах и нефтеперерабатывающем оборудовании усугубляется при уплотнении легкой нефти в процессе добычи из пластов, а также при использовании источников нефти с высоким содержанием асфальтенов [30, 54]. Это является одним из факторов, благодаря которому агрегации и отложению асфальтенов уделяется все более пристальное внимание в научно-технической среде во всем мире [57, 58].

Такие методы определения начала осаждения асфальтенов как оптическая микроскопия и спектроскопия в ближней инфракрасной области спектра (или БИК-спектроскопия) широко применяются и постоянно совершенствуются [59, 60]. Согласно работе Moncada с соотр. [30], для пони-

мания фазового поведения, физико-химических свойств и стабильности асфальтенов требуются новые и более практичные методы определения характеристик, способные обеспечить новые исследования о процессе флокуляции. В работе Енауат с сотр. [26] отмечено, что важно разработать надежные, прямые и недорогие инструменты для исследования процесса осаждения, агрегации и отложения асфальтенов, чтобы эти исследования могли подтвердить разработку методов оценки ингибиторов осаждения.

В исследовании Rogel [61] представлена теоретическая оценка параметра растворимости Гильдебранда для различных асфальтенов в зависимости от некоторых экспериментально определенных структурных параметров, таких как молярная масса, отношение числа атомов водорода к числу атомов углерода (H/C), количество гетероатомов (кислород, сера и азот) и ароматичность (показатель, связанный с количеством ароматических атомов углерода). Фракции асфальтенов с меньшей молярной массой показали более низкий параметр растворимости и, следовательно, более высокую растворимость в нефти по сравнению с асфальтенами с большей молярной массой. Такая оценка изначально предсказывает выделение асфальтеновых фракций и сборку молекулярной структуры, что в принципе предполагает несколько экспериментальных методик. Некоторые из них, такие как определение молярной массы асфальтенов, значения которых до сих пор вызывают споры в литературе [62], приводят к оценочным результатам для параметра растворимости.

В Бразилии, в связи с недавним открытием новых месторождений с большим производственным потенциалом, нефтяной промышленности придется принять стратегии смешивания сортов нефти из разных источников. Операции по смешиванию сортов нефти направлены на облегчение потока в данной зоне добычи, чтобы привести характеристики нефти к требованиям конкретной технологической установки или увеличить общий объем добычи на скважинах с низкой производительностью [63].

Смесь различных сортов нефти или конкретного сорта нефти с другими флюидами считается совместимой, когда асфальтены удерживаются в нефтяной фазе, без образования твердых фаз в процес-

се осаждения или флокуляции [13]. Смешивание несовместимых сортов нефти может спровоцировать нежелательное осаждение асфальтенов, что может отразиться на производственных процессах. Таким образом, исследования, связанные с совместимостью сортов нефти, т. е. с прогнозированием выпадения асфальтенов за счет воздействия смеси сортов нефти, оказались весьма актуальными для снижения эксплуатационных рисков [13, 16, 50, 64].

Это прогнозирование совместимости сортов нефти различного происхождения, а также их последующей стабильности при смешивании может быть выполнено с использованием параметра растворимости Гильдебранда [65]. Как упоминалось ранее, этот параметр асфальтенов и нефти характеризует свойство, которое трудно определить экспериментально из-за внутренних характеристик систем. По данным, представленным в работе Anisimov с сотр. [44], определение вышеупомянутого параметра в растворах асфальтенов еще более осложняется тем, что асфальтеновая фракция представляет собой непрерывное распределение различных групп молекул, где каждая группа следует своей специфической кинетике осаждения.

В последнее время в исследованиях использовалось понятие параметра флокуляции асфальтенов [30], являющееся эталонным значением параметра растворимости Гильдебранда, применяемое к сортам нефти независимо от их природы и представляющее собой предельное условие растворимости асфальтенов [66, 67].

Процесс осаждения асфальтенов (ОР) начинается, когда разница между параметрами растворимости асфальтенов и нефти достигает критического значения (параметр флокуляции), и обычно выражается как отношение объема *n*-гептана к массе нефти [16]. Это условие определяется стандартом IP143/84 [52], который дает лишь рабочее определение асфальтенов в зависимости от их растворимости. На практике оказывается, что некоторый образующийся осадок может быть связан с другими компонентами нефти. Параметр ОР представляет собой порог осаждения асфальтенов и условие в этой точке, при котором применяется концепция параметра флокуляции асфальтенов. Начало осаждения асфальтенов рассматривается в правиле смешения (уравнения (2) и (3)) параметров растворимости, в котором одним из компонентов является

ся нефть, а другим – флокулянт, в общем случае *n*-гептан [13, 68]:

$$\delta_m = \sum_i^n \delta_i \Phi_i, \quad (7)$$

где δ_m – параметр растворимости Гильдебранда смеси; *n* – общее количество компонентов; *i* – компонент; δ_i – параметр растворимости Гильдебранда; Φ_i – молярная доля компонента (приблизительно равная объемной доле).

Учитывая смесь нефти и *n*-гептана в начале осаждения асфальтенов, уравнение (7) можно записать в виде уравнения (8). При условии, что относительные количества нефти находятся в начале осаждения асфальтенов, параметр смеси достигает параметра флокуляции асфальтенов:

$$\delta_{\text{фloc}} = \delta_p \Phi_p + \delta_{n\text{-heptane}} \Phi_{n\text{-heptane}}, \quad (8)$$

где $\delta_{\text{фloc}}$ – параметр флокуляции асфальтенов; δ_p и $\delta_{n\text{-heptane}}$ – параметр растворимости нефти и *n*-гептана; Φ_p и $\Phi_{n\text{-heptane}}$ – объемная доля нефти и *n*-гептана.

Приняв заданное значение параметра флокуляции асфальтенов, можно, таким образом, рассчитать параметр растворимости сортов нефти, поскольку другие переменные известны.

Для определения параметров растворимости нефти применялось правило смеси, основанное на гипотезе о том, что асфальтены, независимо от природы нефти, выпадают в осадок при том же численном значении параметра растворимости, что и у параметра флокуляции [68]. Существует несколько работ, в которых использовались разные методы и достигались разные, но очень близкие значения параметров флокуляции. Согласно работе Hirschberg с сотр. [69], параметр флокуляции асфальтенов находится в узком диапазоне, нижний предел которого составляет 16.0 МПа^{1/2}, что очень близко к значению 15.2 МПа^{1/2} у *n*-гептана, что подтверждает нерастворимость асфальтенов в *n*-гептане. Значение 16.0 МПа^{1/2} также согласуется со значением, используемым в модели совместимости нефти [68], которое составляет 16.2 МПа^{1/2}.

Стабильность асфальтенов в нефти до сих пор недостаточно изучена, поэтому использование

параметра флокуляции является наиболее популярным и показательным способом определения стабильности фракции асфальтенов в нефти [14]. Модель совместимости нефти – инструмент, основанный на параметре флокуляции асфальтенов в нефти, который отвечает потребности в нефтяном секторе в качестве альтернативы для прогнозирования осаждения асфальтенов в нефтяных смесях на нескольких нефтеперерабатывающих заводах Бразилии. Следует также отметить, что модель совместимости нефти охватывает разработку экспериментальных методик для получения параметров растворимости в сортах нефти с низким содержанием асфальтенов, что является условием, при котором экспериментальное определение параметра ОР иногда невозможно. Создана база данных параметров растворимости более сотни бразильских сортов нефти, однако при определении каждого из них параметр флокуляции асфальтенов применялся исключительно как постоянная величина.

В более широком смысле совместимость сортов нефти представляет интерес не только при добыче путем смешения нефти, но и при смешивании любых жидкостей на нефтяной основе, например, при переработке нефти.

В работе Camargo [70] показано наличие асфальтенов в образцах шлама из резервуаров для хранения нефти. Этот материал (шлам) оказался очень сложным, содержащим органические компоненты, связанные с неорганическими, такими как вода и различные соли. Однако присутствие в шламе твердых асфальтенов позволяет оценить операции смешения в резервуарах-хранилищах сортов нефти с разными характеристиками, где даже присутствие других фаз, таких как водная, может создать условия для осаждения асфальтенов, роста и накопления шлама. Хотя исследование механизма образования шлама не являлось целью работы, стало ясно, что в зависимости от пропорции сбросов новых сортов нефти в резервуар, содержащий нефть с низкими параметрами растворимости, может вызывать осаждение асфальтенов. Этот вывод подчеркивает важность параметра растворимости при хранении нефти для загрузки нефтеперерабатывающих заводов.

Каждый нефтеперерабатывающий завод имеет свою схему переработки, подразумевающую несколько операций и продуктов для обеспечения

рынка энергетическими и неэнергетическими нефтепродуктами. Многие из производимых жидкостей могут смешиваться по причинам логистики, транспортировки и потребностей рынка. Следовательно, операции смешивания должны подвергаться точной оценке, чтобы поддерживать уровень растворимости конечного продукта в пределах технических требований. Таким образом, анализ параметра растворимости различных жидкостей является важной информацией, помогающей разрабатывать стратегии смешивания на нефтеперерабатывающих заводах.

В статьях, опубликованных Lucas E.F с сотр. [71–73], параметр растворимости Гильдебранда являлся фундаментальным свойством для изучения взаимодействия полимерных добавок с асфальтовыми фракциями и/или парафином. Исследование проводили экспериментально на моделях и в нефти для выявления потенциальных ингибиторов или диспергаторов образования твердой фазы путем осаждения асфальтенов, парафинов или того и другого. Растворимость полимера и параметры растворимости среды, в которой он будет использоваться, напрямую влияют на его свойства и взаимодействие с парафинами. Аналогичным образом изменение параметра растворимости среды влияет на агрегатное состояние асфальтенов, а также на кристаллизацию парафина и свойства полимера [74]. Оценивая параметр растворимости смесей растворителей, можно получить модель, воспроизводящую поведение фаз асфальтенов в данном сорте нефти, что облегчает более фундаментальные исследования явления стабилизации осадка [75, 76].

Параметр растворимости также является основой для оценки способности нефти растворять асфальтены либо путем добавления чистого вещества, либо путем смешивания различных сортов нефти [65, 77]. Флокулирующее или стабилизирующее действие полимера связано с его параметром растворимости и, следовательно, с растворимостью полимера в данной среде [78, 79]. Взаимодействие в нанокompозитах и между полимерами и глинистыми минералами определяет эффективность ингибирования отложения асфальтенов и адсорбции асфальтенов в резервуарах [80, 81].

Осаждение асфальтенов в пластовых условиях имеет другой характер при оценке в условиях окружающей среды, что должно быть напрямую связа-

но с изменением параметра растворимости в зависимости от давления и температуры [82]. В связи с важностью изучения параметра растворимости нефти и ее фракций с помощью микрокалориметрии была разработана методика, позволяющая установить диапазоны параметра растворимости, в которых эти соединения растворимы. Параметр растворимости можно рассматривать как среднее значение параметров в нижнем и верхнем пределах растворимости [14]. Параметры растворимости также были определены из математических уравнений, исходя из начальной точки осаждения асфальтенов, вызванного титрованием *n*-гептаном [62].

Эти исследования позволили выявить ингибиторы осаждения асфальтенов и парафинов, изучить морфологию кристаллов парафинов, влияние добавок на механизмы роста кристаллов, влияние агрегатного состояния асфальтенов на образование кристаллов парафинов, кинетические эффекты и др.

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ ГИЛЬДЕБРАНДА В ОПЕРАЦИЯХ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ ПОТОКА

В последние годы применение параметра растворимости Гильдебранда в исследованиях нефтяной промышленности значительно расширилось, особенно в подходах, связанных с операциями обеспечения потока. Некоторые приложения включают определение параметра растворимости Гильдебранда нефти, нефтепродуктов, закачиваемых флюидов, полимерных добавок и модельных систем растворителей с помощью теоретических работ или экспериментальных методов. Поэтому продолжается процесс поиска лучшего понимания явлений, связанных с поведением жидкостей на нефтяной основе и, следовательно, большего вклада в стратегическое планирование, эффективность процессов и решения для принятия оперативных мер во время добычи. Поскольку параметр растворимости Гильдебранда напрямую отражает растворимость, связанную с эффективностью многих распространенных процессов в отрасли, можно предсказать, что должны появиться новые разработки, придающие параметру большее значение. Пример восполнения пробела связан с необходимостью оценочных и/или экспериментальных ме-

тодов определения параметра растворимости нефти и закачиваемых флюидов в пластовых условиях, поскольку в настоящее время такое определение ограничено практически лишь условиями на поверхности.

ВЫВОДЫ И НОВЫЕ ЗАДАЧИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ ГИЛЬДЕБРАНДА В НЕФТЕДОБЫЧЕ

Данная статья посвящена объяснению определения параметра растворимости, данного Гильдебрандом, и растущего интереса к нему с момента его появления, его важности в исследовательских приложениях и в повседневной работе в нефтяной промышленности, в основном на примере работ, в которых пристальное внимание уделялось характеристикам тяжелых фракций нефти. В литературе описано несколько других исследований, связанных с параметром растворимости жидкостей на нефтяной основе, в том числе недавние работы с новыми приложениями. Например, совсем недавно было показано, что необходимость оценки параметра растворимости флюидов в пластовых условиях способствует разработке передовых стратегий добычи нефти, что может стать одной из новых задач при проведении операций по обеспечению потока воды.

Методы определения параметра растворимости жидкостей на нефтяной основе в данном обзоре подробно не рассматривались, но можно заметить, что многие значения, приведенные в использованной литературе, получены из прогнозных оценок, что придает им более качественный характер. Тем не менее, сложный химический состав жидкостей на нефтяной основе, трудности экспериментальной реализации и достоверность результатов заставляют высоко ценить исследования новых экспериментальных подходов к их определению, в том числе влияния давления и температуры.

Таким образом, на основании многочисленных исследований можно сделать вывод о большом значении параметра растворимости, в том числе для удешевления операций в нефтяном секторе, и необходимости учитывать его в дальнейших научных исследованиях и разработках производственных операций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Финансирование данной работы осуществлялось в рамках программ CNPq (303583/2019-3), CAPES (финансовый код 001) и FAPERJ (E-26/200.974/2021).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Это заявление удостоверяет, что все авторы просмотрели и одобрили представляемую рукопись. Гарантируем, что данная статья является оригинальной работой авторов. Мы гарантируем, что статья не была опубликована ранее и не рассматривается на предмет публикации в другом месте. От имени всех соавторов полную ответственность за представленные материалы несет автор, отвечающий за переписку. Мы подтверждаем тот факт, что все авторы, перечисленные на титульном листе, внесли значительный вклад в данную работу, прочитали рукопись, подтверждают достоверность и законность данных и их интерпретации и соглашаются на их отправку в Journal of Petroleum Chemistry (Журнал «Нефтехимия»).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Gabriela Zalameña, ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-0788-8830>

Toni J. Lopes, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6210-4508>

Elizabete F. Lucas, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9454-9517>

Antônio C.S. Ramos, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0756-3204>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hildebrand J.H., Scott R. The solubility of nonelectrolytes. Reinhold Pub. Corp. New York, 1950.
2. Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., Azevedo E.G. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. 3rd ed. Prentice Hall PTR. New Jersey, 1999.
3. Hansen C.M. 50 Years with solubility parameters—past and future // Prog. Org. Coat. 2004. V. 51. P. 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.05.004>
4. Alavianmehr M.M., Hosseini S.M., Akbari F., Moghadasi J. Predicting solubility parameter of molecular fluids //

- J. Molecular Liq. 2015. V. 211. P. 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.068>
5. *Rai N., Wagner A.J., Ross R.B., Siepmann J.I.* Application of the TraPPE force field for predicting the Hildebrand solubility parameters of organic solvents and monomer units // *J. Chem. Theory Comp.* 2008. V. 4. P. 136–144. <https://doi.org/10.1021/ct700135j>
 6. *Bustamante P., Navarro-Lupi3n J., Pe3a M.A., Escalera B.* Hildebrand solubility parameter to predict drug release from hydroxypropyl methylcellulose gels // *Int. J. Pharm.* 2011. V. 414. P. 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.05.011>
 7. *Gharagheizi F., Eslamimanesh A., Mohammadi A., Richon D.* Group contribution-based method for determination of solubility parameter of nonelectrolyte organic compounds // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 10344–10349. <https://doi.org/10.1021/ie201002e>
 8. *Code J.E., Holder A.J., Eick J.D.* Direct and indirect quantum mechanical QSPR Hildebrand solubility parameter models // *QSAR Comb. Sci.* 2008. V. 27. P. 841–849. <https://doi.org/10.1002/qsar.200710158>
 9. *Alavianmehr M.M., Hosseini S.M., Mohsenipour A.A., Moghadasi J.* Further property of ionic liquids: Hildebrand solubility parameter from new molecular thermodynamic model // *J. Molecular Liq.* 2016. V. 218. P. 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.032>
 10. *3stlund J.A., L3ofroth J.E., Holmberg K., Nyden M.* Flocculation behavior of asphaltenes in solvent/nonsolvent systems // *J. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 253. P. 150–158. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8516>
 11. *Angle C.W., Long Y., Hamza H., Lue L.* Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions // *Fuel.* 2006. V. 85. P. 492–506. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.009>
 12. *Fossen M., Kallevik H., Knudsen K., Sj3blom 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>
 13. *Ramos A.C.S., Rolemberg M.P., Moura L.G.M., Zilio E.L., Santos M.F.P., Gonz3lez G.* Determination of solubility parameters of oils and prediction of oil compatibility // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2013. V. 102. P. 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.01.008>
 14. *Aguiar J.I.S., Garreto M.S.E., Gonz3lez G., Lucas E.F., Mansur C.R.E.* Microcalorimetry as a new technique for experimental study of solubility parameters of crude oil and asphaltenes // *Energy Fuels.* 2014. V. 28. P. 409–416. <https://doi.org/10.1021/ef4010576>
 15. *Alc3azar-Vara L.A., Zamudio-Rivera L.S., Buenrostro-Gonz3lez E.* Effect of asphaltenes and resins on asphaltene aggregation inhibition, rheological behaviour and waterflood oil-recovery // *J. Disp. Sci. Technol.* 2016. V. 37. P. 1544–1554. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1116082>
 16. *Santos D.C., Filipakis S.D., Lima E.R.A., Paredes M.L.L.* Solubility parameter of oils by several models and experimental oil compatibility data: implications for asphaltene stability // *Petrol. Sci. Technol.* 2019. V. 37. P. 1596–1602. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1594288>
 17. *Nguyen N.T., Kang K.H., Seo P.W., Kang N., Pahn D.V., Kim G.T., Park S.* Hydrocracking of C₅-deasphalted oil: Effects of H₂ and dispersed catalysts // *Pet. Chem.* 2021. V. 61. P. 172–182. <https://doi.org/10.1134/S0965544121020171>
 18. *Kraiwattanawong K., Fogler H.S., Gharfeh S.G., Singh P., Thomason W.H., Chavadej S.* Thermodynamic solubility models to predict asphaltene instability in live crude oils // *Energy Fuels.* 2007. V. 21. P. 1248–1255. <https://doi.org/10.1021/ef060386k>
 19. *Johansson B., Friman R., Hakanp33-Laitinen H., Rosenholm J.B.* Solubility and interaction parameters as references for solution properties II. Precipitation and aggregation of asphaltene in organic solvents // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 147–148. P. 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.013>
 20. *Dooher T., Dixon D.* Multiwalled carbon nanotube/poly-sulfone composites: Using the Hildebrand solubility parameter to predict dispersion // *Polym. Compos.* 2011. V. 32. P. 1895–1903. <https://doi.org/10.1002/pc.21222>
 21. *Niederquell A., Wyttenbach N., Kuentz M.* New prediction methods for solubility parameters based on molecular sigma profiles using pharmaceutical materials // *Int. J. Pharm.* 2018. V. 546. P. 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.05.033>
 22. *Verdier S., Andersen S.I.* Internal pressure and solubility parameter as a function of pressure // *Fluid Phase Equilib.* 2005. V. 231. P. 125–137. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.01.009>
 23. *Carvalho S.P., Lucas E.F., Gonz3lez G., Spinelli L.S.* Determining Hildebrand solubility parameter by ultraviolet spectroscopy and microcalorimetry // *J. Braz. Chem. Soc.* 2013. V. 24. P. 1998–2007. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130250>
 24. *Aske N., Orr R., Sj3blom J., Kallevik H., Oye G.* Interfacial properties of water-crude oil systems using the oscillating pendant drop. Correlations to asphaltene solubility by near infrared spectroscopy // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2004. V. 25. P. 263–275. <https://doi.org/10.1081/DIS-120037694>
 25. *Sultanov F.R., Tileuberdi Y., Ongarbayev Y.K., Mansurov Z.A., Khasseinov K.A., Tuleutave B.K., Behrendt F.* Study of asphaltene structure precipitated from oil sands //

- Eurasian Chem.-Technol. J. 2013. V. 15. P. 77–81. <https://doi.org/10.18321/ectj143>
26. *Enayat S., Babu N.R., Kuang J., Rezaee S., Lu H., Tavakkoli M., Wang J., Vargas F.M.* On the development of experimental methods to determine the rates of asphaltene precipitation, aggregation, and deposition // *Fuel*. 2020. V. 260. P. 116250. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116250>
 27. *Evdokimov I.N., Losev A.* On the nature of UV/vis absorption spectra of asphaltenes // *Petrol. Sci. Technol.* 2007. V. 25. P. 55–66. <https://doi.org/10.1080/10916460601186420>
 28. *Marcano F., Moura L.G.M., Cardoso F.M.R., Rosa P.T.V.* Evaluation of the chemical additive effect on asphaltene aggregation in dead oils: A comparative study between Ultraviolet–visible and near-infrared-laser light scattering techniques // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 2813–2822. <https://doi.org/10.1021/ef502071t>
 29. *Oliveira M.L.N., Malagoni R.A., Franco M.R.* Solubility of citric acid in water, ethanol, *n*-propanol and in mixtures of ethanol+water // *Fluid Phase Equilib.* 2013. V. 352. P. 110–113. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.05.014>
 30. *Moncada L., Schartung D., Stephens N., Oh T., Carrero C.A.* Determining the flocculation point of asphaltenes combining ultrasound and electrochemical impedance spectroscopy // *Fuel*. 2019. V. 241. P. 870–875. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.102>
 31. *Bielicka-Daszkiwicz K., Voelkel A., Pietrzynska M., Héberger K.* Role of Hansen solubility parameters in solid phase extraction // *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217. P. 5564–5570. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.06.066>
 32. *Goodarzi M., Duchowicz P.R., Freitas M.P., Fernández F.M.* Prediction of the Hildebrand parameter of various solvents using linear and nonlinear approaches // *Fluid Phase Equilib.* 2010. V. 293. P. 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.02.025>
 33. *Sánchez-Lemus M.C., Schoeggl F., Taylor S.D., Mahnel T., Vrbka P., Růžička K., Fulem M., Yarranton H.W.* Vapor pressure and thermal properties of heavy oil distillation cuts // *Fuel*. 2016. V. 181. P. 503–521. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.143>
 34. *Hansen C.M.* Hansen Solubility Parameters – A User’s Handbook. Taylor & Francis Group, Oxfordshire, 2007.
 35. *Yu W., Hou W.* Correlations of surface free energy and solubility parameters for solid substances // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 544. P. 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.074>
 36. *Velasco P.Q., Porfyrakis K., Grobert N.* The application of the surface energy based solubility parameter theory for the rational design of polymer-functionalized MWCNTs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 5331–5334. <https://doi.org/10.1039/c8cp07411a>
 37. *Cai Y., Yan W., Peng X., Liang M., Yu L., Zou H.* Influence of solubility parameter difference between monomer and porogen on structures of poly (acrylonitrile–styrene-divinylbenzene) resins // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 136. P. 46979. <https://doi.org/10.1002/APP.46979>
 38. *He Q., Liu J., Liang J., Liu X., Tuo D., Li W.* Chemically surface tunable solubility parameter for controllable drug delivery—An example and perspective from hollow PAA-coated magnetite nanoparticles with R6G model drug // *Materials*. 2018. V. 11. P. 247. <https://doi.org/10.3390/ma11020247>
 39. *Sotomayor R.G., Holguín A.R., Cristancho D.M., Delgado D.R., Martínez F.* Extended Hildebrand Solubility Approach applied to piroxicam in ethanol + water mixtures // *J. Mol. Liq.* 2013. V. 180. P. 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.12.028>
 40. *Cárdenas Z.J., Jiménez D.M., Delgado D.R., Peña M.Á., Martínez F.* Extended Hildebrand solubility approach applied to some sulphonamides in propylene glycol + water mixtures // *Phys. Chem. Liq.* 2015. V. 53. P. 763–775. <https://doi.org/10.1080/00319104.2015.1048247>
 41. *Escobedo J., Mansoori G.A.* Viscometric determination of the onset of asphaltene flocculation: A novel method // *SPE Prod. Fac.* 1995. V. 10. P. 115–118. <https://doi.org/10.2118/28018-PA>
 42. *Hoepfner M.P., Limsakoune V., Chuenmeechao V., Maqbool T., Fogler H.S.* A fundamental study of asphaltene deposition // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 725–735. <https://doi.org/10.1021/ef3017392>
 43. *Boukadi A., Philp R.P., Thanh N.X.* Characterization of paraffinic deposits in crude oil storage tanks using high temperature gas chromatography // *Appl. Geochem.* 2005. V. 20. P. 1974–1983. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.06.004>
 44. *Anisimov M.A., Ganeeva Y.M., Gorodetskii E., Deshabo V.A., Kosov V.I., Kuryakov V.N., Yudin D.I., Yudin I.K.* Effects of resins on aggregation and stability of asphaltenes // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 6200–6209. <https://doi.org/10.1021/ef501145a>
 45. *Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P.* Asphaltenes: Absorbers and scatterers at near-ultraviolet–visible–near-infrared wavelengths // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 3878–3884. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00114>
 46. *Speight J.G.* The molecular nature of petroleum asphaltenes // *Arabian J. Sci. Eng.* 1994. V. 19. P. 335. <http://masder.kfnl.gov.sa/handle/123456789/2967?locale=en>
 47. *Alimohammadi S., Zendejboudi S., James L.* A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips // *Fuel*.

2019. V. 252. P. 753–791. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.016>
48. *Pina A., Mougin P., Béchar E.* Characterization of asphaltenes and modelling of flocculation – state of the art // *Oil Gas Sci. Technol.* 2006. V. 61. P. 319–343. <https://doi.org/10.2516/ogst:2006037a>
49. *Moreira J.C.* Deposição de Asfaltenos: Medidas Experimentais e Modelagem Termodinâmica. Master Dissertation, Campinas, São Paulo, 1993. <https://repositorioslatinoamericanos.uchile.cl/handle/2250/1331865?show=full>
50. *Kawanaka S., Leontaritis K., Park S.J., Mansoori G.A.* Thermodynamic and colloidal models of asphaltene flocculation, In: *Oil-Field Chemistry: Enhanced Recovery and Production Simulation*, Borchardt J.K., Yen T.F., eds. 1989, chpt. 24, pp. 443–458. <https://doi.org/10.1021/bk-1989-0396.ch024>
51. *Victorov A.I., Firoozabadi A.* Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids // *AIChe J.* 1996. V. 42. P. 1753–1764. <https://doi.org/10.1002/aic.690420626>
52. IP 143/84. Asphaltene Precipitation with Normal Heptane. Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products, Institute of Petroleum, London, 1989.
53. *Sheu E.Y., Liang K.S., Sinha S.K., Overfield R.E.* Polydispersity analysis of asphaltene solutions in toluene // *J. Colloid Interface Sci.* 1992. V. 153. P. 399–410. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90331-F](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90331-F)
54. *Riedeman J.S., Kadasala N.R., Wei A., Kenttämaa H.I.* Characterization of asphaltene deposits by using mass spectrometry and Raman spectroscopy // *Energy Fuels.* 2016. V. 30. P. 805–809. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02002>
55. *Thomas S.* Enhanced oil recovery – An overview // *Oil Gas Sci. Technol.* 2008. V. 63. P. 9–19. <https://doi.org/10.2516/ogst:2007060>
56. *Abbas H., Manasrah A.D., Saad A.A., Sebakhy K.O., Bouhadda Y.* Adsorption of Algerian asphaltenes onto synthesized maghemite iron oxide nanoparticles // *Pet. Chem.* 2021. V. 61. P. 67–75. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010072>
57. *Arciniegas L.M., Babadagli T.* Asphaltene precipitation, flocculation and deposition during solvent Injection at elevated temperatures for heavy oil recovery // *Fuel.* 2014. V. 124. P. 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.003>
58. *Ghosh A.K., Chaudhuri P., Kumar B., Panja S.S.* Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies // *Fuel.* 2016. V. 185. P. 541–554. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.031>
59. *Soleymanzadeh A., Yousefi M., Kord S., Mohammadzadeh O.* A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation // *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2019. V. 9. P. 1375–1396. <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0533-5>
60. *Shalygin A., Kozhevnikov I., Kazarian S., Martyanov O.* Spectroscopic imaging of deposition of asphaltenes from crude oil under flow // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2019. V. 181. P. 106205. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106205>
61. *Rogel E., Miao T., Vien J., Roye M.* Comparing asphaltenes: Deposit versus crude oil // *Fuel.* 2015. V. 147. P. 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.045>
62. *Lordeiro F.B., Altoé R., Hartmann D., Filipe E.J.M., González G., Lucas E.F.* The stabilization of asphaltenes in different crude fractions: A molecular approach // *J. Braz. Chem. Soc.* 2021. V. 32. P. 741–756. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200226>
63. *Setaro L.L.O., Pereira V.J., Costa G.M.N., Vieira de Melo S.A.B.* A novel method to predict the risk of asphaltene precipitation due to CO₂ displacement in oil reservoirs // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2019. V. 176. P. 1008–1017. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.02.011>
64. *Stratiev D., Shishkova I., Nedelchev A., Kirilov K., Nikolaychuk E., Ivanov A., Sharafutdinov I., Veli A., Mitkova M., Tsaneva T., Petkova N., Sharpe R., Yordanov D., Belchev Z., Nenov S., Rudnev N., Atanassova V., Sotirova E., Sotirov S., Atanassov K.* Investigation of relationships between petroleum properties and their impact on crude oil compatibility // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. P. 7836–7854. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01822>
65. *Nunes R.C.P., Valle M.R.T., Reis W.R.D., Aversa T.M., Filipakis S.D., Lucas E.F.* Model molecules for evaluating asphaltene precipitation onset of crude oils // *J. Braz. Chem. Soc.* 2019. V. 30. P. 1241–1251. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190019>
66. *Souza M.A., Oliveira G.E., Lucas E.F., González G.* The onset of precipitation of asphaltenes in solvents of different solubility parameters. In: *Surface and Colloid Science, Progress in Colloid and Polymer Science*, 2004. V. 128. P. 283–287. <https://doi.org/10.1007/b97114>
67. *Mutelet F., Ekulu G., Solimando R., Rogalski M.* Solubility parameters of crude oils and asphaltenes // *Energy Fuels.* 2004. V. 18. P. 667–673. <https://doi.org/10.1021/ef0340561>
68. *Wiehe I.A., Kennedy R.J.* Solubility parameters of crude oils and asphaltenes // *Energy Fuels.* 2000. V. 14. P. 56–59. <https://doi.org/10.1021/ef990133+>
69. *Hirschberg A., deJong L.N.J., Schipper B.A., Meijer J.G.* Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation // *SPE J.* 1984. V. 24. P. 283–293. <https://doi.org/10.2118/11202-PA>
70. *Camargo R.A., Ramos A.C.S., Gatto D.A., Beltrame R.T., Monks J.L.F.* Organic deposition in petroleum storage tanks at refineries due to blending operations // *Braz. J. Petrol. Gas.* 2019. V. 13. P. 265–274. <https://doi.org/10.5419/bjpg2019-0022>

71. *Alves B.F., Pereira P.H.R., Nunes R.C.P., Lucas E.F.* Influence of solvent solubility parameter on the performance of EVA copolymers as pour point modifiers of waxy model-systems // *Fuel*. 2019. V. 258. P. 116196. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116196>
72. *Oliveira L.M.S., Nunes R.C.P., Pessoa L.M.B., Reis L.G., Spinelli L.S., Lucas E.F.* Influence of the chemical structure of additives poly(ethylene-co-vinyl acetate)-based on the pour point of crude oils // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. P. 48969. <https://doi.org/10.1002/app.48969>
73. *Steckel L., Nunes R.C.P., Rocha P.C., Alvares D.R.S., Ramos A.C.S., Lucas E.F.* Pour point depressant: identification of critical wax content and model system to estimate performance in crude oil // *Fuel*. 2022. V. 307. P. 121853. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121853>
74. *D'Avila F.G., Silva C.M.F., Steckel L., Ramos A.C.S., Lucas E.F.* Influence of asphaltene aggregation state on the wax crystallization process and the efficiency of EVA as wax crystals modifier: A study using model systems // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. P. 4095–4105. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04166>
75. *Garreto M.S.E., González G., Ramos A.C.S., Lucas E.F.* Looking for a model solvent to disperse asphaltenes // *Chem. Chem. Technol.* 2010. V. 4. P. 317–323. <https://doi.org/10.23939/chcht04.04.317>
76. *Garreto M.S.E., Mansur C.R.E., Lucas E.F.* A model system to assess the phase behavior of asphaltenes in crude oil // *Fuel*. 2013. V. 113. P. 318–322. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.097>
77. *Barreira F.R., Reis L.G., Nunes R.C.P., Filipakis S.D., Lucas E.F.* The asphaltenes precipitation onset: influence of the addition of a second crude oil or its asphaltenes fractions (C3I and C5I) // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 10391–10397. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01749>
78. *Mazzeo C.P.P., Stedille F.A., Mansur C.R.E., Ramos A.C.S., Lucas E.F.* Flocculation of asphaltenes by polymers: Influence of polymer solubility conditions // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 1087–1095. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02577>
79. *Celia-Silva L.G., Vilela P.B., Morgado P., Lucas E.F., Martins F.G., Filipe E.J.M.* Pre-aggregation of asphaltenes in presence of natural polymers by molecular dynamics simulation // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. P. 1581–1591. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03703>
80. *López D., Giraldo L.J., Lucas E.F., Riazi M., Franco C.A., Cortés F.B.* Cardanol/SiO₂ nanocomposites for inhibition of formation damage by asphaltene precipitation/deposition in light crude oil reservoirs. Part I: Novel nanocomposite design based on SiO₂–cardanol interactions // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. P. 7048–7057. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01114>
81. *Maravilha T.S.L., Middea A., Spinelli L.S., Lucas E.F.* Reduction of asphaltenes adsorbed on kaolinite by polymers based on cardanol // *Braz. J. Chem. Eng.* 2020. V. 38. P. 155–163. <https://doi.org/10.1007/s43153-020-00082-2>
82. *Hartmann D., Lopes H.E., Teixeira C.L.S., Oliveira M.C.K., González G., Lucas E.F., Spinelli L.S.* Alkanes induced asphaltenes precipitation studies at high pressure and temperature // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 3693–3706. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02217>