

ZSM-5/Fe₃O₄ И ZSM-5/ВОЛОКНИСТАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ АДсорбЕНТЫ МНОГОРАЗОВОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ИЗ НЕФТИ

© 2022 г. Farhad Bohlooli Shaafi¹, Alireza Motavalizadehkakhky^{2,5,*}, Rahele Zhiani^{2,3,**},
Seyed Mohammad Mahdi Nouri⁴, Malihesadat Hosseiny²

¹ Department of Chemical Engineering, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, P.O. Box 9319975853 Iran

² Department of Chemistry, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, P.O. Box 9319975853 Iran

³ New Materials Technology and Processing Research Center, Department of Chemistry, Neyshabur Branch,
Islamic Azad University, Neyshabur, P.O. Box 9319975853 Iran

⁴ Chemical Engineering Department, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, P.O. Box 9617976487 Iran

⁵ Advanced Research Center for Chemistry, Biochemistry & Nanomaterial, Neyshabur Branch,
Islamic Azad University, Neyshabur, 9319975853 Iran

*E-mail: amotavalizadeh@yahoo.com

**E-mail: R_zhiani2006@yahoo.com

Поступила в редакцию 19 мая 2021 г.

После доработки 20 ноября 2021 г.

Принята к публикации 6 мая 2022 г.

Асфальтены являются одной из самых тяжелых фракций нефти, склонных к осаждению и отложению в пластовой породе или трубопроводах для добычи и транспортировки. К настоящему времени предложены различные методы отделения или удаления асфальтенов, одним из наиболее эффективных среди которых является их адсорбция с помощью наночастиц. Так, включение наночастиц Fe₃O₄ и волокнистого кремнезема (KCC-1) в нанокристаллы цеолита ZSM-5 позволило синтезировать два высокоэффективных адсорбента многоразового использования с длительным сроком использования, пригодных для адсорбции асфальтенов из нефти. Структурные, физические и поверхностные свойства этих адсорбентов были изучены с помощью таких аналитических методов, как FTIR (ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье), XRD (рентгеноструктурный анализ), VSM (анализ с использованием магнитометра с вибрирующим образцом), BET (метод Брунауэра, Эммета и Теллера для математического описания физической адсорбции), FE-SEM (сканирующая электронная микроскопия с полевым эмиттером) и TEM (просвечивающая электронная микроскопия). Для оптимизации процесса адсорбции асфальтенов было изучено влияние таких параметров, как концентрация асфальтенов, температура и количество адсорбентов. Изотермы адсорбции асфальтенов были сопоставлены с моделью Ленгмюра для наночастиц ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1, что предполагает монослойную адсорбцию асфальтенов наночастицами посредством самоассоциации, как указано в литературе. Результаты кинетического анализа показали, что асфальтены быстро адсорбируются наночастицами примерно в течение 2 часов. Путем сравнения кинетических моделей квазипервого и квазивторого порядков было обнаружено, что кинетическая модель квазивторого порядка хорошо предсказывает кинетику адсорбции асфальтенов на каждой из наночастиц ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1.¹

Ключевые слова: цеолит ZSM-5, удаление асфальтенов, адсорбенты, наночастицы, реактивация, сырая нефть, KCC-1

DOI: 10.31857/S0028242122040037, **EDN:** IGBALZ

¹ Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242122040037 для авторизованных пользователей.

Закупорка скважин и трубопроводов в нефтяной промышленности в основном связана с отложением тяжелых органических молекул асфальтенов и парафинов, содержащихся в нефтях [1]. Эти соединения выделяют и осаждают из сырой нефти различными способами. При этом образуются отложения в нефтяных резервуарах, трубопроводах и скважинах [2–4]. Асфальтены имеют предполагаемую химическую формулу $C_{74}H_{87}NS_2O$ и, как правило, представляют собой тяжелые органические компоненты нефти, содержащие азот, кислород, серу (в дополнение к углероду и водороду) и металлы, такие как ванадий, железо и никель. Они могут быть выделены из горючих сланцев, угля или нефти [5, 6]. Асфальтены растворимы в легких ароматических углеводородах (толуол, пиридин и бензол) и нерастворимы в нормальных алканах (*n*-гептан и *n*-пентан) [6].

Были разработаны различные подходы к удалению асфальтенов из нефти, которые можно разделить на два основных процесса: (1) производство, эксплуатация; (2) очистка [7, 8]. Применение химических добавок, в том числе адсорбентов, поверхностно-активных веществ (ПАВ) [3] и полимерных ингибиторов [6], считается наиболее эффективным методом удаления асфальтенов из нефти.

Высокая активность поверхности асфальтенов приводит к тому, что они адсорбируются на различных материалах, включая стальные резервуары, трубопроводы и минеральные поверхности в нефтяных резервуарах, что вызывает неустраняемые проблемы [6]. Однако это же свойство асфальтенов используется для их отделения от нефти и может быть применено к металлическим поверхностям, таким как золото, сталь, оксиды металлов, например MgO , NiO , CaO , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 , и минералам, таким как глина, известь и каолин, которые являются адсорбентами асфальтенов [9–11]. Наночастицы металлов обладают большим потенциалом для увеличения добычи нефти из пластов, а благодаря высокому отношению площади поверхности к объему и способности к функционализации, они занимают особое место в научных исследованиях, направленных на удаление нефтяных отложений, таких как асфальтены и парафины. Адсорбция асфальтенов на поверхности наночастиц зависит от типа и величины сил, необходимых для взаимодействия между асфальтенами и поверхностью на-

ночастицы. К этим силам, в частности, относятся силы Ван-дер-Ваальса, поверхностный заряд асфальтенов и кислотно-основное взаимодействие между поверхностью наночастицы и молекулами асфальтенов [12].

Имеются различные сведения об удалении асфальтенов с использованием металлических наночастиц. Franco и др. [13] изучали адсорбцию асфальтенов и последующее окисление колумбийской нефти на оксиде никеля и/или палладия, нанесенном на наночастицы высокодисперсного оксида кремния. На оксидах магнитных металлов также были получены значительные результаты в отношении адсорбции асфальтенов. Setoodeh и др. отмечали эффективность адсорбции асфальтенов [14] с помощью магнитных наночастиц Fe_3O_4 , покрытых металлоорганическим каркасом Mil-101 (Cr). Недавно сообщалось об использовании NiO , Fe_2O_3 и MoO_3 , нанесенных на нанокристаллы SiO_2 , для адсорбции асфальтенов [15]. Большое внимание в этой области привлекли нанопористые материалы из кремнезема благодаря их уникальным свойствам, таким как высокая пористость, равномерный или однородный размер пор, доступность синтетического сырья, простота синтеза, регулируемый размер и форма пор, нетоксичность и биоразлагаемость кремнеземного каркаса, их легкость и способность к изменению поверхности [16]. Наночастицы волокнистого кремнезема КСС-1 относятся к семейству мезопористого кремнезема МСМ и имеют оптимальное соотношение размеров и высокую пористость (включая мезо- и микропоры). Большая площадь поверхности и высокая пористость наночастиц КСС-1 определяются их силикатно-волокнистой дендримерной структурой, и как сорбент они обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к различным типам анализов [17].

Цеолиты – еще одна группа минералов-адсорбентов, принадлежащих к семейству пористых алюмосиликатов общей формулы $M_{x/n}^n[(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y]WH_2O$ [18]. Цеолиты являются пористыми кристаллическими твердыми веществами с правильной тетраэдрической структурой, в центре которой располагаются атомы Si или Al, а по углам – атомы кислорода (4 атома кислорода вокруг атома Si или Al). Они имеют поры и каналы размером 3–10 Å, содержащие 10–20% молекул

H₂O [18, 19]. Наличие этой сетки в цеолитах позволяет им осуществлять катионный обмен емкостью 2.16–4.73 мэкв/г [20–22]. Размеры пор и каналов уникальны для каждого цеолита, что приводит к селективной адсорбции желаемой молекулы. Ионный обмен, являющийся одной из характеристик цеолитов, возможен без изменения структурной сетки, потому что подвижность катионов, присутствующих в порах, не влияет на сетку. Вышеуказанные свойства сделали цеолиты подходящим адсорбентом для удаления тяжелых металлов [23, 24].

Цеолиты подразделяются на две категории: синтетические и природные. Большинство синтетических цеолитов образуются в щелочных средах и гидротермальных условиях. Природные цеолиты формируются миллионы лет из морской соли и активированного вулканического пепла. Они имеют больший размер частиц, чем синтетические цеолиты [25].

Благодаря уникальной трехмерной структуре, высокой емкости катионного обмена, высокой термической стабильности, а также дешевизне и широкому распространению на планете цеолиты считаются надежным адсорбентом. Адсорбционная способность некоторых типов цеолитов достигает 30 мас. % [24, 25].

Цеолиты широко применяются в сельском хозяйстве, промышленности, при производстве бытовых изделий, реакторов, средств радиационной безопасности и защиты окружающей среды, в процессах водоподготовки и очистки сточных вод [18–21]. Природные цеолиты используются в цементной промышленности в качестве наполнителей [26]. Клиноптилолит также используется в сельском хозяйстве в качестве источника калия, а благодаря превосходной адсорбционной способности его применяют для увеличения продолжительности орошения [26]. Кроме того, клиноптилолит широко используют в животноводстве в качестве добавки к кормам для скота и птицы. Сегодня большие объемы цеолитов применяются при производстве моющих средств [25, 27]. Цеолиты являются очень эффективными катализаторами многих органических реакций и их различные типы и сочетания широко используются на нефтеперерабатывающих заводах для ускорения химических, адсорбционных и осушающих процессов [28]. Большая часть дизельного топлива и нефтехимических продук-

тов в мире производится с использованием катализаторов на основе цеолитов. К новым областям применения цеолитов относится их использование в качестве датчиков физиологических параметров (биосенсоров) [29].

Цеолиты имеют катионные центры различных типов. Как правило, отрицательный заряд анионов нейтрализуется катионами в структуре и внутри каналов цеолитов и поэтому может быть замещен ионами тяжелых элементов [30]. Цеолиты можно модифицировать различными способами, например, с применением кислот, щелочей и ПАВ для поглощения желаемого соединения. Одной из модификаций является ионный обмен с NH⁴⁺ (катионообмен), который широко используется для удаления катионных загрязнений [25]. Причиной такого замещения является отрицательный заряд внутри пор цеолита, который уравнивается положительными ионами Na, K, Mg или Ca [30]. Например, модифицированные цеолиты CH₃COONa и NaCl обладают адсорбционной способностью 25–30% в отношении примесей тяжелых металлов Ni²⁺. Предыдущие исследования также показали, что ионы Pd хорошо абсорбируются цеолитами [31]. Для катионного обмена тяжелых металлов в сточных водах очень важен отбор катионов цеолитом. Приоритет при выборе катионного обмена также зависит от концентрации ионов и pH раствора. Исследователи обнаружили, что самую высокую склонность к катионному обмену с большинством цеолитов имеет свинец (Pb) [31]. Для удаления кислотных анионов CN⁻, NO⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, F⁻, SiO₄⁻, присутствующих в сточных водах, используют цеолиты, модифицированные катионными ПАВ: тетраметилалюминием, гексадецилтриметиламмонием (ГДТМА) и октадецилтриметиламмонием [24]. Цеолиты также обладают высокой способностью удалять красители. Согласно ранее опубликованным исследованиям [32], порядок удаления красителя природным цеолитом таков: черный > желтый > красный. Исследователи также обнаружили, что адсорбционная способность цеолита по отношению к катионным красителям выше, чем к анионным. Цеолиты, модифицированные ПАВ, являются хорошими адсорбентами для анионных красителей. Для поглощения органических соединений, таких как фенолы, асфальтены,

ПАВ, инсектициды и фармацевтические препараты, требуется модификация цеолитов, при этом скорость адсорбции зависит от ПАВ и цеолитного покрытия [24, 25, 30].

По мнению исследователей, ZSM-5 – один из самых популярных синтетических цеолитов. Он обладает более высокой кислотостойкостью и термической стабильностью, чем Si и Al (выше 50), что делает его гидрофобным и поэтому позволяет применять в адсорбционном процессе [22]. Использование адсорбционных тепловых насосов [33], адсорбция органических и неорганических промышленных загрязнителей [20], поглощение загрязняющих веществ из сточных вод [19], удаление аммония из водных растворов [21], адсорбция тяжелых металлов из сточных вод полиграфической промышленности [22] и т. д. – лишь некоторые примеры применения цеолита в качестве адсорбента.

В данной работе была использована известная способность цеолита ZSM-5 и наночастиц KCC-1 к поглощению органических соединений для получения нанокompозита путем внедрения предварительно приготовленных наночастиц KCC-1 в каркас цеолита с последующим применением его в качестве мощного адсорбента для удаления асфальтенов. Кроме того, чтобы лучше оценить и сравнить адсорбционный эффект нанокompозита ZSM-5/KCC-1, в каркас цеолита *in situ* были встроены наночастицы Fe₃O₄, после чего была проведена оценка его активности как адсорбента в процессе адсорбции и удаления асфальтенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Нефть с известным составом и свойствами (табл. S1) была получена с нефтеперерабатывающего завода East Asaluyeh, расположенного в Ассалуйе (Бендар-Бушер, Иран). Нормальный гексан, нормальный гептан и толуол с чистотой 99% были получены от компании Merck и использовались в том виде, в котором они находились при получении. Для фильтрации асфальтенов применяли фильтровальную бумагу (с размером пор 0.22 мкм). Другие материалы также были получены от Merck и использовались в том виде, в каком они находились при получении. Растворители применялись в чистом для анализа виде и высушивались перед использованием.

Приборы. ИК-спектры с преобразованием Фурье получали на спектрофотометре JASCO FT/IR 4600 с использованием диска KBr. Изображения методом сканирующей электронной микроскопии с полевым эмиттером (FE-SEM) были получены с помощью аппарата FEI Quanta 200. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) проводили на приборе JEOL 7600F FE-SEM, оснащенный рентгеновским спектрометром с энергетической дисперсией, поставляемым компанией Oxford Instrument. Изображения методом просвечивающей электронной спектроскопии (TEM) были получены с помощью микроскопа Philips EM208S, работающего при напряжении 100 кВ. Магнитные характеристики нанокompозита ZSM-5/Fe₃O₄ исследовали методом магнитометра с вибрирующим образцом (VSM) на приборе Lake Shore Cryotronics 7407 при комнатной температуре. Анализ методом оптической спектроскопии (в УФ- и видимой областях спектра) проводили на спектрофотометре SPECORD 210 PLUS Analytikjena. Кристаллическую структуру образцов исследовали методом рентгеновской дифракции (XRD) на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8/Advance. Площадь поверхности, диаметр и объем пор образцов исследовали методом физической адсорбции N₂ при температуре –196°C на приборе Micromeritics ASAP 2000, анализаторе площади поверхности и размера пор по методу БЭТ.

Методы. *Приготовление ZSM-5.* ZSM-5 в качестве основного субстрата для адсорбции асфальтенов был приготовлен в соответствии с описанной ранее методикой [34]. Сначала готовили конечный гель по молярному соотношению Al₂O₃: 46SiO₂: 2.7TPA: 5Na₂O: 1.3 (Trien): 2500H₂O, а затем добавляли в тefлоновую камеру автоклава, заполняя ее на 70% объема. После установки крышки и полной герметизации автоклава его помещали в печь с регулируемой температурой на 72 ч. После завершения отжига автоклав охлаждали, продукты извлекали и фильтровали. Продукты промывали водой до pH раствора до 7.0. В качестве хелатирующего агента использовали триэтилентетрамин. Полученные порошки высушивали при температуре 100°C в течение 12 ч и прокаливали в течение 8 ч для удаления плесени. После прокаливания был получен порошок ZSM-5.

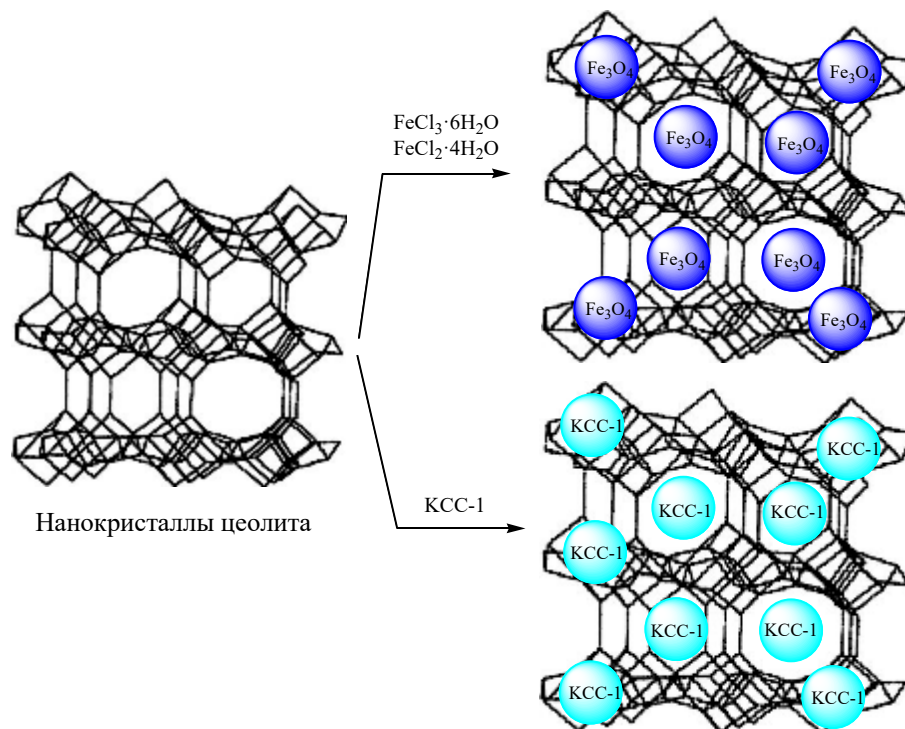


Схема. Приготовление нанокомпозитов ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 (предлагаемые структуры).

Приготовление цеолита ZSM-5 с введением наночастиц Fe₃O₄. Введение наночастиц Fe₃O₄ проводили по ранее опубликованным методикам [35, 36] с небольшими изменениями. В описываемой методике наночастицы Fe₃O₄ были приготовлены *in situ* и введены в цеолит ZSM-5. Сначала 0.9 г FeCl₂·4H₂O и 1.3 г FeCl₃·6H₂O растворяли в 500 мл дистиллированной воды при температуре 70°C. Затем к раствору, подвергнутому ультразвуковой обработке, добавляли цеолит ZSM-5 (1.0 г). К этому раствору по каплям добавляли 2.5 мл раствора NaOH (10 мас. %) в течение 30 мин. под действием ультразвука при постоянной температуре 70°C. Полученный раствор взбалтывали в течение 5 дней с последующим перемешиванием в течение 5 ч, после чего помещали в автоклав при температуре 100°C на сутки. По истечении суток смеси давали остыть до комнатной температуры и полученный нанокомпозит ZSM-5/Fe₃O₄ собирали внешним магнитным полем, промывали деионизированной водой и окончательно высушивали на воздухе (схема).

Приготовление ZSM-5 с включением KCC-1. Нанокомпозит ZSM-5/KCC-1 получали добавлением 1.0 г свежеприготовленных наночастиц KCC-1 к 1.0 г цеолита ZSM-5 в 500 мл дистиллированной воды. По той же методике, что и при синтезе нанокомпозита ZSM-5/Fe₃O₄, раствор помещали в автоклав при температуре 100°C на сутки. Затем его охлаждали до комнатной температуры, а полученные наночастицы ZSM-5/KCC-1 собирали центрифугированием и несколько раз промывали деионизированной водой (схема).

Приготовление наночастиц KCC-1 (используется в контрольных испытаниях). Чистые наночастицы KCC-1 получали простым золь-гель методом в гидротермальных условиях в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновой камерой [37]. Для этого, в колбу на 500 мл добавляли смесь мочевины (2.4 г), цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) (2.5 г) и деионизированной воды (250 мл). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин. Затем к реакционной смеси добавляли по каплям гомогенную смесь 12.5 г тетраэтилорто-

силиката (ТЭОС) в 250 мл циклогексана в течение 25 мин, после чего смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин до получения раствора молочного цвета. Полученную смесь переносили в литровый автоклав с тефлоновой камерой. Автоклав помещали в печь при температуре 400°C на 8 ч. После извлечения из печи автоклаву давали остыть до комнатной температуры. Затем гелеобразный продукт белого цвета отделяли центрифугированием при 6000 об/мин и промывали водой и этанолом (трижды по 50 мл каждого) для отделения примесей и непрореагировавших материалов. Продукт сушили в течение ночи при температуре 363°C и, наконец, помещали в печь при температуре 823°C на 6 ч для прокаливания. Полученные наночастицы КСС-1 хранили в стерильном контейнере в виде белого порошка.

Реактивация адсорбентов. Пригодность адсорбентов к переработке для повторного использования исследовали в течение пяти последовательных циклов. Для этого адсорбенты отделяли от реакционной смеси с помощью внешнего магнитного поля (или центрифугирования в случае ZSM-5/КСС-1), промывали деионизированной водой и обрабатывали раствором 1N HCl в объеме 10 мл. Катализатор перемешивали в течение 2 ч в растворе кислоты при температуре 50°C, затем удаляли наложением внешнего магнитного поля (или центрифугированием в случае ZSM-5/КСС-1) и промывали деионизированной водой. Наконец, наночастицы сушили при температуре 150°C в течение 8 ч и использовали повторно. Сушку наночастиц при этой температуре проводили для удаления адсорбированной воды из адсорбентов и повышения эффективности адсорбции асфальтенов [9].

Извлечение асфальтенов. Количество асфальтенов в нефти определяли стандартным методом ASTM D6560 (IP-143) [38]. Для осаждения и растворения асфальтенов использовали нормальный гептан и толуол соответственно. *n*-Гептан применяли для извлечения максимального количества асфальтенов из нефти, поскольку он обладает самой высокой растворяющей способностью среди всех нормальных парафинов. Первоначально взвешивали 2.5 г нефти и добавляли к 100 г нормального парафина. Для осаждения асфальтенов в нефти проводили первичную дефлегмацию в экстракторе Сокслета с использованием *n*-гептана.

Время первой дефлегмации составляло 2 ч, после чего раствор нормального парафина и нефти помещали на ночь в темное место. На следующем этапе раствор фильтровали через фильтровальную бумагу (Ватман, класс 42, в форме кружков диаметром 42.5 мм, беззольный). Асфальтены и небольшое количество других компонентов нефти накапливались на фильтровальной бумаге, а остальные три компонента (насыщенные и ароматические соединения и смола) проходили через фильтровальную бумагу. Для отделения остальных адсорбированных на фильтре компонентов (кроме асфальтенов) наливали в сосуд 50 мл *n*-гептана и проводили вторую дефлегмацию до тех пор, пока фильтр не становился полностью черным от асфальтенов.

Для отделения асфальтенов от фильтровальной бумаги наливали в сосуд 70 мл толуола и проводили третью дефлегмацию до тех пор, пока фильтровальная бумага не приобретала свой первоначальный цвет. Раствор переливали в цилиндр, взвешивали и оставляли при комнатной температуре для испарения растворителя, а затем через 24 ч измеряли массу цилиндра.

Калибровочная кривая. Для измерения межфазных свойств асфальтенов с использованием теста IP-143 готовили ряд растворов чистых асфальтенов в диапазоне 2000–50 мг/л, экстрагированных толуолом. Поглощение растворов регистрировали в λ_{\max} по отношению к асфальтенам при длине волны 300 нм [37, 39–41] с помощью спектрофотометра (UV-Vis).

Исследование удаления асфальтенов. Для изучения процесса удаления асфальтенов добавляли определенное количество адсорбентов к 10 мл эталонных растворов асфальтенов (2000–250 мг/л). Затем эти растворы перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре. Наноккомпозит ZSM-5/Fe₃O₄ выделяли из реакционной смеси наложением внешнего магнитного поля, а ZSM-5/KCl-1 – центрифугированием в течение 10 мин. при 4000 об/мин. Затем с помощью спектрофотометра UV-Vis регистрировали оптическую плотность растворов. После добавления каждого из адсорбентов может быть получена равновесная концентрация (C_e) асфальтенов. Степень удаления асфальтенов адсорбентами, в процентах, рассчитывали по уравнению (1):

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100, \quad (1)$$

где R – процентная доля асфальтенов, удаленных из раствора; C_0 и C_e – соответственно начальная и равновесная концентрация асфальтенов, мг/л [42].

Адсорбционную способность асфальтенов адсорбентами рассчитывали по уравнению (2):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{AW} V, \quad (2)$$

где Q_e – конечная емкость адсорбента в миллиграммах асфальтенов на грамм адсорбента, мг/м²; A – удельная площадь поверхности, м²/г; W – масса адсорбента, г; V – объем раствора, л [42].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика адсорбентов. Характеристики адсорбентов ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 определены различными аналитическими методами. На рис. 1 (кривые *a–d*) показаны FTIR-спектры асфальтенов, нанокристаллов цеолитов, наночастиц ZSM-5/Fe₃O₄, KCC-1 и ZSM-5/KCC-1. Асфальтены (кривая *a*) обладают сильным поглощением, связанным с валентными колебаниями связей =C–H и –C–H при 2900–3050 см⁻¹. Появление серии пиков при 1580–1610 см⁻¹ было отнесено к валентным колебаниям связи C=C [42]. Кроме того, слабое поглощение при 1737 см⁻¹ было связано с валентными колебаниями связи C=O в карбонильных группах. Пик при 1160 см⁻¹ относится к сложноэфирным связям в каркасе асфальтенов. На рис. 1, кривая *б*, показан FTIR-спектр цеолита ZSM-5. Два характерных пика при 1100 и 800 см⁻¹ представляют асимметричные и симметричные валентные колебания связи Si–O–Si соответственно. Кроме того, сильный пик при 451 см⁻¹ был обусловлен валентными колебаниями связи Al–O.

Наличие характерного пика при 560 см⁻¹, обусловленного валентными колебаниями связи Fe–O, указывает на введение наночастиц Fe₃O₄ в каркас цеолита ZSM-5.

Наличие сильного и широкого поглощения, обусловленного валентными колебаниями связей O–H

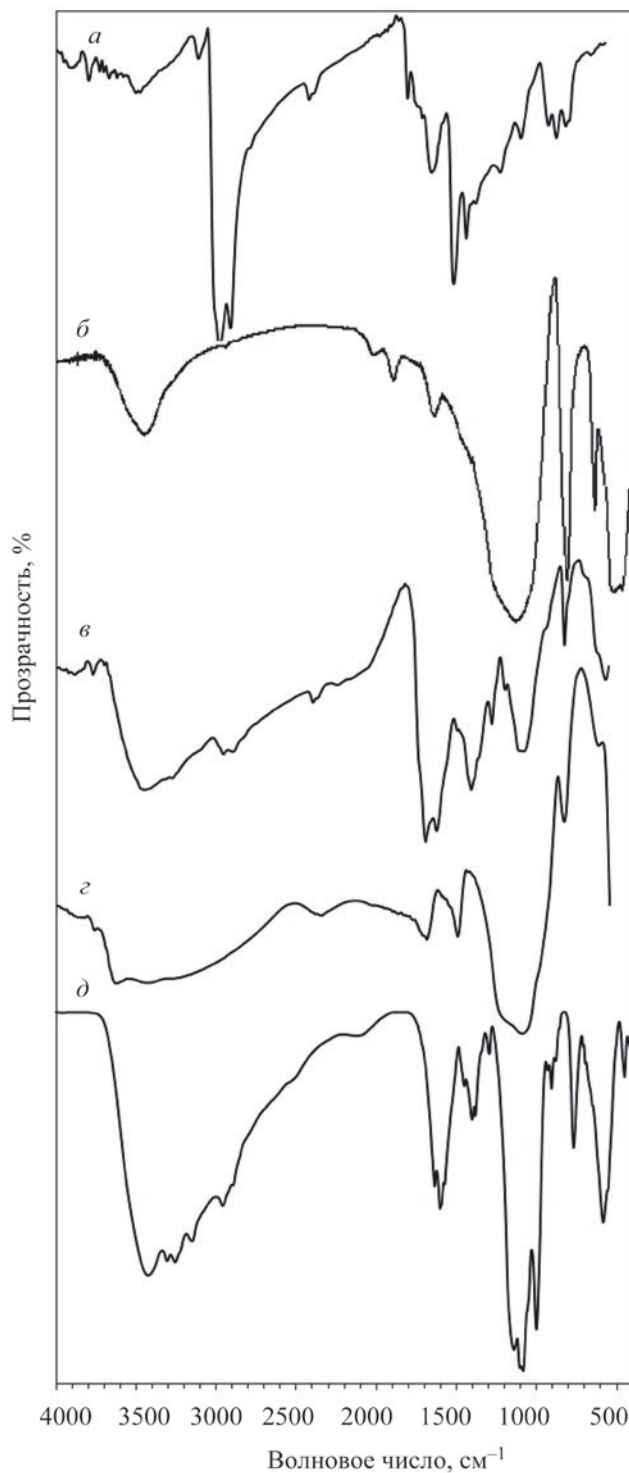


Рис. 1. FTIR-спектры асфальтенов (*a*), нанокристаллов ZSM-5 (*б*), наночастиц ZSM-5/Fe₃O₄ (*в*), KCC-1 (*г*) и ZSM-5/KCC-1 (*д*).

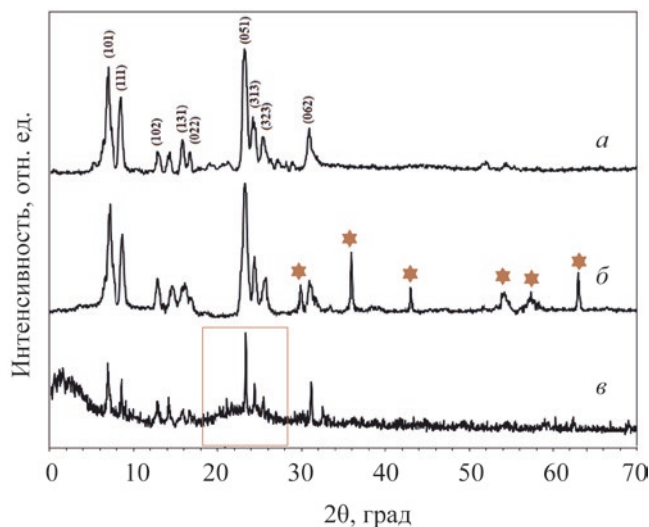


Рис. 2. Рентгенограмма нанокристаллов ZSM-5 (*a*), ZSM-5/Fe₃O₄ (*б*) и ZSM-5/KCC-1 (*в*).

при 3350 см⁻¹, может быть объяснено образованием сильных водородных связей между кремнеземными группами в цеолите ZSM-5 и наночастицах Fe₃O₄ [43]. Данную водородную связь можно рассматривать как движущую силу, заставляющую наночастицы Fe₃O₄ встраиваться в структуру цеолита ZSM-5 (рис. 1, кривая *в*). Это также подтверждается значительным снижением интенсивности пиков кремнеземных групп при 1100, 800 см⁻¹. На рис. 1, кривая *з*, показаны колебания, связанные с наночастицами KCC-1, определяемые по двум характерным пикам при 1030, 780 см⁻¹, которые относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям связи Si–O–Si соответственно, что полностью согласуется с литературными данными [34]. На рис. 1, кривая *д* показан ИК-Фурье-спектр наночастиц включенных в структуру цеолита ZSM-5, который отражает присутствие кремнеземных групп серией высокоинтенсивных пиков в области 1114–1000 см⁻¹. Кроме того, широкое поглощение при 3300 см⁻¹ показывает образование водородных связей между кремнеземными группами двух соединений, что свидетельствует о высокой стабильности цеолита.

Кристаллическую структуру наночастиц исследовали методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (XRD). Анализ методом XRD цеолита ZSM-5, полученного в данной работе, подтвердил соответствие его кристаллической структуры литературным данным [20]. Наличие девяти харак-

терных пиков при $2\theta = 6.45^\circ, 8.13^\circ, 12.48^\circ, 1.90^\circ, 16.33^\circ, 23.12^\circ, 24.11^\circ, 25.3^\circ$ и 31.06° , соответственно относящихся к плоскостям (индексам) (101), (111), (102), (131), (022), (051), (312), (323) и (062), полностью отвечает кристаллической структуре цеолита ZSM-5, показанной на JCPDS № 1421-89 и в предыдущих работах (рис. 2, кривая *a*) [20, 22]. Рентгеноструктурный анализ также подтвердил встраивание наночастиц Fe₃O₄ пиками, связанными с кристаллической структурой наночастиц Fe₃O₄, на рентгенограмме нанокомпозита ZSM-5/Fe₃O₄. Как показано на рис. 2, кривая *б*, шесть характерных пиков при $2\theta = 30.3^\circ, 35.5^\circ, 43.2^\circ, 53.4^\circ, 57.0^\circ$ и 62.4° , относящихся к плоскостям (220), (311), (400), (422), (511) и (440) соответственно (обозначены звездочками), полностью отвечали стандартной кубической структуре наночастиц Fe₃O₄, показанной в JCPDS № 19-629 (PDF № 88-0866) [43]. Кроме того, данный спектр подтверждает успешное приготовление и введение наночастиц Fe₃O₄ в структуру цеолита ZSM-5. Важно отметить, что на рентгенограмме цеолита ZSM-5 не было обнаружено никаких изменений, а результаты полностью согласуются с литературными данными [44, 45].

Введение аморфных наночастиц KCC-1 в структуру цеолита ZSM-5 вызывает отклонение рентгеновских лучей, а затем отклонение рентгенограммы от кристаллического состояния (базовая линия), что подтверждает встраивание (а также успех иммобилизации) наночастиц KCC-1 на поверхности (или внутри) каркаса цеолита ZSM-5 (рис. 2, кривая *в*) в соответствии с литературными данными [46, 47]. Однако кристаллическая структура цеолита ZSM-5 осталась неповрежденной после включения наночастиц KCC-1, и все пики, относящиеся к кристаллическим плоскостям, присутствуют на рентгенограмме нанокомпозита ZSM-5/KCC-1 (рис. 2, кривая *в*, остроконечные пики обведены прямоугольной рамкой). Результаты согласуются с опубликованными ранее литературными данными о том, что иммобилизация аморфного соединения на кристаллической подложке вызывает отклонение рентгеновских лучей и, следовательно, отклонение рентгенограммы от кристаллического состояния [47–50]. Однако благодаря кристаллической структуре наночастиц Fe₃O₄, их включение в каркас цеолита ZSM-5 не влияет на кристаллическое состояние цеолита ZSM-5.

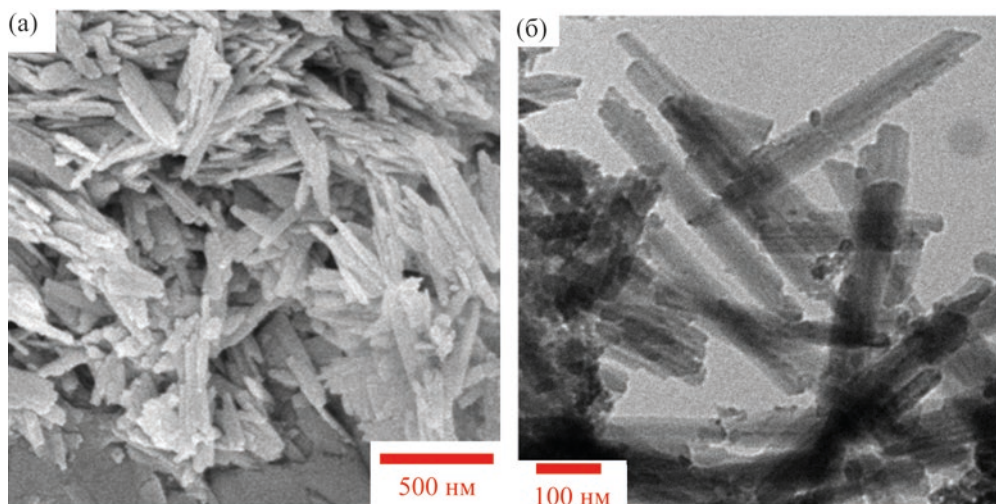


Рис. 3. Изображения нанокристаллов ZSM-5, полученные методами FE-SEM (а) и TEM (б).

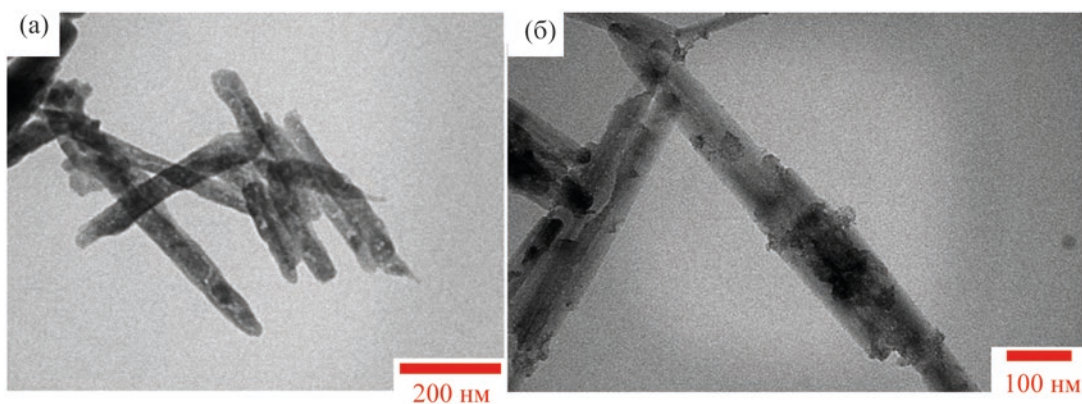


Рис. 4. Изображения нанокомпозитов ZSM-5/Fe₃O₄ (а) и ZSM-5/КСС-1 (б), полученные методом TEM.

Полученные методами FE-SEM и TEM изображения нанокристаллов ZSM-5 показали, что они имеют кластерно-стержневую структуру со средним диаметром 100 нм и однородную морфологию (рис. 3а, б). Изображения ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/КСС-1, полученные методом TEM, подтвердили внедрение наночастиц Fe₃O₄ и КСС-1 более темными областями на изображениях (рис. 4а, б). Морфология частиц не изменилась после внедрения, что отражает сохранение кристаллической структуры наночастиц цеолита ZSM-5 в соответствии с данными анализа методами FTIR и XRD.

Магнитные характеристики магнитных наночастиц ZSM-5/Fe₃O₄ были исследованы методом VSM-анализа. Как показано на рис. S1, наноча-

стицы ZSM-5/Fe₃O₄ обладают суперпарамагнитными свойствами (формирующимися в результате внедрения наночастиц Fe₃O₄ в каркас цеолита ZSM-5) с намагниченностью насыщения 10.7 эме/г⁻¹ и нулевой коэрцитивностью [48]. При такой степени намагниченности наночастицы легко и полностью отделялись от реакционной смеси при воздействии простого внешнего магнитного поля (простым магнитом) в течение менее 1 мин.

Поверхностные характеристики нанокристаллов цеолитов ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/КСС-1 определяли по адсорбции-десорбции N₂ методом БЭТ. Результаты приведены в табл. 1. Нанокристаллы цеолита ZSM-5 имели площадь поверхности 533 м²/г, которая уменьшалась до 478 и 450 м²/г

Таблица 1. Поверхностные характеристики нанокристаллов ZSM-5, ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, нм
ZSM-5 нанокристаллы	533	0.341	2.303
ZSM-5/Fe ₃ O ₄	478	0.205	1.255
ZSM-5/KCC-1	450	0.180	1.205

после введения наночастиц Fe₃O₄ и KCC-1 соответственно. Полученные данные соответствовали успешному встраиванию в структуру цеолита ZSM-5 наночастиц, которые занимали свободные места в ZSM-5. Кроме того, после введения наночастиц Fe₃O₄ и KCC-1 объем и средний радиус пор в цеолите ZSM-5 уменьшались, т. е. свободное пространство в нанокристаллах ZSM-5 было заполнено.

Присутствие элементов в наночастицах ZSM-5, ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 исследовали с помощью анализа методом EDX. Как показано на рис. S2-а, в составе цеолита ZSM-5 отражаются три элемента (O, Al, Si), что соответствует ранее опубликованным данным [12, 47]. Появление энергий связи железа при 0.6 кэВ (FeL_α), 6.5 кэВ (FeK_α) и 6.67 кэВ (FeK_β) в спектре ZSM-5/Fe₃O₄ свидетельствует о встраивании наночастиц Fe₃O₄ в структуру цеолита ZSM-5 (рис. S2-б). Из-за присутствия элементов Si и O в наночастицах KCC-1 не было обнаружено видимых изменений в EDX-спектре нанокompозита ZSM-5/KCC-1 за исключением интенсивности пика, что указывает на встраивание наночастиц KCC-1 в структуру цеолита ZSM-5 (рис. S2-с). Однако отсутствие каких-либо дополнительных пиков в EDX-спектре ZSM-5/KCC-1, а также в спектрах ZSM-5 и ZSM-5/Fe₃O₄, свидетельствует о высокой чистоте полученных соединений.

Оптимизация параметров адсорбции асфальтенов из нефти. Количество катализатора. На первом этапе изучалось влияние различных концентраций наночастиц ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 на адсорбцию асфальтенов. Как показано на рис. S3, самые высокие скорости адсорбции 1.35 и 1.30 мг/м² наблюдались при концентрации 10 и 7 г/л для ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 соответственно. Результаты показали более высокую адсорбционную способность наночастиц ZSM-5/KCC-1 по сравнению с ZSM-5/Fe₃O₄ при аналогичных концентрациях.

Влияние начальной концентрации асфальтенов. Для оценки влияния начальной концентрации асфальтенов были проведены эксперименты с исходной концентрацией асфальтенов от 50 до 2000 мг/л на обоих адсорбентах ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 при продолжительности контакта 12 ч при температуре 298 К. Результаты, представленные на рис. S3, показывают, что начальная концентрация асфальтенов оказывает существенное влияние на скорость их адсорбции адсорбентами. Так, при увеличении исходной концентрации асфальтенов с 50 до 2000 мг/л возрастает количество адсорбированных асфальтенов на обоих адсорбентах. Это может быть связано с более высоким градиентом концентрации между раствором асфальтенов и адсорбентом, что приводит к большей адсорбции и, следовательно, к более высокой адсорбционной способности. По мере повышения начальной концентрации асфальтенов возрастает массоперенос, что, в свою очередь, увеличивает адсорбционную способность [18]. Другими словами, увеличение исходного количества адсорбента улучшает его для проникновения или переноса этого компонента в толщу слоя пленки, а также повышает скорость адсорбции. Это позволяет адсорбенту достигать максимальной адсорбционной способности за максимально возможное время. Полученные результаты соответствовали данным, представленным в работах [18, 37, 39]. Настоящее исследование показывает, что при разных температурах повышение концентрации асфальтенов увеличивает адсорбцию на адсорбенте настолько, что через 2 ч адсорбент насыщается и достигает равновесной адсорбционной способности (рис. S4). При комнатной температуре и концентрации 100 мг/л экспериментальная равновесная адсорбция q_e для ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 была равна 0.1 и 0.2 мг/м² соответственно, а при повышении концентрации до 2000 мг/л достигала 1.30 и 1.35 мг/м² соответственно. Равновесная скорость

адсорбции у ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 имеет более высокое значение, чем у таких материалов, как оксид титана, оксид магния и оксид кальция, что указывает на пригодность этих наночастиц для использования в качестве адсорбента асфальтенов. Результаты ясно показывают, что наночастицы ZSM-5/KCC-1 имеют более высокую адсорбционную способность, чем наночастицы ZSM-5/Fe₃O₄, это может быть напрямую связано с наличием групп KCC-1, встроенных в структуру цеолита ZSM-5. Кроме того, у ZSM-5/Fe₃O₄ не наблюдалось адсорбции при концентрации 50 мг/л, тогда как у ZSM-5/KCC-1 при аналогичной концентрации адсорбция составляла 0.1 мг/м² в течение 12 ч.

Влияние температуры. На следующем этапе исследовали количество адсорбированных асфальтенов при оптимальной концентрации 2000 мг/л и температурах 298, 305, 313 и 323 К. Использовали оптимальные значения 10 и 7 г/л для адсорбентов ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 соответственно. На рис. S5 показаны результаты влияния температуры на адсорбцию асфальтенов при использовании адсорбентов ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1. При снижении температуры от 298 до 323 К адсорбционная способность асфальтенов на каждом адсорбенте уменьшается (см. рис. S5). Таким образом, можно сделать вывод, что более низкая температура способствует адсорбции асфальтенов на обоих адсорбентах, это полностью соответствует предыдущим результатам [37, 39–41, 49, 51].

Были проведены кинетические исследования при концентрации асфальтенов 2000 мг/л и при оптимальных значениях концентрации адсорбентов ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1, составляющих 0.7 и 1 г/л соответственно. На рис. 5 представлены FTIR-спектры поглощения асфальтенов адсорбентами ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1. Наличие трех характерных пиков, относящихся к структуре асфальтенов, при 2917, 2855 и 1452 см⁻¹ свидетельствует о физической адсорбции асфальтенов на каждой из наночастиц (см. рис. 5, отмечены красными прямоугольниками) [52].

Удаление асфальтенов с помощью наночастиц происходит в основном за счет Н-связей, π-π-стэкинга и кислотно-основного взаимодействия между функциональными группами на поверхности наночастиц и асфальтенов, содержащими азот (N) и/или кислород (O). На основании результатов

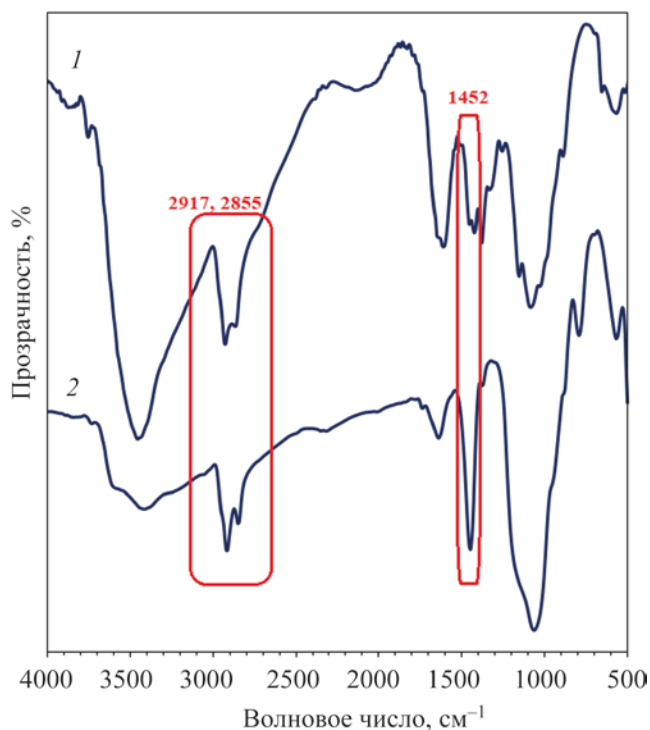


Рис. 5. FTIR-спектры наночастиц ZSM-5/Fe₃O₄ (1) и ZSM-5/KCC-1 (2) сразу после адсорбции асфальтенов до какой-либо обработки.

наблюдений и обзора литературы, показано что адсорбция асфальтенов на наночастицах является обратимой физической сорбцией [53, 54]. В данной работе также подтверждено, что поверхность наночастиц ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 с OH-группами вызывает адсорбцию асфальтенов, благодаря вышеупомянутым водородным связям и кислотно-основным взаимодействиям. Кроме того, высокое отношение площади поверхности к объему наночастиц, внедренных в поры цеолита ZSM-5, вызывает сорбцию за счет π-π-стэкинга, способствуя адсорбции асфальтенов на наночастицах.

Изотерма адсорбции. Изучение изотермы адсорбции необходимо для моделирования и оптимизации процессов адсорбции. В настоящей работе исследована изотерма адсорбции асфальтенов на адсорбентах ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. На рис. 6 приведены диаграммы для каждой изотермы. Для этого было проведено несколько экспериментов с различными начальными концентрациями асфальтенов в оптимальных усло-

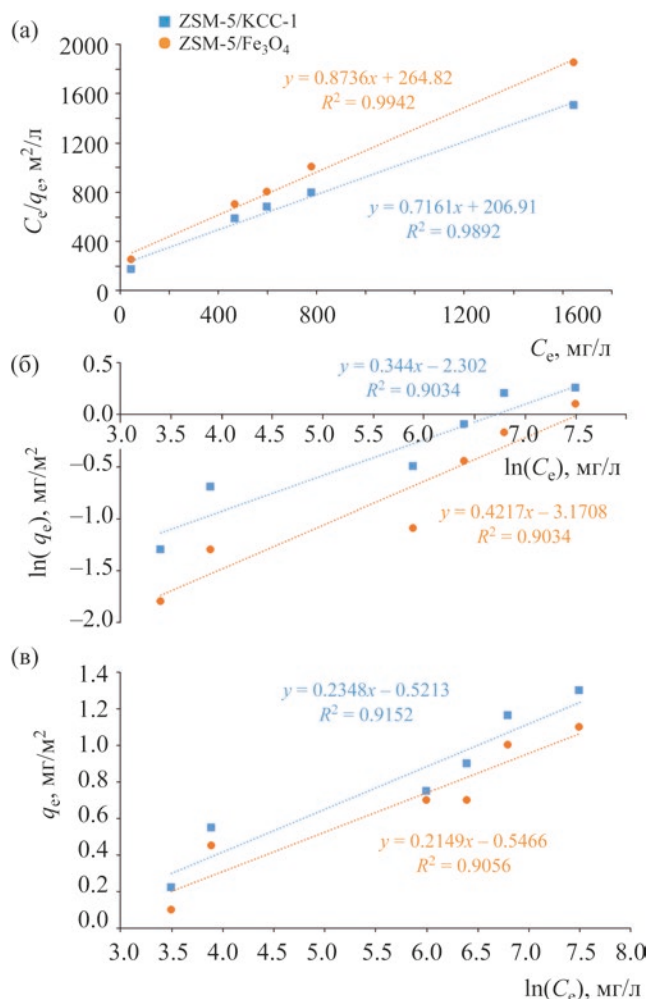


Рис. 6. Линеаризованные изотермы адсорбции асфальтенов, полученные с использованием моделей Ленгмюра (а), Фрейндлиха (б) и Темкина (в) для наночастиц ZSM-5/Fe₃O₄ (оранжевый) и ZSM-5/KCC-1 (синий).

виях в течение 12 ч. Параметры всех трех изотерм вместе с их коэффициентами корреляции приведены в табл. 2. Полученные значения $1/n$ в диапазоне $5 < 1/n < 1$ указывают на то, что адсорбция проходит хорошо, если $1 < 1/n < 5$, то адсорбция относительно затруднена, а если $1/n > 1$, то адсорбция очень слабая [42].

В соответствии с данными табл. 2, значения $1/n$ у обоих адсорбентов для всех трех моделей были меньше 1.0, что отражает целесообразность процесса адсорбции [42, 55]. Кроме того, сравнивая результаты коэффициента корреляции (значения R^2), можно сделать вывод, что модель Ленгмюра

имеет более подходящий диапазон, чем модели Фрейндлиха и Темкина. Это означает, что адсорбция асфальтенов обоими адсорбентами происходит по одному и тому же механизму, как один слой, за счет равномерного распределения центров адсорбции. Такой механизм адсорбции у наночастиц ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 полностью согласуется с ранее опубликованными работами о механизме адсорбции асфальтенов на наночастицах. Kashefi и др. при изучении адсорбции асфальтенов на β -цеолите заметили, что модель Ленгмюра хорошо описывает адсорбционный характер этого процесса [56]. Результаты показали, что значения K_L у ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 составляют 0.0043 и 0.0046 л/мг соответственно, а максимальная равновесная адсорбция асфальтенов (q_m) равна 1.160 и 1.395 мг/м² соответственно. Адсорбция асфальтенов наночастицами оксидов металлов, таких как оксид магния и оксид кальция, также описывается изотермой Ленгмюра [55]. Однако на Al и Al₂O₃ она описывается изотермой Фрейндлиха [37], что свидетельствует о влиянии природы наночастиц на адсорбцию асфальтенов [37, 39, 40].

По данным измерения адсорбции асфальтенов наночастицами ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 можно прогнозировать кинетику их адсорбции. Для этого была выбрана продолжительность 12 ч, так как при большей продолжительности возможны некоторые флуктуации в процессе адсорбции, хотя оптимальным временем для равновесного состояния было 24 ч [42, 55]. Была выполнена аппроксимация данных с помощью линейной формы зависимости для изучения кинетики адсорбции трех моделей: (i) квазипервого порядка, (ii) квазивторого порядка и (iii) диффузии внутри частиц [57]. Уравнения каждой модели показаны ниже:

$$(i) q_t = k_1 t^{0.5} + 1, \quad (3)$$

$$(ii) \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (4)$$

$$(iii) \ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t. \quad (5)$$

С использованием угла наклона и координат точек пересечения кривых с осью Y были рассчитаны параметры кинетических соотношений этих моде-

Таблица 2. Расчетные параметры изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина при 25°C

Изотерма	Уравнение	Параметры	Катализатор	
			ZSM-5/KCC-1	ZSM-5/Fe ₃ O ₄
Ленгмюр	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	$q_m, \text{mg/g}$	1.3950	1.1600
		$K_L, \text{L/mg}$	0.0046	0.0043
		R^2	0.9892	0.9942
Фрейндлих	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	K_F	0.0930	0.0660
		$1/n$	0.4230	0.4630
		R^2	0.9013	0.9034
Темкин	$q_e = B_1(\ln)K_T + B_1 \ln(C_e)$	K_T	0.1330	0.1110
		B_1	0.2760	0.2240
		R^2	0.9152	0.9056

лей, которые приведены в табл. S2. Коэффициент корреляции (R^2) данных с кинетическими зависимостями для кинетики квазивторого порядка у обоих адсорбентов был очень близок к 1.0. Кроме того, экспериментальные значения равновесной адсорбции асфальтенов (q_e) и значения, полученные из кинетических зависимостей квазивторого порядка, были очень близки друг к другу (у обоих адсорбентов). В результате можно сделать вывод, что адсорбция асфальтенов наночастицами ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 протекает по кинетическим зависимостям квазивторого порядка, а реакция между поверхностью адсорбента и асфальтенами является определяющей стадией. Адаптация данных к кинетике квазивторого порядка может быть причиной исключения диффузионной фазы из процесса адсорбции, что приводит к сокращению продолжительности равновесного состояния. Данные результаты согласуются с предыдущими исследованиями в этой области, в соответствии с которыми такие наночастицы, как оксид алюминия, оксид никеля и диоксид титана следуют кинетике квазивторого порядка [39–41, 45, 52].

Контрольные тесты. Для выяснения преимуществ адсорбентов ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 была изучена адсорбционная способность исходных реагентов Fe₃O₄, ZSM-5 и KCC-1 в оптимальных условиях (при комнатной температуре, в оптимальных количествах и при концентрации асфальтенов 2000 мг/л) при продолжительности контакта 12 ч. Согласно результатам исследования, ZSM-5 и KCC-1 показали адсорбцию асфальтенов

14 и 16 мг/м² соответственно. Наночастицы Fe₃O₄ не показали никакой адсорбции в течение 12-часового контакта. Можно сделать вывод, что полученные гибридные цеолиты проявляют способность лучше адсорбировать асфальтены по сравнению с ZSM-5, благодаря возможному синергетическому эффекту. Кроме того, наночастицы Fe₃O₄, не проявлявшие никакой адсорбционной активности, при встраивании в структуру цеолита ZSM-5 вызвали существенное повышение адсорбции асфальтенов. Таким образом, введение наночастиц в структуру цеолита ZSM-5 значительно увеличивает адсорбционную способность асфальтенов.

Контрольные эксперименты наглядно показали влияние присутствия наночастиц Fe₃O₄ и KCC-1 на увеличение адсорбции асфальтенов. Асфальтены представляют собой органические соединения с полимерной структурой, состоящей из многочисленных ароматических колец. Следовательно, необходимо модифицировать крупные поры цеолита, чтобы обеспечить адсорбцию небольших органических молекул асфальтенов. Поэтому для модификации цеолита ZSM-5 были использованы наночастицы, такие как Fe₃O₄ и KCC-1, которые не только могут быть введены в поры ZSM-5 благодаря их малым размерам, но и, обладая высоким отношением площади поверхности к объему, способствуют адсорбции асфальтенов на их поверхности. Кроме того, способность наночастиц KCC-1 функционировать в качестве адсорбента, как отмечено в различных исследованиях, обусловлена наличием на их поверхности волокнистых силикатов

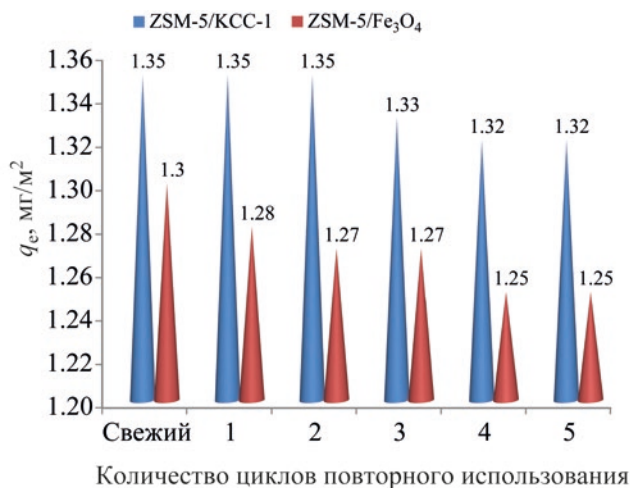


Рис. 7. Пригодность адсорбентов ZSM-5/KCC-1 и ZSM-5/Fe₃O₄ к многократному использованию для адсорбции асфальтенов.

[58, 59]. В данном исследовании было точно показано, что гибридные цеолиты, полученные в результате включения наночастиц KCC-1 в структуру ZSM-5, обладают более высокой адсорбционной способностью по отношению к асфальтенам, чем их аналогичные гибриды с введением Fe₃O₄.

Исследования возможности повторного использования адсорбентов для адсорбции асфальтенов. Учитывая, что данные адсорбенты являются гетерогенными и магнитными (в случае ZSM-5/Fe₃O₄), их восстановление и исследование активности после восстановления имеет большое значение. В литературе описываются различные методы десорбции асфальтенов из адсорбента, включая обработку растворителем и температурой. Десорбцию асфальтенов с поверхности наночастиц проводили по ранее опубликованным методикам с некоторыми модификациями [53, 54].

Для демонстрации стабильности и адсорбционно-десорбционной активности цеолитов ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 оценивали их извлечение в течение пяти последовательных циклов адсорбции-десорбции. На каждой стадии отделяли адсорбенты от раствора асфальтенов, затем промывали водой и кислотой и использовали повторно после нагревания при температуре 150°C. На рис. 7 представлены результаты исследований извлечения обоих адсорбентов в оптимальных усло-

виях (при комнатной температуре, в оптимальных количествах адсорбентов и при концентрации асфальтенов 2000 мг/л) в течение 12 ч. Результаты были приведены к q_e (в мг/м²). Как показано на рис. 7, адсорбент ZSM-5/KCC-1 обладает более высокой способностью сохранять адсорбционные свойства, чем наночастицы ZSM-5/Fe₃O₄. Однако во время последовательных циклов адсорбции-десорбции оба адсорбента показали лишь незначительное снижение активности. Следует также обратить внимание на кислотную и термическую обработку адсорбентов после каждой адсорбции асфальтенов, результаты показывают высокую стабильность адсорбентов при одновременном сохранении их адсорбционных свойств.

Это различие может быть связано непосредственно с наличием групп KCC-1 в адсорбенте ZSM-5/KCC-1, которые, благодаря своей пористой природе, не только вызывают более сильную и эффективную адсорбцию асфальтенов, но и сохраняют адсорбционную способность адсорбента для последующих циклов.

В другом исследовании был проведен БЭТ-анализ извлеченных адсорбентов до и после кислотной обработки для последовательных циклов адсорбции-десорбции. Как показано в табл. 3, после воздействия асфальтенов удельная площадь поверхности обоих адсорбентов резко уменьшилась. Примечательным моментом было успешное восстановление адсорбентов после кислотной обработки, при которой соответствующая удельная площадь поверхности возвращается к исходному значению, что отражает стабильность и высокую активность адсорбентов.

FTIR-анализ обоих восстановленных адсорбентов (после термической и кислотной обработки) четко подтверждает их высокую стабильность. Как показано на рис. S6, FTIR-спектры адсорбентов, восстановленных после 5-го цикла, очень похожи на спектры свежеприготовленных адсорбентов, при этом не было замечено никаких изменений в их структуре.

Кроме того, для определения количества выщелачивания наночастиц Fe₃O₄ из структуры цеолита ZSM-5 (в ZSM-5/Fe₃O₄) был проведен VSM-анализ после 5-го цикла адсорбции асфальтенов и после фильтрации и обработки. На рис. S7 показан результат этого анализа, в котором не было обна-

Таблица 3. БЭТ-анализ свежих и восстановленных адсорбентов до и после обработки

Цикл	Обработка	Удельная площадь поверхности, м ² /г	
		ZSM-5/Fe ₃ O ₄	ZSM-5/KCC-1
Свежий	–	478	450
1-й	До обработки	133	122
	После обработки	475	452
2-й	До обработки	130	110
	После обработки	476	450
3-й	До обработки	135	106
	После обработки	470	448
4-й	До обработки	127	111
	После обработки	462	455
5-й	До обработки	136	116
	После обработки	468	450

ружено значительного изменения насыщенной намагниченности в наночастицах. Отсутствие снижения намагниченности нанокompозита ZSM-5/Fe₃O₄ свидетельствует не только о высокой стабильности внедренных наночастиц Fe₃O₄ и цеолита ZSM-5 в качестве подложки, но и о прочном внедрении наночастиц Fe₃O₄ в структуру цеолита ZSM-5. С этой точки зрения они не допускают никакого выщелачивания в реакционной среде.

В заключение следует отметить, что нанокompозиты ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 были получены путем внедрения наночастиц Fe₃O₄ и KCC-1 в структуру цеолита ZSM-5 и успешно использовались в качестве двух надежных восстанавливаемых адсорбентов для удаления асфальтенов из нефти. Физические и структурные свойства адсорбентов были изучены методами FTIR, XRD, VSM, BET, FE-SEM и TEM. Максимальная адсорбция происходила при комнатной температуре в присутствии адсорбентов ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 с концентрацией 0.7 и 1.0 г/л соответственно, при концентрации асфальтенов 2000 мг/л. Адсорбция асфальтенов наночастицами соответствует кинетике адсорбции квазивторого порядка, что указывает на зависимость процесса адсорбции от концентрации асфальтенов. При изотермических исследованиях по обеим наночастицам модель Ленгмюра оказалась более эффективной, чем модели Фрейндлиха и Темкина, следовательно, адсорбция асфальтенов наночастицами имеет монослойный характер с равномерным распределением центров адсорб-

ции. Еще одним преимуществом адсорбентов была возможность их восстановления и повторного использования после кислотной и термической обработки в течение нескольких последовательных циклов адсорбции-десорбции без существенного снижения адсорбционной способности, что отражает высокую стабильность адсорбентов. Сравнительные результаты контрольных экспериментов показали, что введение наночастиц KCC-1 и Fe₃O₄ в структуру цеолита ZSM-5 значительно повысило его адсорбционную способность по отношению к асфальтенам, причем адсорбционная способность у наночастиц ZSM-5/KCC-1 была выше, чем у ZSM-5/Fe₃O₄. В целом результаты показали, что наночастицы ZSM-5/Fe₃O₄ и ZSM-5/KCC-1 обладают способностью адсорбировать асфальтены в нормальных условиях и могут быть использованы в соответствующих отраслях промышленности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке исследовательского совета Исламского университета Азад (Islamic Azad University), филиал Нейшабур (Neyshabur branch).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Farhad Bohlooli Shaafi, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1164-0196>

Alireza Motavalizadehkakhky, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8247-563X>

Rahele Zhiani, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2051-0054>

Seyed Mohammad Mahdi Nouri, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4299-3106>

Malihesadat Hosseiny, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7802-8199>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P. Effect of the particle size on asphaltene adsorption and catalytic oxidation onto alumina particles // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 3961–3965. <https://doi.org/10.1021/ef2008387>
2. Adams J.J. Asphaltene adsorption, a literature review // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 2831–2856. <https://doi.org/10.1021/ef500282p>
3. Wang S., Liu Q., Tan X., Xu C., Gray M.R. Adsorption of asphaltenes on kaolinite as an irreversible process // *Colloids Surf. A*. 2016. V. 504. P. 280–286. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.086>
4. González M.F., Stull C.S., López-Linares F., Pereira-Almao P. Comparing asphaltene adsorption with model heavy molecules over macroporous solid surfaces // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. P. 234–241. <https://doi.org/10.1021/ef060196+>
5. Chilingarian G.V., Yen T.F. Chapter 1. Introduction to Asphaltenes and Asphalts. Vol. 2. In: *Developments in Petroleum Science*. V. 40. Pt. B. 2000, P. 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70272-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70272-9)
6. González M.O., Kharisov B.I., Quezada T.S., Kharisova O.V., Hernández L.G., de la Fuente I.G. Adsorption of asphaltenes on mixed oxide synthesized by auto-combustion method // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2019. V. 40. P. 1121–1128. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1496838>
7. Raj G., Larkin E., Lesimple A., Commins P., Whelan J., Naumov P. In situ monitoring of the inhibition of asphaltene adsorption by a surfactant on carbon steel surface // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 2030–2036. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04246>
8. Gharbi K., Benyounes K., Khodja M. Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: A literature review // *J. Pet. Sci. Eng.* 2017. V. 158. P. 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.062>
9. Mazloom M.S., Hemmati-Sarapardeh A., Husein M.M., Behbahani H.S., Zendejboudi S. Application of nanoparticles for asphaltenes adsorption and oxidation: A critical review of challenges and recent progress // *Fuel*. 2020. V. 279. P. 117763. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117763>
10. Castillo J., Vargas V., Piscitelli V., Ordoñez L., Rojas H. Study of asphaltene adsorption onto raw surfaces and iron nanoparticles by AFM force spectroscopy // *J. Pet. Sci. Eng.* 2017. V. 151. P. 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.01.019>
11. Hosseini S.A., Hagjoo R., Baninaam M. Adsorption of asphaltenes onto CaO, Co₃O₄, Fe₃O₄ and ZnO supported on 13X zeolite – An isothermal study // *Pet. Sci. Technol.* 2019. V. 37. P. 2330–2337. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1522336>
12. Nasserri M.A., Kazemnejadi M., Mahmoudi B., Assadzadeh F., Alavi S.A., Allahresani A. Efficient preparation of 1,8-dioxo-octahydroxanthene derivatives by recyclable cobalt-incorporated sulfated zirconia (ZrO₂/SO₄²⁻/Co) nanoparticles // *J. Nanopart. Res.* 2019. V. 21. P. 214. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4643-x>
13. Franco C.A., Montoya T., Nassar N.N., Pereira-Almao P., Cortés F.B. Adsorption and subsequent oxidation of Colombian asphaltenes onto nickel and/or palladium oxide supported on fumed silica nanoparticles // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 7336–7347. <https://doi.org/10.1021/ef4018543>
14. Setoodeh N., Darvishi P., Lashanizadegan A. Enhancing of asphaltene adsorption onto Fe₃O₄ nanoparticles coated with metal-organic framework Mil-101 (Cr) for the inhibition of asphaltene precipitation // *J. Disper. Sci. Technol.* 2018. V. 39. P. 452–459. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1326310>
15. Arias-Madrid D., Medina O.E., Gallego J., Acevedo S., Correa-Espinal A.A., Cortés F.B., Franco C.A. NiO, Fe₂O₃, and MoO₃ supported over SiO₂ nanocatalysts for asphaltene adsorption and catalytic decomposition: Optimization through a simplex–centroid mixture design of experiments // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 569. <https://doi.org/10.3390/catal10050569>
16. Vargas V., Castillo J., Ocampo-Torres R., Lienemann C.P., Bouyssiere B. Surface modification of SiO₂ nanoparticles to increase asphaltene adsorption // *Pet. Sci. Technol.* 2018. V. 36. P. 618–624. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1440300>
17. Mohammadi M., Sedighi M., Hemati M. Removal of petroleum asphaltenes by improved activity of NiO nanoparticles supported on green AlPO-5 zeolite: Process optimization and adsorption isotherm // *Petroleum*. 2020. V. 6. P. 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2019.06.004>
18. Debost M., Klar P.B., Barrier N., Clatworthy E.B., Grand J., Laine F., Brázda P., Palatinus L., Nesterenko N., Boullay P., Mintova S. Synthesis of discrete CHA zeolite nanocrystals without organic templates for selective CO₂ capture // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 23491–23495. <https://doi.org/10.1002/anie.202009397>

19. *Mahmoodi N.M., Saffar-Dastgerdi M.H.* Zeolite nanoparticle as a superior adsorbent with high capacity: Synthesis, surface modification and pollutant adsorption ability from wastewater // *Microchem. J.* 2019. V. 145. P. 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.018>
20. *Hailu S.L., Nair B.U., Redi-Abshiro M., Diaz I., Tessema M.* Preparation and characterization of cationic surfactant modified zeolite adsorbent material for adsorption of organic and inorganic industrial pollutants // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 3319–3329. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.039>
21. *Sánchez-Hernández R., Padilla I., López-Andrés S., Lopez-Delgado A.* Al-waste-based zeolite adsorbent used for the removal of ammonium from aqueous solutions // *Int. J. Chem. Eng.* 2018. P. 1256197/1–1256197/11. <https://doi.org/10.1155/2018/1256197>
22. *Zanin E., Scapinello J., de Oliveira M., Rambo C.L., Franscescon F., Freitas L., de Mello J.M.M., Fiori M.A., Oliveira J.V., Dal Magro J.* Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent // *Process Saf. Environ. Prot.* 2017. V. 105. P. 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.008>
23. *Rožek P., Król M., Mozgawa W.* Geopolymer-zeolite composites: A review // *J. Cleaner Prod.* 2019. V. 230. P. 557–579. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.152>
24. *Yuna Z.* Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater // *Environ. Eng. Sci.* 2016. V. 33. P. 443–454. <https://doi.org/10.1089/ees.2015.0166>
25. *Jiang N., Shang R., Heijman S.G., Rietveld L.C.* High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review // *Water Res.* 2018. V. 144. P. 145–161. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.017>
26. *Sangeetha C., Baskar P.* Zeolite and its potential uses in agriculture: A critical review // *Agric. Rev.* 2016. V. 37. P. 101–108. <https://doi.org/10.18805/ar.v0iof.9627>
27. *Wen J., Dong H., Zeng G.* Application of zeolite in removing salinity/sodicity from wastewater: A review of mechanisms, challenges and opportunities // *J. Cleaner Prod.* 2018. V. 197. Pt. 1. P. 1435–1446. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.270>
28. *Kianfar E., Hajimirzaee S., Mehr A.S.* Zeolite-based catalysts for methanol to gasoline process: A review // *Microchem. J.* 2020. V. 156. P. 104822. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104822>
29. *Chen C., Gopinath S.C., Anbu P.* Longitudinal zeolite-iron oxide nanocomposite deposited capacitance biosensor for interleukin-3 in sepsis detection // *Nanoscale Res. Lett.* 2021, V. 16. P. 68. <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03527-w>
30. *Papaioannou D., Katsoulos P.D., Panousis N., Karatzias H.* The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain farm animal diseases: A review // *Microporous Mesoporous Mater.* 2005. V. 84. P. 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.030>
31. *Irannajad M., Haghighi H.K.* Removal of heavy metals from polluted solutions by zeolitic adsorbents: A review // *Environ. Process.* 2021. V. 8. P. 7–35. <https://doi.org/10.1007/s40710-020-00476-x>
32. *Alver E., Metin A.Ü.* Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 200–202. P. 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.038>
33. *Calabrese L., Brancato V., Bonaccorsi L., Frazzica A., Capri A., Freni A., Proverbio E.* Development and characterization of silane-zeolite adsorbent coatings for adsorption heat pump applications // *Appl. Therm. Eng.* 2017. V. 116. P. 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.01.112>
34. *Karimi R., Bayati B., Aghdam N.C., Ejtemaee M., Babaluo A.A.* Studies of the effect of synthesis parameters on ZSM-5 nanocrystalline material during template-hydrothermal synthesis in the presence of chelating agent // *Powder Technol.* 2012. V. 229. P. 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.037>
35. *Zendehdel M., Ramezani M., Shoshtari-Yeganeh B., Cruciani G., Salmani A.* Simultaneous removal of Pb(II), Cd(II) and bacteria from aqueous solution using amino-functionalized Fe₃O₄/NaP zeolite nanocomposite // *Environ. Technol.* 2019. V. 40. P. 3689–3704. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1485750>
36. *Mesdaghinia A., Azari A., Nodehi R.N., Yaghmaeian K., Bharti A.K., Agarwal S., Gupta V.K., Sharafi K.* Removal of phthalate esters (PAEs) by zeolite/Fe₃O₄: Investigation on the magnetic adsorption separation, catalytic degradation and toxicity bioassay // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 233. P. 378–390. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.094>
37. *Nassar N.N.* Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: Kinetics and thermodynamic studies // *Energy Fuels.* 2010. V. 24. P. 4116–4122. <https://doi.org/10.1021/ef100458g>
38. IP 143/84, Asphaltene precipitation with normal heptane, standard methods for analysis and testing of petroleum and related products, Vol. 1, Institute of Petroleum, London, 1988. ISBN 10: 0471918520/ISBN 13: 9780471918523.
39. *Franco C., Patiño E., Benjumea P., Ruiz M.A., Cortés F.B.* Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina // *Fuel.* 2013. V. 105. P. 408–414. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.022>
40. *Marczewski A.W., Szymula M.* Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface // *Colloids Surf. A.*

2002. V. 208. P. 259–266. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00152-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00152-8)
41. *Alboudwarej H., Pole D., Svrcek W.Y., Yarranton H.W.* Adsorption of asphaltenes on metals // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. P. 5585–5592. <https://doi.org/10.1021/ie048948f>
 42. *Panahi S., Sardarian A.R., Esmailzadeh F., Mowla D.* Synthesize and characterization of chitosan and silica supported on Fe₃O₄ nanoparticles for the adsorption and removal of asphaltene molecules from crude oil // *Mater. Res. Express.* 2018. V. 5. P. 095022/1-095022/11. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad7ae>
 43. *Sardarian A.R., Kazemnejadi M., Esmailpour M.* Bis-salophen palladium complex immobilized on Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles as a highly active and durable phosphine-free catalyst for Heck and copper-free Sonogashira coupling reactions // *Dalton. Trans.* 2019. V. 48. P. 3132–3145. <https://doi.org/10.1039/C9DT00060G>
 44. *Cao J., Wang P., Shen J., Sun Q.* Core-shell Fe₃O₄@ zeolite NaA as an adsorbent for Cu²⁺ // *Materials.* 2020. V. 13. P. 5047. <https://doi.org/10.3390/ma13215047>
 45. *Rezayan A., Taghizadeh M.* Synthesis of magnetic mesoporous nanocrystalline KOH/ZSM-5-Fe₃O₄ for biodiesel production: Process optimization and kinetics study // *Process Saf. Environ. Prot.* 2018. V. 117. P. 711–721. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.020>
 46. *Kazemnejadi M., Rezazadeh Z., Nasser M.A., Allahresani A., Esmailpour M.* Imidazolium chloride-Co(III) complex immobilized on Fe₃O₄@SiO₂ as a highly active bifunctional nanocatalyst for the copper-, phosphine-, and base-free Heck and Sonogashira reactions // *Green Chem.* 2019. V. 21. P. 1718–1734. <https://doi.org/10.1039/C8GC03919D>
 47. *Nasser M.A., Alavi S.A., Kazemnejadi M., Allahresani A.* The CuFe₂O₄@SiO₂@ZrO₂/SO₄²⁻/Cu nanoparticles: An efficient magnetically recyclable multifunctional Lewis/Brønsted acid nanocatalyst for the ligand- and Pd-free Sonogashira cross-coupling reaction in water // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 20749–20759. <https://doi.org/10.1039/C9RA03406D>
 48. *Gao M., Li W., Dong J., Zhang Z., Yang B.* Synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ core-shell composite nanoparticles // *World J. Condens. Matter Phys.* 2011. V. 1. P. 49–54. <https://doi.org/10.4236/wjcmp.2011.12008>
 49. *Akhter H., Murshed J., Rashed M.A., Oshima Y., Nagao Y., Rahman M.M., Asiri A.M., Hasnat M.A., Uddin M.N., Siddiquey I.A.* Fabrication of hydrazine sensor based on silica-coated Fe₂O₃ magnetic nanoparticles prepared by a rapid microwave irradiation method // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 698. P. 921–929. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.266>
 50. *Diao Z., Shi T., Wang S., Huang X., Zhang T., Tang Y., Zhang X., Qiu R.* Silane-based coatings on the pyrite for remediation of acid mine drainage // *Water Res.* 2013. V. 47. P. 4391–4402. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.006>
 51. *DiLeo G.J., Neff M.E., Savage P.E.* Gasification of guaiacol and phenol in supercritical water // *Energy Fuels.* 2007. V. 21. P. 2340–2345. <https://doi.org/10.1021/ef070056f>
 52. *Hosseinpour N., Khodadadi A.A., Bahramian A., Mortazavi Y.* Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology // *Langmuir.* 2013. V. 29. P. 14135–14146. <https://doi.org/10.1021/la402979h>
 53. *Mateus L., Taborda E.A., Moreno-Castilla C., López-Ramón M.V., Franco C.A., Cortés F.B.* Extra-heavy crude oil viscosity reduction using and reusing magnetic copper ferrite nanospheres // *Processes.* 2021. V. 9. P. 175. <https://doi.org/10.3390/pr9010175>
 54. *Cortés F.B., Montoya T., Acevedo S., Nassar N.N., Franco C.A.* Adsorption-desorption of *n*-C7 asphaltenes over micro- and nanoparticles of silica and its impact on wettability alteration // *CT&F – Ciencia, Tecnología & Futuro.* 2016. V. 6. P. 89–106. <https://doi.org/10.29047/01225383.06>
 55. *Madhi M., Bemani A., Daryasafar A., Khosravi Nikou M.R.* Experimental and modeling studies of the effects of different nanoparticles on asphaltene adsorption // *Pet. Sci. Technol.* 2017. V. 35. P. 242–248. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1255641>
 56. *Kashefi S., Lotfollahi M.N., Shahrabadi A.* Investigation of asphaltene adsorption onto zeolite beta nanoparticles to reduce asphaltene deposition in a silica sand pack // *Oil Gas Sci. Technol.* 2018. V. 73. P. 2/1–2/12. <https://doi.org/10.2516/ogst/2017038>
 57. *Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P.* Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation // *Energy Fuels.* 2011. V. 25. P. 1017–1023. <https://doi.org/10.1021/ef101230g>
 58. *Zarei F., Marjani A., Soltani R.* Novel and green nanocomposite-based adsorbents from functionalised mesoporous KCC-1 and chitosan-oleic acid for adsorption of Pb(II) // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 119. P. 400–409. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.07.043>
 59. *Soltani R., Pishnamazi M., Pelalak R., Rezakazemi M., Marjani A., Dinari M., Sarkar S.M., Shirazian S.* Preparation of COOH-KCC-1/polyamide 6 composite by in situ ring-opening polymerization: synthesis, characterization, and Cd(II) adsorption study // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. P. 104683. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104683>