## ———— ОРИГИНАЛЬНЫЕ **СТАТЬИ** ——

УЛК 543.054

# ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ОКСИД ЖЕЛЕЗА КАК СОРБЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ

© 2022 г. Д. В. Пряжников<sup>a</sup>, \*, И. В. Кубракова<sup>a</sup>, Д. И. Панюкова<sup>a</sup>, Т. А. Марютина<sup>a</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: pryaznikov@geokhi.ru Поступила в редакцию 25.05.2021 г. После доработки 18.10.2021 г. Принята к публикации 18.10.2021 г.

Изучено сорбционное поведение асфальтенов, а также их агрегатов в неводных (толуольных) растворах на поверхностно-модифицированном сорбенте типа "ядро-оболочка" на основе наноразмерного магнетита. Асфальтены предварительно выделяли из нескольких видов тяжелого нефтяного сырья и характеризовали комплексом физико-химических методов. По результатам сорбционных исследований можно говорить о потенциальной эффективности предложенного сорбента для извлечения асфальтеновых соединений, например, для промышленной деасфальтизации нефти или в сорбционно-аналитических схемах определения асфальтенов в нефтепродуктах.

**Ключевые слова:** поверхностно-модифицированные магнитные сорбенты, асфальтены, тяжелое нефтяное сырье.

**DOI:** 10.31857/S0044450222050127

В настоящее время практически весь прирост запасов нефти происходит за счет так называемого тяжелого нефтяного сырья (THC), характеризующегося высоким содержанием асфальтенов. Переработка тяжелой нефти сложнее по сравнению с более легкими фракциями, энергоёмка и, как следствие, низкорентабельна; в связи с этим поиск способов повышения эффективности переработки THC представляет особую актуальность.

Асфальтены — наиболее высокомолекулярные и полярные компоненты нефти со средней молярной массой около 750 г/моль; содержание асфальтенов в нефтях колеблется от 1 до 20% [1, 2]. Они характеризуются склонностью к агрегированию в объеме дисперсионной среды и адсорбции на поверхностях из-за сильных межмолекулярных взаимодействий, обусловленных наличием гетероатомов, полярных групп, атомов металлов и полиароматических структур. Известно, что каталитические яды, к которым относятся ванадий и никель, прочно связаны со структурой асфальтенов нефти. Металлы, накапливаясь на катализаторах вторичных процессов нефтепереработки, существенно снижают их активность. Ограничения содержания ванадия в топливах также связаны с ванадиевой коррозией, возникающей на стенках камер сгорания газовых турбин и топочных устройств. Вследствие этого поиск и разработка эффективных и технологичных способов облагораживания (деасфальтизации и деметаллизации) ТНС остаются важными вопросами нефтедобычи и нефтепереработки [3, 4].

Наиболее широкое практическое применение для облагораживания ТНС получил метод сольвентной деасфальтизации. Один из активно исследуемых вариантов такой обработки — дополнительное введение в систему сверхкритического флюида (действующего как антирастворитель), в котором диспергируемое вещество (асфальтен) малорастворимо или не растворимо вовсе. Сверхкритический антирастворитель характеризуется диффузией, которая может быть на два порядка выше показателя диффузии в обычном органическом растворителе. Этот факт предполагает, что перенасыщение раствора происходит быстрее и соответственно быстрее и более полно осаждается растворенное вещество (в нашем случае асфальтеновая фракция) [5, 6]. Для улучшения эффективности процесса деасфальтизации под действием сверхкритических флюидов применяют добавки различных агентов. Один из таких вариантов – дополнительное введение сорбционных материалов, в частности, магнитных наносорбентов [7-9].

Потенциально применение таких сорбентов для решения практических задач сорбции (твердофазной экстракции) различных компонентов

имеет ряд преимуществ по сравнению с существующими сорбционными методиками. Наночастицы имеют значительно большую плошаль поверхности на единицу объема, что позволяет повысить скорость и эффективность сорбционных процессов. За счет направленной модификации их поверхности можно сформировать сорбционные центры необходимого строения [10]. Эффективный и быстрый процесс магнитной сепарации использованного сорбента позволяет исключить длительную стадию седиментации или фильтрования осажденной массы от осветленной жидкости. Все это делает магнитные наночастицы потенциально мощным инструментом как для промышленных сорбционных процессов, так и для аналитических определений (стадии твердофазного концентрирования аналитов). Однако примеры сорбции из неводных (органических) систем (в отличие от водных растворов) на модифицированных магнитных наносорбентах практически не описаны в научной литературе. Отсутствуют также данные по оптимальной структуре оболочки (оболочек), обеспечивающей функционирование наночастиц в неводных средах, а также по подбору параметров сорбшии.

В настоящей работе мы оценили возможности выделения асфальтенов из толуольных растворов на предложенном поверхностно-модифицированном сорбенте, исследовали закономерности сорбции, связанные с особенностями химического строения асфальтенов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и оборудование. В качестве сорбатов использовали образцы асфальтенов, выделенные по стандартной методике ASTM D 6560 (IP 143). Источник асфальтенов – тяжелая нефть и гудрон с двух предприятий нефтепереработки (АО "Танеко" и ООО "ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка"). Асфальтены характеризовали валовым содержанием макрокомпонентов (S, N, O, H, C), ванадия и никеля, а также структурными параметрами молекул асфальтенов и их наноагрегатов (рентгеноструктурные и ЯМР-исследования). <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>С ЯМР-спектры асфальтенов регистрировали с использованием спектрометра Bruker Avance III HD 500, оснащенного криодатчиком повышенной чувствительности Bruker Prodigy CPB-ВОН& F. Рабочие частоты ЯМР-спектрометра: 500.13 МГи для <sup>1</sup>Н и 125.76 МГи для <sup>13</sup>С. Рентгеновские дифрактограммы асфальтенов получали на дифрактометре Rigaku Rotaflex RU-200, оснащенном вращающимся медным анодом (длина волны излучения 1.542 Å), горизонтальным гониометром фирмы "Rigaku" (Япония) D/MAX-b, фокусирующим графитовым кристаллом-монохроматором и сцинтилляционным детектором.

Средние молекулярные массы асфальтенов определяли методом масс-спектрометрии с лазернодесорбционной ионизацией с времяпролетным масс-анализатором (MALDI-TOF) на масс-спектрометре Bruker Autoflex Speed, оснащенном твердотельным УФ-лазером с длиной волны 355 нм, в линейном режиме и с регистрацией положительных однозарядных ионов (диапазон регистрируемых масс 500—5000 Да). Для регистрации ИК-спектров асфальтенов использовали ИК-Фурье спектрометр EQUINOX 55 S (Bruker, Германия); спектры регистрировали в диапазоне 700—4000 см<sup>-1</sup>.

Содержания матричных элементов в выделенных асфальтенах определяли путем динамического сжигания пробы в присутствии кислорода с последующим разделением на хроматографической колонке образующихся газов CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>. Анализ проводили на элементном анализаторе Thermo Scientific Flash EA-2000. Содержание наиболее распространенных в составе THC металлов (V, Ni) определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent 7900 в соответствии с ASTM D 5708 после предварительной подготовки образцов к анализу по методике ASTM D 7876.

Реакционные массы при получении модифицированных наносорбентов нагревали в микроволновой системе Discover SP-D (CEM Corp., США) с фокусированным излучением (частота 2.45 ГГц, максимальная мощность магнетрона 300 Вт с возможностью программирования и контроля текущих параметров: температуры и скорости ее подъема, давления, времени и мощности) в комплекте с температурным ИК-датчиком для работы при атмосферном и повышенном давлениях.

Спектрофотометрическое определение содержания кремния, входящего в состав сорбента, проводили после кислотного разложения навески материала (спектрофотометр UV-1800, Shimadzu Corp., Япония). Содержание железа определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Iris Intrepid Duo, Thermo Elemental, США). Изображения частиц получали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F (Япония). Содержание асфальтенов в растворах до и после сорбции определяли спектрофотометрически при 350 нм.

Синтез сорбционного материала и условия проведения экспериментов. Все реагенты для синтеза и модифицирования квалификации х.ч. или ч.д.а. использовали без дополнительной очистки. Для синтеза магнетитовых ядер использовали реакцию соосаждения  $Fe_3O_4$  из смеси водных растворов солей железа Fe(II) и Fe(III) в мольном соотношении 1:2 водным раствором  $NH_3$  (25—28 мас. %) в

условиях микроволнового (**MB**) нагрева (методика описана в работе [11], условия **MB**-обработки приведены в табл. 1).

Для модифицирования поверхности синтезированные частицы диспергировали в смеси этанола, дистиллированной воды и концентрированного раствора NH<sub>3</sub> с последующим добавлением Si-coдержащего прекурсора (тетраэтилортосиликат, ТЭОС) (методика описана в работе [12]). Полученную суспензию перемешивали магнитной мешалкой при комнатной температуре в течение нескольких минут. Далее сосуд с содержимым помещали в микроволновую систему и нагревали по программе, приведенной в табл. 1, в результате чего происходил гидролиз ТЭОС и модифицирование поверхности Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> продуктами гидролиза (в основном диоксидом кремния). После охлаждения реакционной смеси полученный продукт  $(Fe_3O_4@SiO_2)$  отделяли магнитной сепарацией, промывали несколько раз водой и спиртом.

Сорбционные характеристики наносорбента (изотермы сорбции) по отношению к асфальтенам изучали отдельно для низких (0-50 мг/л) и более высоких (500-3000 мг/л) концентраций сорбатов, т.е. предположительно для случаев сорбции отдельных молекул и наноагрегатов. Эксперименты проводили при комнатной температуре и при 45°C, поскольку установлено, что степень извлечения асфальтенов в фазу сорбента из модельных толуольных растворов при этой температуре максимальна [13]. В качестве растворителя для асфальтенов использовали толуол. По результатам сорбционных экспериментов ( $V_{\rm p-pa}$  = = 10 мл,  $m_{\text{cop6}} = 45$  мг, время установления равновесия 30-40 мин при перемешивании магнитной мешалкой) строили соответствующие изотермы сорбции.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖЛЕНИЕ

Изучение состава и структуры асфальтенов. Достоверная информация о строении асфальтенов является основой для последующего прогнозирования их поведения (в том числе и сорбционного) в реальных системах. С развитием инструментальных физико-химических методов анализа химическое строение асфальтенов изучают, используя комплекс методов ИК- и УФ-спектроскопии, ядерного и парамагнитного резонанса, рентгеноструктурного, электронно-микроскопического и масс-спектрометрического анализа.

Поскольку асфальтены — это не индивидуальные соединения, а класс компонентов нефти, их валовый состав и химическое строение варьирует в зависимости от конкретного нефтяного источника. Основной структурой асфальтена является плоский "лист" из конденсированных бензольных колец, на периферии которого расположены

**Таблица 1.** Условия микроволнового синтеза  $Fe_3O_4$  и  $Fe_3O_4@SiO_2$ 

Параметр микроволнового синтеза	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>
Температура, °С	80	90
Мощность, Вт	300	300
Время набора, мин	0.5	2.5
Продолжительность нагрева, мин	10	15

заместители — парафиновые и нафтеновые углеводородные радикалы. Гетероатомы (S, N, O), вероятно, замещают некоторые из ароматических атомов углерода в листах. Некоторые фрагменты полиароматической структуры могут быть частично или полностью насыщенными и в разных сочетаниях с алифатическими участками могут формировать различные конечные структуры; на этот счет до сих пор существуют различные модели асфальтеновых молекул [2].

По данным рентгеноструктурных и электронографических исследований, асфальтены в твердом виде имеют кристаллоподобную структуру с несовершенной гексагонально-плоскостной упаковкой атомов углерода (подобной графиту). Эта упаковка формируется за счет агрегирования молекул с формированием "пачечных" структур диаметром 0.9-1.7 нм из 4-5 слоев, отстоящих друг от друга на расстояние около 0.36 нм [1]. При определенных условиях суммарное действие межмолекулярных сил приводит к дополнительному взаимодействию между ареновыми фрагментами, карбоксильными и аминогруппами в молекулах асфальтенов, что обеспечивает дальнейшее формирование более крупных кластеров наноагрегатов.

Эти закономерности строения, определяющие сорбционное поведение асфальтенов, подтверждены данными, полученными и рассчитанными для использованных в данной работе асфальтенов (табл. 2).

Видно, что исследованные образцы асфальтенов незначительно отличаются по валовому атомному составу и по структуре как самих молекул, так и агрегатов. На это же указывают и ИКспектры образцов (рис. 1), которые также весьма близки. Во всех ИК-спектрах можно выделить характерные полосы поглощения, которые могут быть отнесены к тем или иным молекулярным группам, характерным для класса асфальтенов: сульфоксидные группы (1031 см $^{-1}$ ), метиленовые —  $CH_2$ — и метильные — $CH_3$  группы (2851 и 2921 см $^{-1}$  соответственно), карбонильные группы C=O

Таблица 2. Элементный состав и структурные характеристики образцов асфальтенов

Показатель	Гудрон Танеко	Нефть Танеко	Гудрон Ухта	Нефть Ухта
Валов	ый состав			
Молярная масса, г/моль	1680	1500	1710	1700
Содержание серы, %	4.07	7.67	3.7	3.72
Содержание азота, %	1.6	1.75	1.46	1.45
Содержание водорода, %	7.35	7.46	7.71	7.72
Содержание углерода, %	84.9	81.24	85.16	84.62
Содержание кислорода, % (по разнице)	2.08	1.88	1.97	2.49
Атомное соотношение Н/С	1.04	1.1	1.08	1.09
Содержание никеля, мкг/г	$333 \pm 15$	$517 \pm 10$	$416 \pm 37$	$382 \pm 32$
Содержание ванадия, мкг/г	$1179 \pm 54$	$2156 \pm 37$	$476 \pm 44$	$393 \pm 27$
Данные рентгенос	т труктурного ав	нализа	I	I
Расстояние между ароматическими листами	3.52	3.52	3.51	_
Средняя высота стопки ароматических листов в направлении, перпендикулярном плоскости листов	22.1	18.2	21.4	_
Число ароматических листов в стопке	7.3	6.2	7.1	_
Расстояние между алифатическими слоями (соседними алифатическими цепочками либо насыщенными кольцами)	5.64	5.9	5.79	_
Средний диаметр ароматического листа	19.3	19	19.4	-
Среднее количество ароматических колец в листе	7.2	7.1	7.3	_
Число атомов в молекуле с учетом	элементного а	нализа (ЯМР	<sup>1</sup> Н и <sup>13</sup> С)	I
Фактор ароматичности	0.74	0.7	0.75	0.73
Длина боковых алкильных цепей	5	4	5	5
Абсолютное число атомов водорода	123	112	132	131
Абсолютное число атомов углерода	119	102	121	120
Абсолютное число атомов серы	2	4	2	2
Абсолютное число атомов азота	2	2	2	2
Абсолютное число атомов кислорода	2	2	2	3

(1730 см $^{-1}$ ). Полосы поглощения при 1625 см $^{-1}$  относят к валентным колебаниям С—С связей ароматических колец, при 1375 см $^{-1}$  — к валентным колебаниям С—С связей метильных групп (указывают на наличие алкильных заместителей небольшой длины), колебания при 725 см $^{-1}$  связаны с числом метиленовых групп в парафинах ( $n \ge 4$ ).

Сорбент для отделения асфальтенов. Предложенный материал представляет собой наночастицы магнетита, покрытые слоем силикагеля. Такие поверхностно-модифицированные различными соединениями-модификаторами материалы являются эффективными сорбентами. За счет варьирования природы и характеристик оболочек

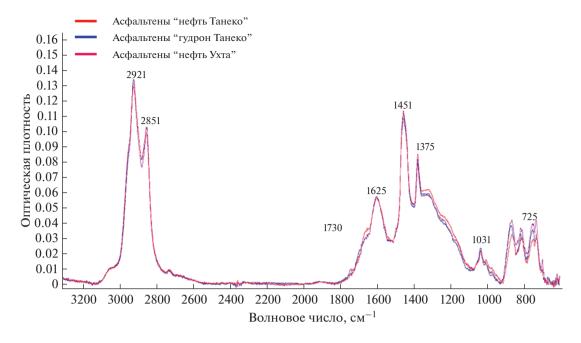
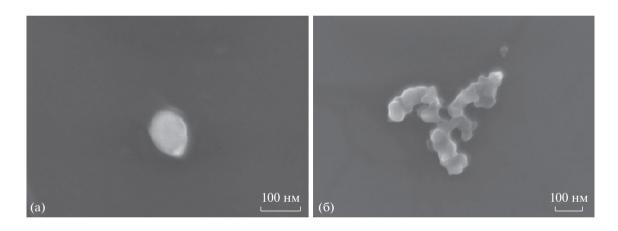


Рис. 1. ИК-спектры исследованных образцов асфальтенов.

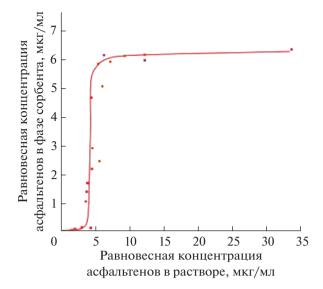


**Рис. 2.** Электронные микрофотографии отдельных частиц (а) и агрегатов (б) сорбционного материала  $Fe_3O_4$ @SiO<sub>2</sub>.

наночастиц можно менять в широких пределах их сорбционные свойства по отношению к сорбатам различной химической природы [10-13]. Выбор полярного силикагелевого покрытия обусловлен необходимостью сорбции умеренно полярных соединений (асфальтеновая фракция, как отмечалось выше, является наиболее полярной из присутствующих в нефтяном сырье) из органических неполярных сред; кроме того, силикагель устойчив (не реагирует химически и не растворяется) в органических средах. За счет суперпарамагнитных свойств ядра частицы сорбента под действием внешнего магнитного поля могут быть отделены, в то же время далее при необходимости частицы легко редиспергируются; это свойство сорбента позволяет избежать длительных стадий

седиментации или фильтрования при разделении фаз, что ускоряет и упрощает процесс извлечения компонентов из жидких сред.

Электронными фотографиями сорбента  $Fe_3O_4@SiO_2$  подтвердили наноразмерность полученных частиц (рис. 2): синтезированные материалы представляют собой одиночные частицы и их ассоциаты, имеющих размер от 50-80 нм до 400-700 нм. Сорбенты имеют развитую поверхность ( $113.4 \text{ m}^2/\text{г}$  по методу БЭТ), средний размер пор 10.4 нм, содержание основных компонентов в  $Fe_3O_4@TEOS$ , мас. %:  $SiO_2$  36.0,  $Fe_3O_4$  61.4 [13]. Получение фазы магнетита при синтезе подтверждено данными VK-спектроскопии и рентгенодифракционного анализа [11].

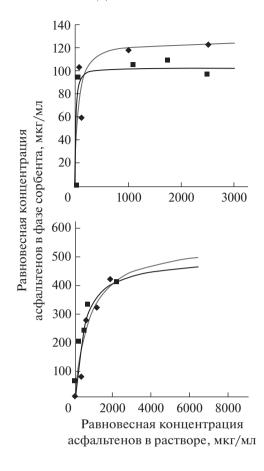


**Рис. 3.** Изотерма сорбции асфальтенов (источник — гудрон Лукойл УНП) на модифицированном наносорбенте  $\mathrm{Fe_3O_4@SiO_2}$  из толуольных растворов при комнатной температуре.

Применение МВ-нагрева при получении поверхностно-модифицированных сорбентов — относительно новый, но перспективный прием, позволяющий получать наночастицы с более узким распределением по размерам с большим выходом за гораздо ме́ньшее время синтеза [14].

Потенциальную эффективность применения сорбента Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> по отношению к асфальтенам в статических условиях оценивали путем построения и последующего анализа изотерм сорбции молекулярных и агрегированных форм. Считается, что асфальтены в среде толуола образуют истинные растворы при концентрациях не более 50 мг/л; при выполнении этого условия изотерма сорбции имеет явно выраженную S-образную форму (рис. 3). Этот факт может указывать на существование достаточно сильных межмолекулярных взаимодействий между соседними сорбированными молекулами, что вполне объяснимо, учитывая описанную выше специфику строения молекул асфальтенов. Насыщение поверхности сорбента наступало при равновесной концентрации асфальтенов выше 5 мг/л, максимальная сорбционная емкость —  $6.4 \text{ мг/г} (0.057 \text{ мг/м}^2)$ .

При возрастании концентрации асфальтенов в жидкой фазе на 1—2 порядка, т.е. при формировании агрегатов асфальтенов в фазе раствора (рис. 4), изотермы сорбции приобретают выпуклую форму с ярко выраженным выходом на плато. Экспериментальные точки аппроксимировались уравнением Лэнгмюра с коэффициентом корреляции 0.93—0.99. Рассчитанная максимальная сорбционная емкость возрастает для исследованных образцов асфальтенов до 100—125 мг/г



**Рис. 4.** Изотермы сорбции (экспериментальные точки и кривые, рассчитанные по уравнению Лэнгмюра) двух видов асфальтенов на модифицированном наносорбенте  $\operatorname{Fe_3O_4@SiO_2}$  из толуольных растворов при комнатной температуре (а) и при  $45^{\circ}\mathrm{C}$  (б). (•) — асфальтены из гудрона Лукойл-УНП, (•) — асфальтены из СВН Татнефть.

 $(0.9-1.1 \text{ мг/м}^2)$  при комнатной температуре и до 500-550 мг/г ( $4.4-4.9 \text{ мг/м}^2$ ) при  $45^{\circ}\text{C}$ . Такое возрастание объяснимо, поскольку каждый сорбционный центр занимает не единичная молекула, а агрегат. Для организации крупномасштабных сорбционных процессов режим сорбции агрегатов будет, разумеется, более эффективным и рациональным.

С другой стороны, факт значительного роста сорбционной емкости при росте температуры процесса находится в противоречии с моделью Лэнгмюра, которая постулирует фиксированное и неизменное число центров сорбции, а следовательно, и сорбционной емкости при насыщении независимо от температуры. Факт температурной зависимости сорбционной емкости при насыщении можно объяснить разными закономерностями формирования агрегатов асфальтенов при различных температурах. В то же время для асфальтенов, полученных из разных источников,

сорбционные зависимости различаются между собой не слишком значительно.

В работе [15] получены лэнгмюровские изотермы сорбции асфальтенов на наночастицах различных оксидов из толуольных растворов при  $25-55^{\circ}$ С. Рассчитанные максимальные удельные количества сорбированных асфальтенов составили  $0.6-1.05~\text{мг/м}^2$ . Авторы отмечают, что асфальтены лучше сорбировались на кислотных оксидах (NiO), нежели на основных или амфотерных (MgO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). В этом плане предложенные нами модифицированные наночастицы будут иметь очевидное преимущество (из-за внешней поверхности, состоящей из оксида с явно выраженными кислотными свойствами (SiO<sub>2</sub>)), что подтверждается более высокой величиной максимальной сорбции (до  $4.9~\text{мг/m}^2$ ).

В итоге можно говорить о принципиально различных механизмах при низких и высоких концентрациях сорбата (асфальтенов) в жидкой органической фазе. В первом случае (рис. 3) происходит сорбция отдельных молекул асфальтенов, повидимому, формирующих далее друг с другом на поверхности надмолекулярные структуры различной степени упорядоченности за счет межмолекулярных взаимодействий. При существенном увеличении концентрации асфальтенов в растворе (рис. 4) формируются агрегаты, сорбирующиеся по механизму монослойного заполнения поверхности. При этом значительное увеличение сорбируемости может быть связано именно с сорбцией наноагрегатов, а не отдельных молекул. Показанная экспериментально значительная зависимость максимальной сорбируемости от температуры (100-125 мг/г при комнатной температуре и 500-550 мг/г при  $45^{\circ}$ C) также можно объяснить температурной зависимостью размеров асфальтеновых агрегатов.

Возрастание эффективности деасфальтизации и деметаллизации при применении наноразмерных оксидов в гибридных технологиях переработки также отмечено в работе [8].

В итоге полученные данные свидетельствуют о том, что сорбент  $Fe_3O_4@SiO_2$  может быть перспективен для выделения асфальтенов в аналитических либо промышленных целях. Полученные результаты в дальнейшем могут быть применены для разработок конкретных методик деасфальтизации. Однако для оптимального выбора конкретных агентов для деасфальтизации (растворитель, сорбент) и условий процесса (температура, соотношения реагентов, продолжительность), а также для подтверждения и/или уточнения имеющихся данных необходимо проведение дальнейших исследований с большей выборкой образцов нефтей и THC.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-06044 мк.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Сергиенко С.Р., Таиманова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 269 с.
- 2. *Adams J.J.* Asphaltene adsorption, a literature review // Energy and Fuels. 2014. V. 28. № 5. P. 2831.
- 3. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А., Шамсуллин А.И., Айнуллов Т.С. Тренды развития и роль процесса сольвентной деасфальтизации в современной практике нефтепереработки (обзор) // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 13. С. 1641. (Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A., Shamsullin A.I., Ainullov T.S. Role of solvent deasphalting in the modern oil refining practice and trends in the process development // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 12. Р. 1634.)
- 4. *Магомедов Р.Н.*, *Попова А.З.*, *Марютина Т.А.*, *Кадиев Х.М.*, *Хаджиев С.Н.* Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 4. С. 267. (*Magomedov R.N.*, *Popova A.Z.*, *Maryutina T.A.*, *Kadiev K.M.*, *Khadzhiev S.N.* Current status and prospects of demetallization of heavy petroleum feedstock (review) // Petrol. Chem. 2015. V. 55. № 6. P. 423.)
- Zaki N.N., Kilpatrick P.K., Carbonell R.G. Methods of deresinating crude oils using carbon dioxide. US Patent 2010/0032340 A1. 2010.
- Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Фотеева Л.С., Марютина Т.А. Метод выделения асфальтенов из состава нефти путем их осаждения в среде сверхкритического диоксида углерода // Химия и технология топлив и масел. 2019. № 3(613). С. 49.
- 7. *Ko S., Huh C.* Use of nanoparticles for oil production applications // J. Petrol. Sci. Eng. 2019. V. 172. P. 97.
- 8. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А. Влияние наночастиц оксида железа на эффективность сольвентной деасфальтизации нефтяного остатка субкригическим пентаном // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2019. Т. 14. № 3. С. 56.
- 9. Nassar N.N., Hassan A., Carbognani L., Lopez-Linares F., Pereira-Almao P. Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes // Fuel. 2012. V. 95. P. 257.
- 10. *Пряжников Д.В., Кубракова И.В.* Магнитные наноразмерные материалы с модифицированной поверхностью: получение и исследование структуры, состава и свойств // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 6. С. 496. (*Pryazhnikov D.V., Kubrakova I.V.* Surface-modified magnetic nanoscale materials: preparation and study of their structure, composition, and properties // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 6. P. 685.)
- 11. *Кубракова И.В., Кощеева И.Я., Пряжников Д.В., Мартынов Л.Ю., Киселева М.С., Тютюнник О.А.* Микроволновый синтез, свойства и аналитические возможности наноразмерных сорбционных материалов на основе магнетита // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 4. С. 378. (*Kubrakova I.V., Koshcheeva I.Ya., Pryazhnikov D.V., Martynov L.Yu., Kiseleva M.S., Tyutyunnik O.A.* Microwave synthesis, properties and analytical possibilities of magnetite based na-

- noscale sorption materials // J. Anal. Chem. 2014. V. 69. № 4. P. 336.)
- 12. Пряжников Д.В., Киселева М.С., Кубракова И.В. Поверхностно-модифицированный магнитный наноразмерный сорбент для МТФЭ-ВЭЖХ-УФ определения 4-нонилфенола в природных водных объектах // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 3. С. 220.
- 13. Pryazhnikov D. V., Kubrakova I. V., Grebneva-Balyuk O.N., Maryutina T. A. Magnetite-based highly dispersed materials for the sorption of asphaltenes // Mend. Comm. 2019. V. 29. № 6. P. 1.
- 14. Кубракова И.В., Пряжников Д.В. Микроволновый синтез наноразмерных магнитных сорбентов //

- Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 1. С. 20. (*Kubrakova I.V., Pryazhnikov D.V.* Microwave-assisted synthesis of nanosized magnetic sorbents // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 1. Р. 15.)
- 15. *Kashefi S., Lotfollahi M.N., Shahrabadi A.* Адсорбция асфальтенов наночастицами с различным химическим составом поверхности: исследование равновесных и термодинамических характеристик // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6. № 1. С. 645. (*Kashefi S., Lotfollahi M.N., Shahrabadi A.* Asphaltene adsorption using nanoparticles with different surface chemistry: Equilibrium and thermodynamics studies // Petrol. Chem. 2019. V. 59. № 11. P. 1201.)