

УДК 665.7.033.28+544.478+541.183

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕШАННЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ (CeNiO_3 , CeZrO_4 , CeCaO_3) ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ АДСОРБЦИИ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ–РАЗЛОЖЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

© 2020 г. F. Dehghani¹*, S. Ayatollahi¹, S. Bahadorikhalili²*, M. Esmailpour³

¹Chemical and Petroleum Engineering Department, Sharif University of Technology, Tehran, P.O. Box 11155–9465 Iran

²School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

³Chemistry Department, College of Science, Shiraz University, Shiraz, P.O. Box 7134851154 Iran

*E-mail: fdehghani@che.sharif.ir

Поступила в редакцию 02.08.2019 г.

После доработки 17.02.2020 г.

Принята к публикации 11.03.2020 г.

Данное исследование посвящено изучению каталитической активности смешанных металл-оксидных наночастиц с различной поверхностной кислотностью в процессе адсорбции асфальтенов с последующим каталитическим окислением–разложением. Синтезированы три разных типа металл-оксидных наночастиц (CeNiO_3 , CeCaO_3 и CeZrO_4), свойства которых (размер, структура и кислотные свойства) изучены методами автоэлектронной сканирующей микроскопии (АЭ-СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (ПЭМ-ВР), рентгеновской спектроскопии (РС), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) и термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3). Асфальтены были получены методом экстракции из различных образцов сырой иранской нефти (Kuh-e-Mond, индекс API = 12.8 и Bangestan, API = 23.8). Полученные изотермы адсорбции асфальтенов обоих типов на всех трех образцах смешанных металл-оксидных наночастиц хорошо описывались моделью Лэнгмюра. Результаты исследования свидетельствовали о том, что адсорбционная емкость и сходство наночастиц к обоим типам асфальтенов снижается в ряду $\text{CeNiO}_3 > \text{CeCaO}_3 > \text{CeZrO}_4$. Для исследования каталитической активности асфальтены, адсорбированные на наночастицах, подвергались окислению–разложению с помощью термогравиметрического анализатора. Полученные данные свидетельствовали о том, что температура окисления–разложения асфальтенов в присутствии наночастиц снизилась на 155–180°C для асфальтенов месторождения Kuh-e-Mond и на 95–150°C для асфальтенов месторождения Bangestan, что свидетельствует об их каталитической активности.

Ключевые слова: наночастицы, асфальтены, адсорбция, каталитическое разложение, окисление–разложение

DOI: 10.31857/S0028242120040036

Асфальтены – самая крупная, плотная, наиболее полярная и поверхностно-активная фракция нефти, которая растворяется в ароматических растворителях, таких как толуол, бензол или пиридин, но нерастворима в легких линейных алканах, таких как *n*-пентан (C_5) и *n*-гептан (C_7) [1, 2]. Асфальтеновая фракция является главным источником разнообразных проблем в нефте- и газоперерабатывающей промышленности как при транспортировке, так и в процессах переработки [3, 4]. Из-за особенностей структуры молекул асфальтены могут самоассоциироваться и агрегировать, что приводит к осаждению/наслоению на пористой среде и, как следствие, к повреждению и из-

менению смачиваемости пласта, закупорке пор породы и отложению асфальтенов в скважинах [5–7]. Кроме того, асфальтены являются природными поверхностно-активными веществами (ПАВ), которые стабилизируют нежелательные эмульсии типа “вода в масле”, чем затрудняют отделение нефти [8]. Также асфальтены могут наслаиваться и накапливаться в разнообразных аппаратах и узлах системы добычи и переработки [9, 10], тем самым увеличивая стоимость товарных нефтепродуктов.

Эти проблемы вызвали активность исследователей в вопросе изучения адсорбции асфальтенов на различных поверхностях для удаления из тя-

желой нефти [11]. Адсорбенты могут удалить асфальтены из тяжелой нефти, тем самым облегчая ее извлечение и транспортировку. Тяжелые фракции собирают на поверхности твердых тел – адсорбентов, которые также могут обладать каталитической природой и использоваться для превращения этих тяжелых фракций в востребованные легкие дистилляты [12]. Поверхности, используемые в предыдущих адсорбционных исследованиях, включали: (а) металлические и металл-оксидные поверхности [13–15]; (б) поверхности минералов [16–21]; (в) углерода [22]; (г) стекла [23]. Как правило, исследователи считают, что основными силами, вызывающими адсорбцию асфальтенов на поверхности твердого тела, являются силы Ван-дер-Ваальса, электростатические и водородные связи, а также перенос заряда и стерические взаимодействия, которые возникают между функционализированной группой асфальтенов (карбоксильной, пиррольной, пиридиновой, тиофеновой и сульфогруппы) и поверхностью [24].

Нанотехнологии обладают потенциалом к применению в процессах добычи и переработки нефти [25–37]. Наноматериалы имеют чрезвычайно большую и функционализированную поверхность, поэтому предполагается, что они обеспечат необходимую активность и избирательность в отношении адсорбции и последующего разложения асфальтенов [38–43]. Кроме того, наночастицы эффективно транспортируются в пористых средах, поскольку они значительно меньше, чем поровое пространство породы коллектора.

Несмотря на большое разнообразие работ по исследованию адсорбции асфальтена на поверхности твердых тел, в настоящее время лишь несколько были посвящены влиянию кислотных и основных свойств на адсорбцию асфальтена. Nassar N.N. и соавт. [44] исследовали влияние поверхностной кислотности и основности оксидов алюминия на адсорбцию асфальтена с последующим окислением воздухом. Результаты этой работы свидетельствовали о том, что поверхностная кислотность сильно влияет на адсорбцию асфальтена, а адсорбционная емкость оксидов алюминия по асфальтенам снижалась в ряду кислотный > основной и нейтральный. Также была исследована термодинамика адсорбции асфальтенов на трех разных типах поверхностей оксидов/солей металлов: кислотных (WO_3 и NiO), амфотерных (Fe_2O_3 и ZrO_2) и основных (MgO и $CaCO_3$) [45].

Оксид церия(IV) CeO_2 является важным материалом для применения в катализе по причине увеличенной емкости адсорбции и освобождения кислорода благодаря окислительно-восстановительному циклу Ce^{4+}/Ce^{3+} [46]. В последние годы исследователи в области нефтедобычи уделяют большое внимание CeO_2 по причине широкого диапазона свойств. Adschiri T. с соавт. [47] сообщали о возможности каталитического крекинга канадских битуминозных песков в сверхкритической воде в присутствии наночастиц CeO_2 .

Церийсодержащие наноразмерные катализаторы, содержащие также металлы переходной валентности, в последние годы привлекают все большее внимание исследователей [48–52]. Различные исследования показали, что окислительно-восстановительные свойства CeO_2 могут быть значительно усилены, если внедрить дополнительный элемент в кристаллическую решетку [53–56]. Кроме того, такое внедрение изменяет его адсорбционные свойства [57, 58].

В данной работе были синтезированы три разных типа смешанных металл-оксидных наночастиц с различной поверхностной кислотностью, их адсорбционная емкость и сродство с асфальтенами были изучены с помощью адсорбции двух разных типов асфальтенов с различной химической структурой из толуольных растворов. Также была изучена каталитическая активность синтезированных смешанных металл-оксидных наночастиц в реакции полного окисления–разложения адсорбированных асфальтенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Химикаты высокой чистоты, включая нитрат церия(III) (гексагидрат $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), нитрат никеля(II) (гексагидрат $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), оксихлорид циркония(IV) (октагидрат $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), нитрат кальция (тетрагидрат $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), аммиак водный (NH_4OH (25%)), толуол, этанол (EtOH), были приобретены у фирмы Merck. Цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) был приобретен у фирмы Carlo Erba.

Синтез и исследование физико-химических свойств смешанных металл-оксидных наночастиц. Три разных вида смешанных металл-оксидных наночастиц с различной поверхностной кислотностью были синтезированы методом простого соосаждения [59]: водные растворы солей металлов с концентрацией 0.04 М $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1.3 г) и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.87 г) – для $CeNiO_3$; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1.3 г) и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (0.97 г) – для $CeZrO_4$; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1.3 г) и $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.71 г) – для $CeCaO_3$ были добавлены в водный раствор цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) с концентрацией 0.016 М при интенсивном перемешивании (800–900 об./мин) до полного растворения. Затем 1 М водный раствор аммиака был по каплям добавлен к реакционной смеси при перемешивании до достижения значения pH = 10–11. Реакционную смесь продолжили перемешивать в течение 3 ч, а затем раствор центрифугировали 10 мин при 5000 об./мин. После этого образцы промывали этанолом, сушили

Таблица 1. Результаты SARA-анализа и значения плотности образцов нефти, использованных в данной работе, в градусах API

	Kuh-e-Mond (A)	Bangestan (Б)
Насыщенные углеводороды, мас. %	21.83	42.0
Ароматические углеводороды, мас. %	53.59	43.0
Смолы, мас. %	9.58	8.0
Асфальтены, мас. %	14.7	7.0
Плотность, ° API	12.8	23.8

при 384 К в течение ночи, затем прокаливали при 773 К в течение 5 ч в среде воздуха.

Состав и размер металл-оксидных наночастиц, приготовленных согласно описанной выше методике, определяли с помощью рентгеновской спектроскопии (РС, X'PertPROMPD, излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) в диапазоне углов (2θ) 5° – 80° . Исследование состава, размера и морфологии наночастиц проводили методами АЭ-СЭМ и ЭДРС на приборе Miра 3-ХМУ. Микрофотографии образцов, полученные методом ПЭМ-ВР, были сняты с помощью прибора Tecnai F 20 (FEI). Измерения удельной поверхности (БЭТ) и термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3) были выполнены с помощью газоанализатора NanoSORD 92 (SensIran LTD CO), снабженного детектором по теплопроводности (ДТП). Значения удельной поверхности были получены при температуре кипения жидкого азота путем адсорбции азота и использовании метода *single-point*.

Результаты ТПД- NH_3 использовали для определения различия в кислотных свойствах поверхности образцов. Перед экспериментом образец (0.05 г) предварительно нагревали до 500°C в течение 30 мин в потоке воздуха (расход 10 мл/мин), затем охлаждали до 40°C в потоке воздуха и насыщали гелием в течение 30 мин для того, чтобы полностью десорбировать кислород. Насыщение аммиаком проводили в реакторе с потоком безводного аммиака в течение 30 мин при 100°C , затем продували образец потоком гелия (10 мл/мин) при 40°C и начинали десорбцию аммиака с помощью подъема температуры от комнатной до 850°C со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Десорбированный аммиак определяли *on line* с помощью ДТП. Для определения количества десорбированного NH_3

использовали калибровочную кривую с известным количеством газа.

Экстракция и изучение физико-химических характеристик асфальтенов. Асфальтены экстрагировали из двух разных образцов сырой иранской нефти (Kuh-e-Mond, API = 12.8 и Bangestan, API = 23.8) с помощью стандартного метода IP 143 [60]: навеску образца нефти смешивали с *n*-гептаном (Merck) в соотношении 1/40 г/мл. Смесь перемешивали со скоростью 650 об./мин в герметичной стеклянной бутылке в течение 6 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок фильтровали через бумажный фильтр 2.5 мкм (Whatman № 42, UK) и промывали свежим *n*-гептаном до образования блестящих черных асфальтенов. Затем для дополнительной очистки применяли метод экстракции в экстракторе Сокслета, после чего сушили асфальтены при 60°C в течение 24 ч. В табл. 1 показаны результаты SARA-анализа обоих образцов сырой нефти. В дальнейшем образцы обозначены как нефти А и Б соответственно. Для фракционного SARA-анализа использовали стандартный метод гель-проникающей хроматографии (ASTM D2007-93).

Полный анализ обоих образцов асфальтенов с использованием связанного элементного анализа, ИК-Фурье спектроскопии и молекулярного моделирования был выполнен Amin J.S. с соавт. для определения химической структуры образцов [61]; структурный анализ проводили согласно процедуре, описанной в [62]. Полученные данные показаны в табл. 2. Представленные массовые значения концентрации элементов С, Н, N, S и О были определены с использованием элементного анализа. Для этих целей был использован CHNSO-анализатор (Thermo Flash EA 1112 series). Также в табл. 2 представлены концентрации никеля (Ni) и ванадия (V). На основании элементного состава для каждого асфальтена была предложена молекулярная структура. Наличие функциональных групп в образцах было определено с помощью ИК-спектров (Shimadzu model 8300) [61].

Для регистрации протонных ^1H ЯМР- и углеродных ^{13}C ЯМР-спектров в качестве растворителя использовали дейтерированный хлороформ (CDCl_3). Оба спектра были использованы для определения соотношений атомов углерода и водорода в ароматических и алифатических фрагментах молекулы асфальтена. Полученные данные позволили оценить число алифатических цепей и ароматических колец, из чего можно было предсказать химическую структуру образцов. Резуль-

Таблица 2. Результаты элементного анализа образцов асфальтенов

Образец	C	H	N	S	O	Ni, ppm	V, ppm	Структурная формула
Kuh-e-Mond (A)	80.36	7.19	0.98	8.90	2.57	0.277	0.186	$\text{C}_{95}\text{H}_{102}\text{O}_2\text{N}_1\text{S}_4$
Bangestan (БВ)	74.56	6.74	0.85	6.84	10.99	0.625	0.219	$\text{C}_{102}\text{H}_{110}\text{O}_{11}\text{N}_1\text{S}_3$

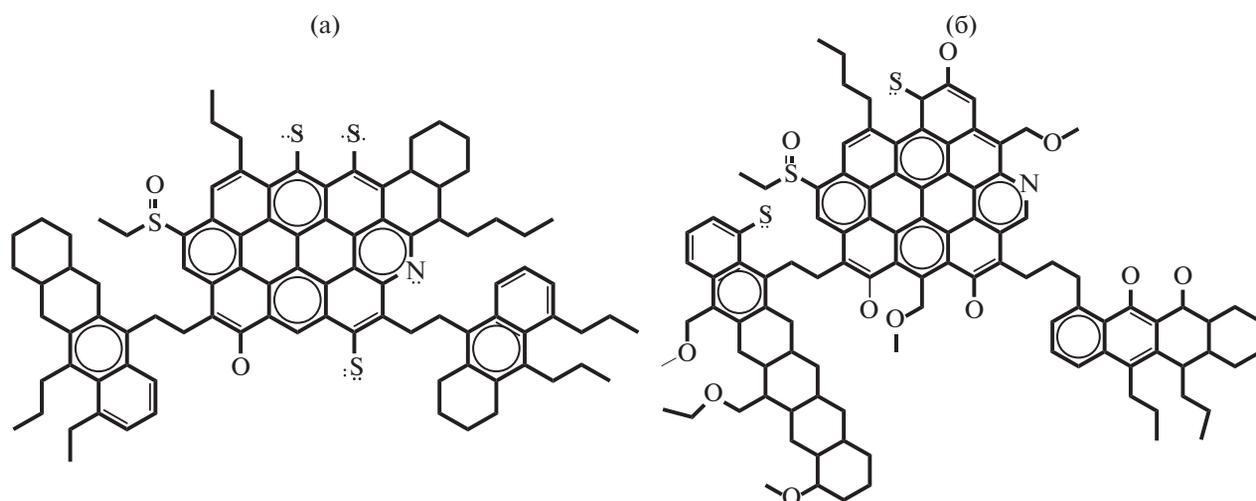


Рис. 1. Предполагаемые молекулярные структуры асфальтенов, экстрагированных из нефти месторождения Kuh-e-Mond (а) и Bangestan (б).

таты элементного анализа, наряду с ИК-спектрами, подтвердили наличие крупного хромофора, состоящего как минимум из семи сопряженных ароматических колец, и небольшого хромофора из двух колец в структуре обоих образцов.

На рис. 1 показаны предполагаемые молекулярные структуры асфальтенов типа А и Б, экстрагированных из нефти месторождения Kuh-e-Mond (А) и Bangestan (Б), основанные на результатах молекулярного моделирования и данных ИК-Фурье спектроскопии [61]. Из них асфальтен типа Б имеет наибольший хромофор, состоящий из 11 сопряженных ароматических колец. Асфальтены обоих типов содержат алифатические углеводородные цепи с тремя атомами углерода. Эти структурные особенности с большой вероятностью контролируют механизм осаждения и агрегации асфальтенов.

Изучение адсорбции асфальтенов на поверхности металл-оксидных наночастиц. Для приготовления модельного раствора тяжелой нефти, необходимого для адсорбционных экспериментов в периодическом режиме, твердые асфальтены растворяли в толуоле. Таким образом был приготовлен исходный раствор с концентрацией асфальтенов 5000 мг/л, который затем разбавляли толуолом до концентрации 100–2500 мг/л, необходимой для адсорбционных измерений.

Адсорбционные исследования в периодическом режиме проводили путем добавления навески наночастиц к 10 мл раствора асфальтенов в толуоле при соотношении количества наночастиц к модельному раствору тяжелой нефти равному 5 : 1 (г/л). Вials были плотно закрыты во избежание испарения толуола. Образцы встряхивали со скоростью 200 об./мин в инкубаторе при 25°C в течение 24 ч до тех пор, пока не установит-

ся равновесие. Зависимость адсорбции асфальтенов на наночастицах от времени пребывания была предварительно изучена при различных начальных концентрациях асфальтена в растворе, благодаря чему было установлено, что время контакта 24 ч является достаточным для достижения равновесия в присутствии всех смешанных металл-оксидных наночастиц. После установления равновесия смесь центрифугировали при 5000 об./мин в течение 30 мин. Жидкость над осадком декантировали и определяли концентрацию асфальтенов в данной жидкости с помощью УФ-видимого спектрометра T80+ (PG Instruments, Ltd., UK); для холостого опыта использовали толуол. Линейные калибровочные кривые зависимости поглощения УФ- и видимого спектров в области 309 нм для типа А и 420 нм для типа Б от концентрации асфальтена были получены с использованием стандартного раствора асфальтена в толуоле с известной концентрацией, что согласуется с литературным данным [25, 45]. Жидкости над осадком при необходимости разбавляли толуолом до величины поглощения в линейном диапазоне поглощения УФ- и видимого спектров.

Наночастицы, содержащие адсорбированные асфальтены, сушили при 60°C в течение 24 ч для удаления остаточного толуола. Твердые образцы помещали в термический анализатор.

Термогравиметрический анализ асфальтенов. Для изучения каталитической активности наночастиц в реакции окисления асфальтена использовали ТГА/ДСК анализатор (TGA/DSC 1, Mettler Toledo). Навеску (приблизительно 5 мг) наночастиц, содержащих адсорбированный асфальтен (из раствора концентрации 500 мг/л), помещали в тигель из оксида алюминия (объем 70 мкл) и нагревали до 1200°C в токе воздуха с расходом 50 мл/мин. На-

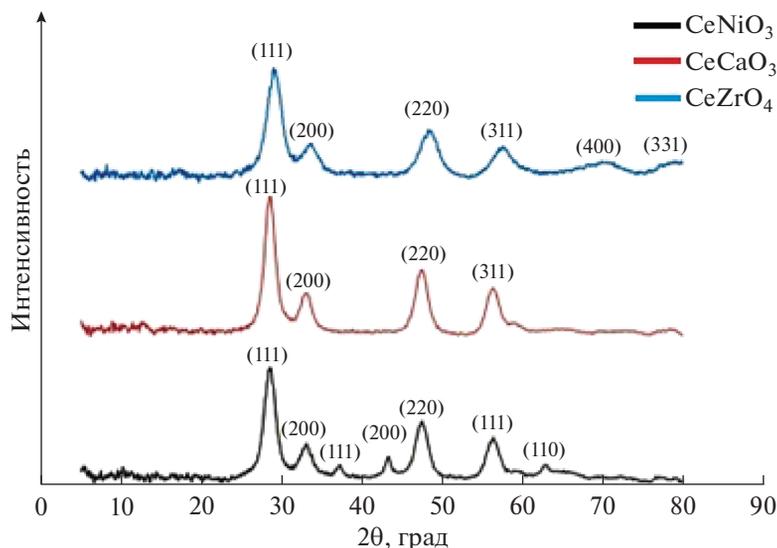


Рис. 2. Дифрактограммы образцов наночастиц.

гревание образцов проводили со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическое исследование наночастиц.

На рис. 2 показаны дифрактограммы предварительно прокаленных при 500°C в течение 5 ч синтезированных металл-оксидных наночастиц. Дифрактограмма CeNiO_3 свидетельствует о наличии кристаллической структуры, характерной для CeNiO_3 (2θ : 28.61° , 33.16° , 37.29° , 43.31° , 47.54° , 56.39° , 62.89° , 69.47° , 76.69°). Также на дифрактограмме присутствуют рефлексы, характерные для кубической сингонии CeO_2 ($2\theta = 28.61^\circ$, 33.16° , 47.54° , 56.39°), соответствующие кристаллическим граням (111), (200), (220) и (311) (JCPDS 81–0792). Рефлексы при $2\theta = 37.29^\circ$, 43.31° и 62.89° соответствуют (111), (200) и (220) плоскостям кубического NiO (JCPDS 75–0197).

На порошковой дифрактограмме образца CeZrO_4 наблюдаются шесть главных пиков (111), (200), (220), (311), (400) и (331) при соответствующих значениях 2θ : 29.16° , 33.73° , 48.43° , 57.60° , 70.68° , 78.10° , характерных для шпатоподобной кубической структуры CeZrO_4 (JCPDS 38–1439) со стехиометрическим соотношением Zr/Ce . Согласно дифрактограмме, CeCaO_3 обладает кристаллической структурой с рефлексами при 2θ : 28.61° , 33.13° , 47.49° , 56.36° , 59.01° , 69.33° , 76.64° и 78.61° . Также на дифрактограмме присутствовали сигналы кубического CeO_2 при $2\theta = 28.608^\circ$, 33.16° , 47.545° , 56.396° , которые соответствуют (111), (200), (220) и (311) кристаллическим плоскостям (JCPDS 81–0792). Дифрактограмма CeCaO_3 пол-

ностью соответствует дифрактограмме, опубликованной Samantaray S. с соавт. [49].

Средний размер кристаллитов (D) оценивали по расширению пиков на дифрактограмме, используя уравнение Шеррера $D = K\lambda/\beta\cos\theta$, где K – константа со значением 0.94, λ – длина волны $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения (в данной работе $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), β – половина максимальной ширины дифракционного пика (FWHM), а θ – значение угла Брэгга. Значения D равнялись 6.3 нм для CeNiO_3 , 7.5 нм для CeZrO_4 и 5.7 нм для CeCaO_3 .

На рис. 3а–в показаны результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), совмещенной с АЭ-СЭМ прокаленных при 500°C образцов (CeNiO_3 , CeZrO_4 , CeCaO_3), которые были использованы для дополнительного подтверждения структуры. ЭДРС-спектры, очевидно, свидетельствуют о наличии необходимых элементов в смешанных металл-оксидах с необходимой концентрацией без каких-либо дополнительных примесей.

На микрофотографиях (рис. 4) наночастиц CeCaO_3 (а–в), CeZrO_4 (г–е) и CeNiO_3 (ж–и), полученных методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР), видны частицы сферической морфологии с размером около 5 нм и частицы с размером 3–10 нм при разном увеличении.

Метод автоэлектронной сканирующей микроскопии (АЭ-СЭМ) был использован для определения размера и морфологии синтезированных наночастиц при двух разных увеличениях (рис. 5). На микрофотографиях, полученных методом АЭ-СЭМ, четко видно присутствие агрегированных наночастиц. Полученные значения среднего

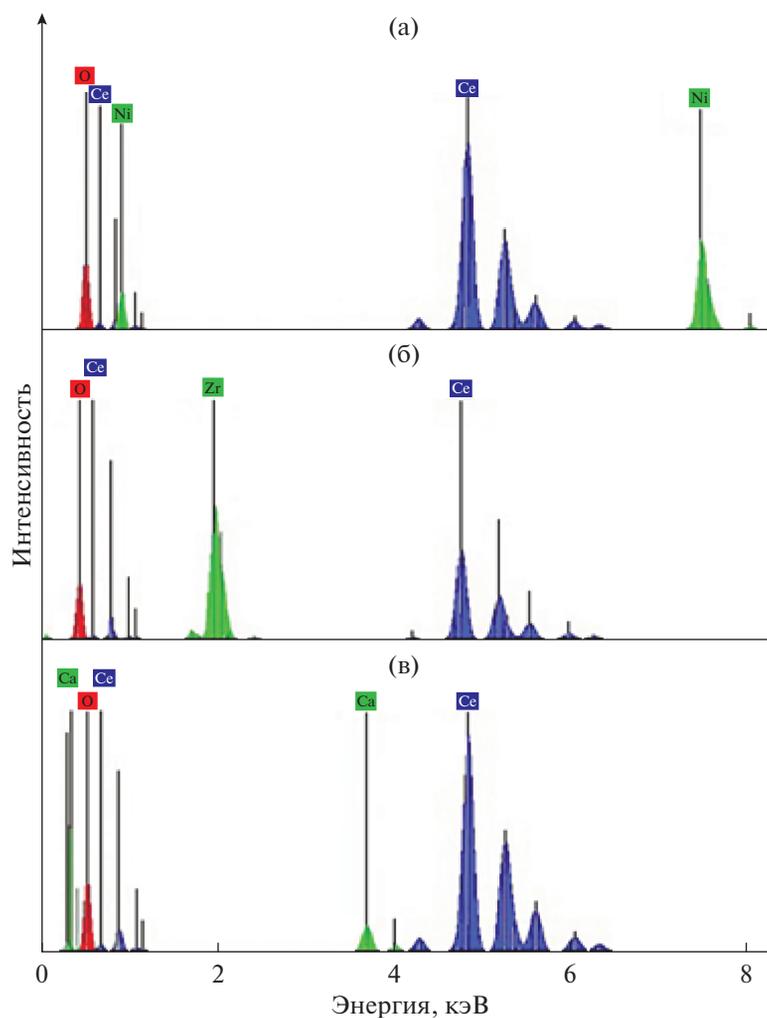


Рис. 3. ЭДРС-спектры наночастиц CeNiO₃ (а), CeZrO₄ (б) и CeCaO₃ (в).

размера частиц составляли 6, 7 и 8 нм для CeCaO₃, CeNiO₃ и CeZrO₄ соответственно (рис. 5). Эти значения согласуются со значениями размера частиц, посчитанными по уравнению Шеррера.

В табл. 3 приведены значения удельной поверхности (БЭТ) смешанных металл-оксидных на-

ночастиц. Все образцы, согласно изотермам адсорбции–десорбции азота, имеют значения удельной поверхности в диапазоне 76–81 м²/г.

На рис. 6 показаны кривые ТПД-NH₃ для синтезированных наночастиц. Метод ТПД-NH₃ является мощным инструментом для измерения си-

Таблица 3. Свойства поверхности и химической структуры смешанных металл-оксидных наночастиц

Образец	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Размер частицы ^а , нм	Размер частицы ^б , нм	Кислотность ^с , мкмоль NH ₃ /м ²
CeNiO ₃	79	6.3	7	2.15
CeZrO ₄	76.5	7.5	8	1.98
CeCaO ₃	81	5.7	6	2.06

^а Согласно РС; ^б согласно ПЭМ-ВР; ^с согласно ТПД-NH₃.

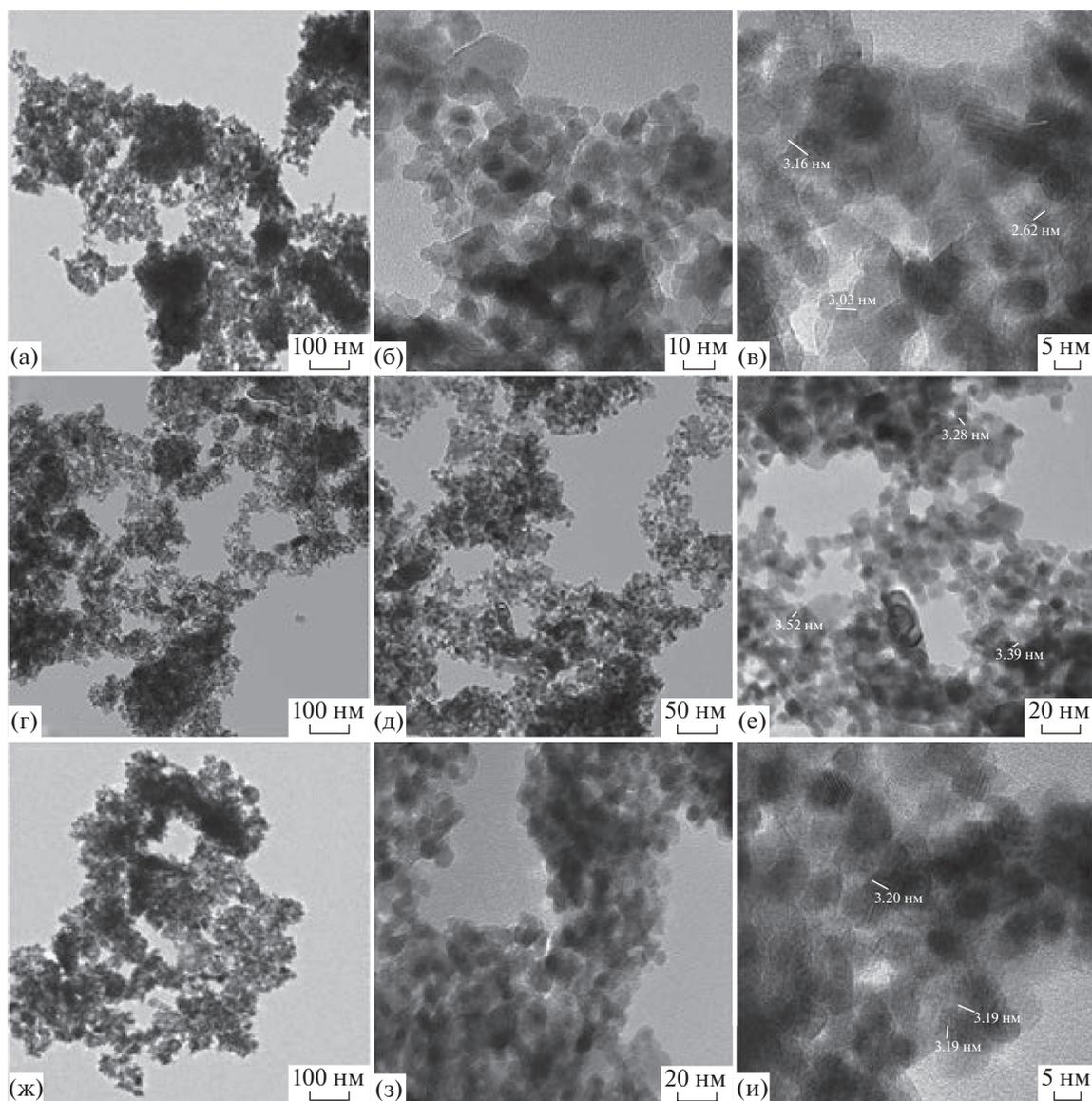


Рис. 4. Микрофотографии наночастиц CeCaO_3 (а–в), CeZrO_4 (г–е) и CeNiO_3 (ж–и) при различном увеличении.

лы кислотных центров твердых кислот. Молекулы NH_3 десорбируются с центров слабой силы при низких температурах, а с сильных центров — при высоких [63]. Как показано на рис. 6, кривые ТПД- NH_3 содержат три главных пика десорбции, соответствующих средним и сильным центрам, в температурном интервале 50–800°C.

На кривой десорбции NH_3 образца CeNiO_3 находятся четко разделенные пики при разных температурах (рис. 6, кривая а). Пики десорбции при 120, 210 и 270°C принадлежат молекулам NH_3 , адсорбированным на слабых и средних кислотных центрах, в то время как пик при 680°C относят к молекулам NH_3 , адсорбированным на сильных кислотных центрах. На кривой ТПД- NH_3 образца

CeZrO_4 наблюдается широкий пик в диапазоне 100–320°C, следовательно, кислотные центры CeZrO_4 являются слабыми и средними по силе (рис. 6, кривая б). Пики CeCaO_3 обладали аналогичной с пиками образца CeNiO_3 формой при низких температурах, характерных для слабых и средних кислотных центров: порядка 120, 200 и 260°C, и при 660°C — в области сильных кислотных центров (рис. 6, кривая в). Согласно значению температур пиков кривых ТПД- NH_3 наночастиц (рис. 6), сила кислотных центров катализаторов снижалась в ряду $\text{CeNiO}_3 \gg \text{CeCaO}_3 \gg \text{CeZrO}_4$.

Адсорбция асфальтенов на наночастицах. Адсорбция асфальтенов на поверхности твердых тел зависит от типа и силы взаимодействия между асфальтенами и поверхностными центрами, то есть

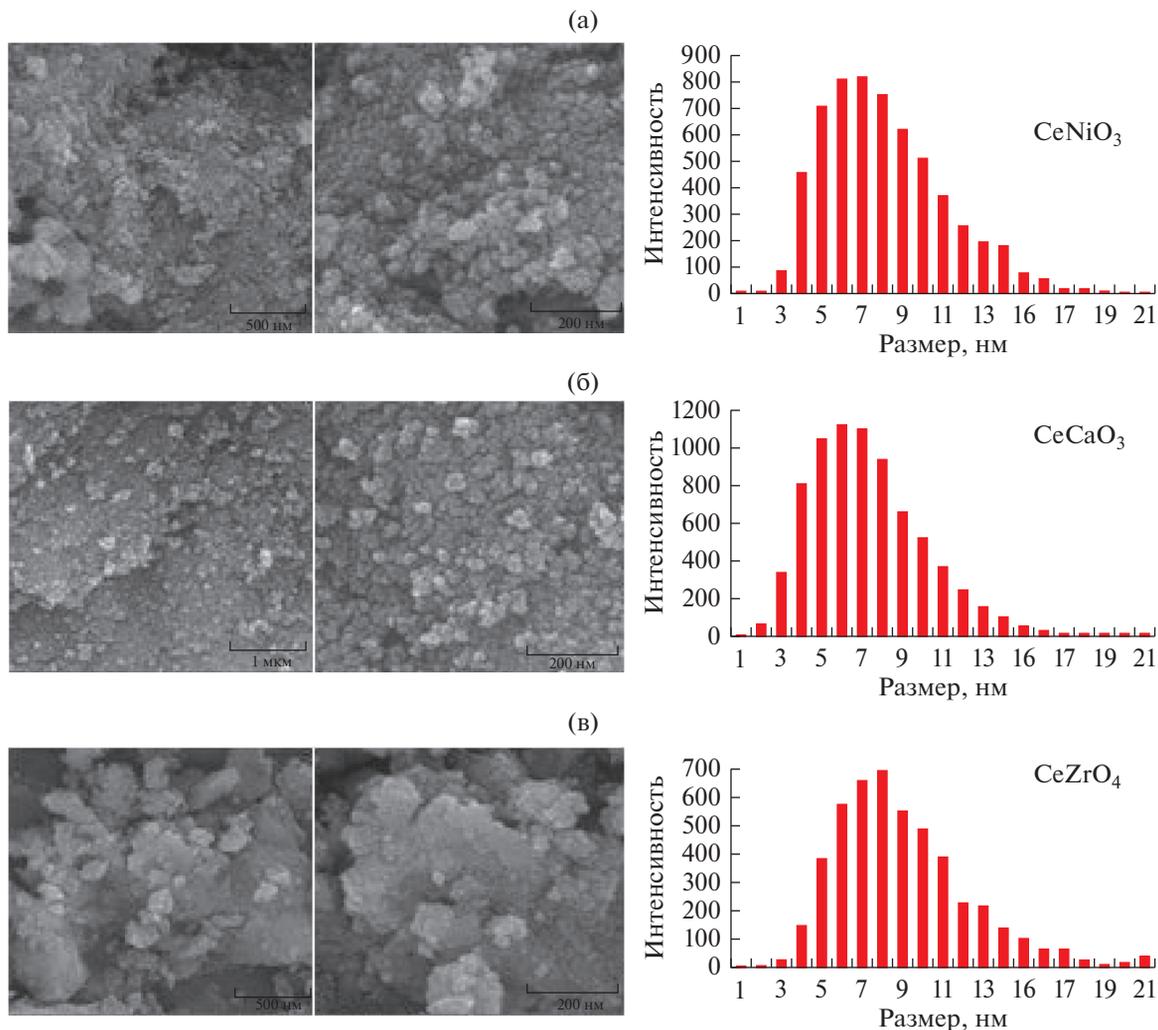


Рис. 5. Микрофотографии наночастиц CeNiO₃ (а), CeCaO₃ (б) и CeZrO₄ (в), полученные методом АЭ-СЭМ.

зависит как от химических особенностей и заряда поверхности твердого тела, так и от функциональных групп и заряда асфальтеновых агрегатов. Эти межмолекулярные взаимодействия обычно разделяют на три основные категории: полярные (кисотно-основные), электростатические и ван-дер-вальсовы взаимодействия [24]. Полярные взаимодействия возникают за счет электростатических сил между локализованными зарядами, возникающими за счет постоянных или наведенных диполей. Полярные взаимодействия могут быть очень сильными и способны вызвать ассоциацию молекул, аналогичную слабой химической связи.

Электростатические взаимодействия контролируются зарядом поверхности в случаях взаимодействия твердое тело—вода/нефть и асфальтен—вода/нефть. Ван-дер-вальсовы дисперсионные силы притяжения — силы, возникающие между спонтанно индуцированными ди- и мультиполями и они являются слабыми по своей природе [41].

Льюисовские кислотно-основные взаимодействия являются одним из типичных примеров полярных взаимодействий. Согласно кислотно-основной реакционной теории Льюиса, основания предоставляют электронную пару, а кислоты эту пару акцептируют. Таким образом, кислотой по Льюису является любое вещество, которое может акцептировать не образующую связь электронную пару, как например ионы металлов (M⁺ⁿ). Льюисовским основанием является любое вещество, которое способно предоставлять свободную электронную пару, как например атомы серы (S), кислорода (O) и азота (N), среди этих льюисовских оснований кислород является очень слабым ввиду высокой электроотрицательности. С другой стороны, поверхность металлических оксидов состоит из упорядоченного массива кислотно-основных центров. Катионные центры металла выступают в роли льюисовских кислотных центров, в то время как анионные кислородные

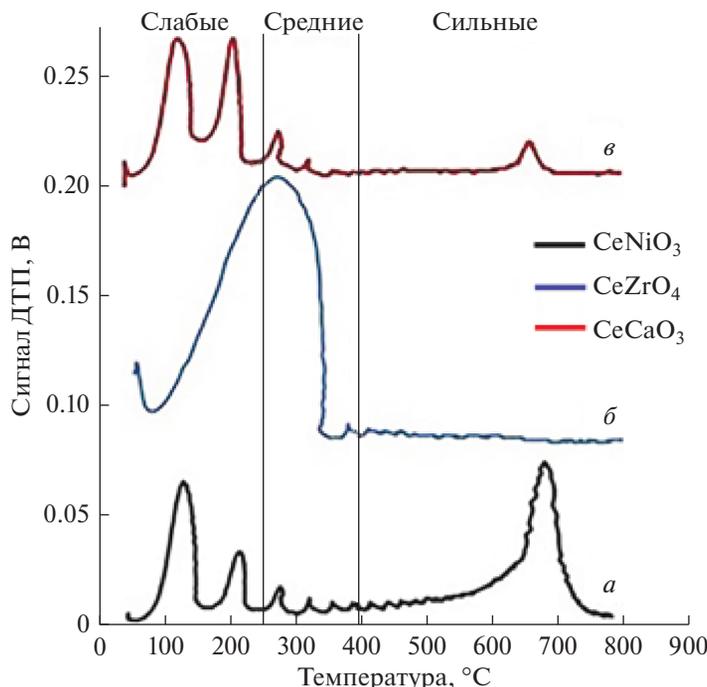


Рис. 6. Кривые термопрограммируемой десорбции NH_3 для наночастиц CeNiO_3 (а), CeZrO_4 (б) и CeCaO_3 (в).

центры – в качестве оснований по Льюису. Поверхностные гидроксильные группы способны быть как брэнстедовскими кислотными центрами, так и основными центрами, поскольку они способны отдавать или акцептировать протон [64]. Как видно из кривых ТПД- NH_3 (рис. 6), наночастицы состоят из льюисовских кислотных центров разной силы. С другой стороны, на рис. 7 показаны несколько типов льюисовских оснований в предложенных структурах молекул асфальтенов типа А и Б. Льюисовские кислотно-основные взаимодействия между этими центрами приводят к адсорбции асфальтенов на наночастицах.

Изотермы адсорбции. Адсорбционные свойства образцов были изучены с использованием изотерм адсорбции, полученных при 25°C при различных значениях начальной концентрации асфальтенов в диапазоне 100–2500 мг/л. Границы данного диапазона ограничены значениями критической концентрации наноагрегации и асфальтенов (100–200 мг/л) и значениями критической концентрации кластеризации (~ 2000 мг/л) асфальтенов в толуоле [65]. С помощью методики, описанной Khodadadi A.A. с соавт. [45] было установлено, что оптимальным соотношением количества наночастиц к модельной смеси тяжелой нефти является 5 г/л.

Как видно на рис. 8, в присутствии всех образцов синтезированных наночастиц адсорбция асфальтенов резко возрастает при низкой равновесной концентрации асфальтенов и начинает

выравниваться при дальнейшем увеличении концентрации. Такое поведение кривых адсорбции асфальтенов на наночастицах свидетельствует о монослойной адсорбции, что согласуется с ранее опубликованными данными об адсорбции асфальтенов на оксидах металлов [45].

Таким образом, для того чтобы согласовать данные об адсорбции асфальтенов, с целью дальнейшего изучения особенностей адсорбционных характеристик наночастиц, была применена модель изотермы Ленгмюра. Эта модель описывает адсорбцию молекулярного монослоя на однородной поверхности [66]. Модель изотермы Ленгмюра и ее линейная форма имеют вид уравнений (1) и (2) соответственно:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}}, \quad (2)$$

где Q_e – количество асфальтенов, адсорбированных на наночастицах ($\text{мг}/\text{м}^2$), C_e – равновесная концентрация асфальтенов в жидкой фазе ($\text{мг}/\text{л}$), Q_{\max} – максимальное количество асфальтенов на единицу поверхности наночастицы для полного покрытия монослоем ($\text{мг}/\text{м}^2$), K_L – ленгмюровская константа адсорбционного равновесия, выражающая сродство поверхности к адсорбату ($\text{л}/\text{мг}$). В табл. 4 показаны полученные параметры модели Ленгмюра. Экспериментальные результаты равновесных адсорбционных исследований для всех

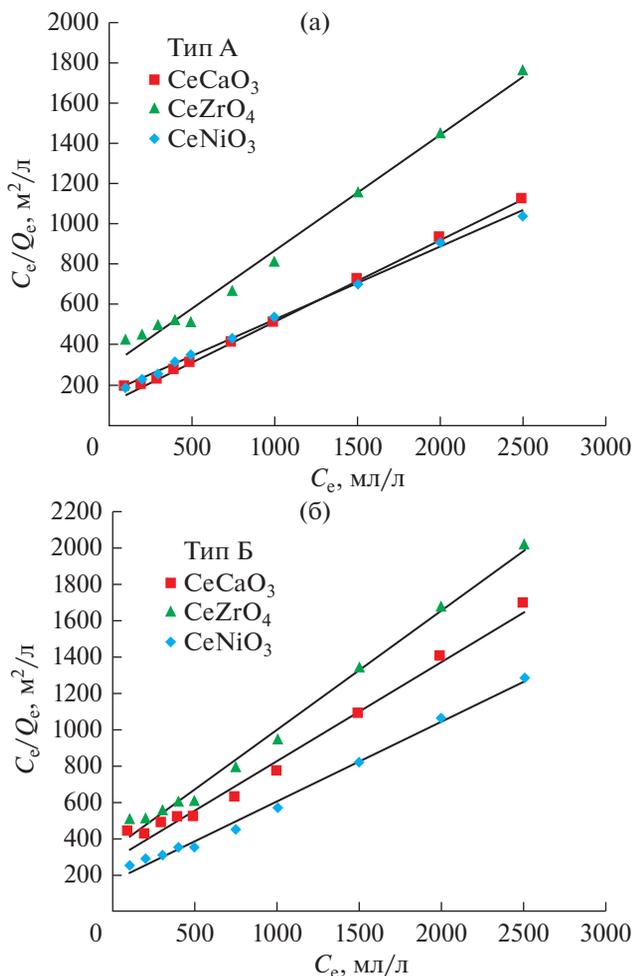


Рис. 7. Различные льюисовские основные центры в образцах нефти месторождения Kuh-e-Mondoil (А) и Bangestan (Б).

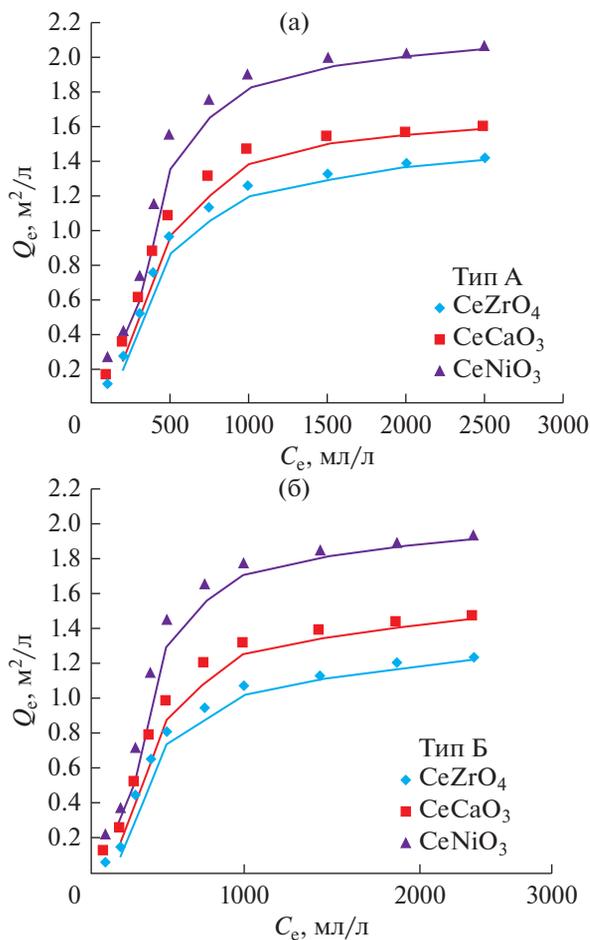


Рис. 8. Изотермы адсорбции асфальтенов типа А и Б при 25°С на поверхности трех разных типов смешанных металл-оксидных наночастиц.

образцов наночастиц хорошо согласовывались с моделью Ленгмюра во всех экспериментах.

Как видно на рис. 8, значение Q_e в присутствии наночастиц снижается в ряду $CeNiO_3 > CeCaO_3 > CeZrO_4$ для обоих типов асфальтенов.

Таблица 4. Расчетные параметры модели Ленгмюра при 25°С

Наночастицы	Константы Ленгмюра					
	тип А			тип Б		
	Q_{max} , мг/м ²	K_L , л/мг	R_2	Q_{max} , мг/м ²	K_L , л/мг	R^2
CeNiO ₃	2.06	0.08	0.998	1.94	0.07	0.993
CeZrO ₄	1.42	0.04	0.990	1.24	0.03	0.992
CeCaO ₃	1.6	0.07	0.998	1.48	0.05	0.987

Значения Q_e не во всех случаях прямо пропорциональны значению удельной поверхности образцов, поскольку значение удельной поверхности наночастиц по БЭТ снижалось в ряду $CeCaO_3 > CeNiO_3 > CeZrO_4$ (табл. 3). Данное расхождение может свидетельствовать о том, что тип и сила взаимодействий между асфальтенами и поверхностью образца играет значительную роль в адсорбции асфальтенов. Все изученные в данной работе наночастицы характеризуются большим значением адсорбционной емкости (Q_{max}) по обоим типам асфальтенов (1.42–2.06 для асфальтенов типа А и 1.24–1.94 для типа Б).

Путем сравнения полученных значений Q_{max} и K_L было установлено, что CeNiO₃ обладает наибольшей адсорбционной емкостью (Q_{max}) и сродством (K_L) к обоим типам асфальтенов. По-видимому, наночастицы с более сильной поверхностной кислотностью характеризуются большей адсорбционной емкостью и сродством к асфальтенам,

чем наночастицы со слабой поверхностной кислотностью. Результаты ТПД- NH_3 свидетельствовали о том, что наночастицы характеризуются разной силой кислотных центров. Поверхностная кислотность образцов снижалась в ряду $\text{CeNiO}_3 \gg \text{CeCaO}_3 > \text{CeZrO}_4$. По-видимому, кислотно-основные взаимодействия между адсорбентом и адсорбентом оказывают значительное влияние на адсорбцию асфальтенов. Образец CeNiO_3 с наибольшей поверхностной кислотностью высокой силы обеспечивает наибольшую степень эффективных взаимодействий с асфальтенами, что приводит к наибольшему средству (K_L), а CeZrO_4 ввиду наименьшей поверхностной кислотности и ее наименьшей силы обладает наименьшим адсорбционным средством к асфальтенам.

Как показано на рис. 7, асфальтены типа А имеют четыре сильных основных центра для взаимодействия с кислотными центрами наночастиц, поэтому они имеют наибольшее средство (K_L) по сравнению с асфальтенами типа Б, у которых три основных центра. Поскольку атом кислорода является значительно менее основным по сравнению с азотом или серой, большое количество ОН-групп в химической структуре асфальтенов типа Б не оказывают значительного влияния на адсорбцию асфальтенов на наночастицах.

Каталитическое окисление–разложение асфальтенов, адсорбированных на наночастицах. Для того чтобы получить более полное представление о каталитической активности наночастиц в реакциях окисления и разложения асфальтенов, был проведен термогравиметрический анализ трех типов наночастиц, содержащих адсорбированные асфальтены, где определяли потерю массы образца в условиях линейного увеличения температуры в среде воздуха. Для сравнения также были проведены ТГА-анализы исходных асфальтенов. Окисление обоих типов асфальтенов в отсутствие наночастиц, как показано на рис. 9, характеризуется двумя областями: низкотемпературной, которая начиналась при 400°C и достигала максимальной скорости при 461°C для типа А и 459°C для типа Б, и высокотемпературной, которая начиналась при 520°C и достигала максимальной скорости при 915°C для типа А и при 922°C для типа Б соответственно.

На рис. 10 показана зависимость степени превращения двух разных типов асфальтенов от температуры в присутствии и отсутствии наночастиц. Из рисунка видно, что адсорбция асфальтенов на наночастицах значительно усилила процесс окисления; так процесс окисления в присутствии наночастиц, включающий термическое разложение, начинается уже при 40°C . Как показано на рис. 10, температура окисления асфальтенов снижается примерно на $155\text{--}180^\circ\text{C}$ для асфальтенов типа А и на $95\text{--}150^\circ\text{C}$ для типа Б

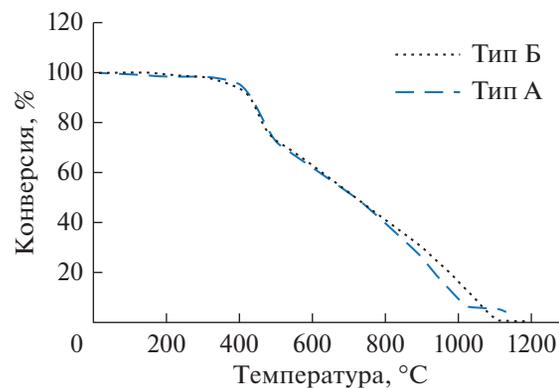


Рис. 9. Результаты термогравиметрического анализа двух типов асфальтенов.

в присутствии наночастиц. Снижение температуры окисления явно свидетельствует о каталитической активности наночастиц в реакциях окисления и разложения асфальтенов. Каталитическая активность наночастиц в окислении обоих типов асфальтенов снижалась в ряду $\text{CeNiO}_3 > \text{CeCaO}_3 > \text{CeZrO}_4$. Очевидно, что на каталитическую активность оказывает влияние кислотность поверхности наночастиц, наибольшая поверхностная кислотность привела к большей каталитической активности в реакции окисления–разложения асфальтенов.

Количество адсорбированных асфальтенов было определено с помощью УФ-видимой адсорбционной спектроскопии и ТГА. В табл. 5 показано сравнение результатов, полученных обоими методами. Результаты количественного определения адсорбированных асфальтенов, полученные с помощью УФ-видимой адсорбционной спектроскопии, согласуются со значениями, полученными с помощью ТГА.

Таким образом, в данной работе проведен синтез и исследованы физико-химические свойства трех разных типов смешанных металл-оксидных наночастиц с различной поверхностной кислотностью, которые были использованы для адсорбции и каталитического окисления–разложения двух разных типов асфальтенов с различной химической структурой. Все три образца наночастиц с различной поверхностной кислотностью эффективно адсорбируют асфальтены. Модель изотермы Ленгмюра хорошо описывает полученные изотермы адсорбции, что свидетельствует о монослойной адсорбции. Образец CeNiO_3 при одинаковой температуре и равновесной концентрации обладает наибольшей адсорбционной емкостью (Q_{max}) и средством (K_L) к асфальтенам. Окисление асфальтенов обоих типов в отсутствие наночастиц характеризуется двумя температурными областями, которые описывают окисление разных типов атомов углерода в структуре асфаль-

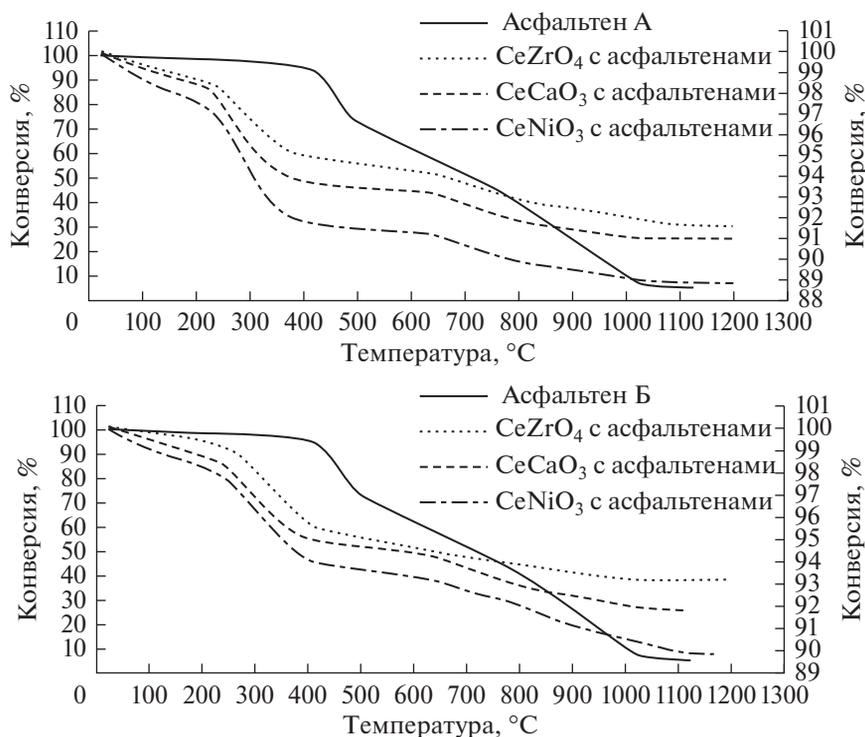


Рис. 10. Окисление–разложение асфальтенов в присутствии и отсутствии различных наночастиц.

тенов. Присутствие наночастиц вместе с асфальтенами привело к значительному снижению температуры окисления–разложения асфальтенов: на 155–180°C для асфальтенов типа А и на 95–150°C для типа Б, что свидетельствует о каталитической активности наночастиц. Эта активность различных наночастиц снижалась в ряду $CeNiO_3 > CeCaO_3 > CeZrO_4$ для обоих типов асфальтенов. Очевидно, что на каталитическую активность влияет поверхностная кислотность наночастиц: наибольшая поверхностная кислотность привела к наи-

большей каталитической активности в реакции окисления–разложения асфальтенов. Было обнаружено, что контролируемая деасфальтизация тяжелой нефти с помощью смешанных металл-оксидных наночастиц является начальной стадией модернизации нефтяных коллекторов *in situ*.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа была поддержана The Iran National Science Foundation (INSF) [грант № 94013509]. Авторы

Таблица 5. Сравнение значений количества адсорбированного пиридина, полученных с помощью УФ- и видимой адсорбционной спектроскопии ТГА

Образец	Тип А		Тип Б	
	Адсорбированные асфальтены (УФ- и видимый спектры, %)	Адсорбированные асфальтены (ТГА, %)	Адсорбированные асфальтены (УФ- и видимый спектры, %)	Адсорбированные асфальтены (ТГА, %)
CeNiO ₃	12.1	11.2	11.4	10.3
CeZrO ₄	7.4	8.5	6.2	6.8
CeCaO ₃	8.8	9	7.9	8.1

выражают благодарность the Iran National Science Foundation за оказанную поддержку.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Farzaneh Dehghani, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3801-4569>

Saeed Bahadorikhalili, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8047-342X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andersen S.I., Speight J.G.* // J. Petrol. Sci. Eng. 1999. V. 22. № 1–3. P. 53. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00057-6)
2. *Borton D., Pinkston D.S., Hurt M.R., Tan X., Azyat K., Scherer A., Tykwinski R., Gray M., Qian K., Kenttämää H.I.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. № 10. P. 5548. <https://doi.org/10.1021/ef1007819>
3. *Franco C.A., Nassar N.N., Ruiz M.A., Pereira-Almao P., Cortés F.B.* // Energy Fuels. 2013. V. 27. № 6. P. 2899. <https://doi.org/10.1021/ef4000825>
4. *Kokal S.L., Sayegh S.G.* Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum. In Middle East Oil Show, 1995. P. 169.
5. *Eskin D., Mohammadzadeh O., Akbarzadeh K., Taylor S.D., Ratulowski J.* // Can. J. Chem. Eng. 2016. V. 94. № 6. P. 1202.
6. *Drummond C., Israelachvili J.* // J. Petrol. Sci. Eng. 2004. V. 45. № 1–2. P. 61.
7. *Syunyaev R.Z., Balabin R.M., Akhatov I.S., Safieva J.O.* // Energy Fuels. 2009. V. 23. P. 1230. <https://doi.org/10.1021/ef8006068>
8. *McLean J.D., Kilpatrick P.K.* // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 196. № 1. P. 23.
9. *Akbarzadeh K., Hammami A., Kharat A., Zhang D., Al-lenson S., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A., Marshall A.G., Rodgers R.P., et al.* // Oilfield Review. 2007. V. 9. № 2. P. 22.
10. *Alboudwarej H., Pole D., Svrcek W.Y., Yarranton H.W.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. № 15. P. 5585. <https://doi.org/10.1021/ie048948f>
11. *Adams J.J.* // Energy Fuels. 2014. V. 28. № 5. P. 2831.
12. *Nassar N.N.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. № 8. P. 4116. <https://doi.org/10.1021/ef100458g>
13. *Abdallah W.A., Taylor S.D.* // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. B. 2007. V. 258. № 1. P. 213.
14. *Marczewski A.W., Szymula M.* // Colloids Surf. A. 2002. V. 208. № 1. P. 259.
15. *Ekholm P., Blomberg E., Claesson P., Auflem I.H., Sjöblom J., Kornfeldt A.* // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 247. № 2. P. 342. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8122>
16. *González G., Middea A.* // Colloids Surf. 1991. V. 52. P. 207.
17. *Cosultchi A., Garciafigueroa E., Mar B., García-Bórquez A., Lara V.H., Bosch P.* // Fuel. 2002. V. 81. № 4. P. 413. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00187-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00187-9)
18. *Pernyeszi T., Dékány I.* // Colloids Surf. A. 2001. V. 194. № 1. P. 25.
19. *Gaboriau H., Saada A.* // Chemosphere. 2001. V. 44. № 7. P. 1633. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00527-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00527-0)
20. *Tong Z.X., Morrow N.R., Xie X.* // J. Pet. Sci. Eng. 2003. V. 39. № 3. P. 351.
21. *Alkafeef S.F., Algharaib M.K., Alajmi A.F.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 298. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.038>
22. *Sakanishi K., Saito I., Watanabe I., Mochida I.* // Fuel. 2004. V. 83. № 14. P. 1889.
23. *Akhlaq M.S., Götze P., Kessel D., Dornow W.* // Colloids Surf. A. 1997. V. 126. № 1. P. 25. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03947-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03947-7)
24. *Castro M., Mendoza de la Cruz J.L.M., Buenrostro-Gonzalez E., López-Ramírez S., Gil-Villegas A.* // Fluid Phase Equilib. 2009. V. 286. № 2. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.08.009>
25. *Nassar N.N., Hassan A., Vitale G.* // Appl. Catal. A. 2014. V. 484. P. 161.
26. *Ezeonyeka N.L., Hemmati-Sarapardeh A., Husein M.M.* // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 2. P. 2213.
27. *Eshraghian A., Husein M.M.* // Fuel. 2018. V. 217. P. 409.
28. *Mohammadi M., Akbari M., Fakhroueian Z., Bahramian A., Azin R., Arya S.* // Energy Fuels. 2011. V. 25. № 7. P. 3150.
29. *Igder M., Hosseinpour N., Biyouki A.A., Bahramian A.* // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 6. P. 6689.
30. *Betancur S., Carmona J.C., Nassar N.N., Franco C.A., Cortés F.B.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. № 21. P. 6122.
31. *Kazemzadeh Y., Eshraghi S.E., Kazemi K., Sourani S., Mehrabi M., Ahmadi Y.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 1. P. 233.
32. *Shojaati F., Riazi M., Mousavi S.H., Derikvand Z.* // Colloids Surf. A. 2017. V. 531. P. 99.
33. *Wang J., Buckley J.S., Creek J.L.* // J. Disper. Sci. Technol. 2004. V. 25. № 3. P. 287.
34. *Setoodeh N., Darvishi P., Lashanizadegan A.* // J. Disper. Sci. Technol. 2018. V. 39. № 3. P. 452.
35. *Setoodeh N., Darvishi P., Esmaeilzadeh F.* // J. Disper. Sci. Technol. 2018. V. 39. № 4. P. 578.
36. *Setoodeh N., Darvishi P., Lashanizadegan A.* // J. Disper. Sci. Technol. 2018. V. 39. № 5. P. 711.
37. *Vargas V., Castillo J., Ocampo-Torres R., Lienemann C.-P., Bouyssiere B.* // Pet. Sci. Technol. 2018. V. 36. № 8. P. 618.
38. *Nassar N.N., Hassan A., Luna G., Pereira-Almao P.* // Catal. Today. 2013. V. 207. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.054>
39. *Nassar N.N., Hassan A., Carbognani L., Lopez-Linares F., Pereira-Almao P.* // Fuel. 2012. V. 95. P. 257. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.022>

40. Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 110. № 3. P. 1327. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2045-0>
41. Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P. // *Colloids Surf. A.* 2011. V. 384. № 1. P. 145.
42. Lozano M.M., Franco C.A., Acevedo S.A., Nassar N.N., Cortes F.B. // *RSC Advances.* 2016. V. 6. № 78. P. 74630. <https://doi.org/10.1039/c6ra17554f>
43. Hashemi S.I., Fazelabdolabadi B., Moradi S., Rashidi A.M., Shahrabadi A., Bagherzadeh H. // *Applied Nanoscience.* 2016. V. 6. № 1. P. 71.
44. Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P. // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 360. № 1. P. 233.
45. Hosseinpour N., Khodadadi A.A., Bahramian A., Mortazavi Y. // *Langmuir.* 2013. V. 29. № 46. P. 14135. <https://doi.org/10.1021/la402979h>
46. Trovarelli A. // *Catal. Rev.* 1996. V. 38. № 4. P. 439.
47. Dejhosseini M., Aida T., Watanabe M., Takami S., Hojo D., Aoki N., Arita T., Kishita A., Adschiri T. // *Energy Fuels.* 2013. V. 27. P. 4624. <https://doi.org/10.1021/ef400855k>
48. Chang H., Jong M.T., Wang C., Qu R., Du Y., Li J., Hao J. // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. № 20. P. 11692.
49. Samantaray S., Pradhan D.K., Hota G., Mishra B.G. // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 193–194. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.011>
50. Daturi M., Finocchio E., Binet C., Lavalley J.-C., Falley F., Perrichon V., Vidai H., Hickey N., Kaspar J. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 39. P. 9186. <https://doi.org/10.1021/jp000670r>
51. Sanchez-Dominguez M., Liotta L.F., Di Carlo G., Pantaleo G., Venezia A.M., Solans C., Boutonnet M. // *Catal. Today.* 2010. V. 158. P. 35. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.026>
52. Jacobs G., Chenu E., Patterson P.M., Williams L., Sparks D., Thomas G., Davis B.H. // *Appl. Catal. A.* 2004. V. 258. № 2. P. 203.
53. Shan W., Luo M., Ying P., Shen, W., Li C. // *Appl. Catal. A.* 2003. V. 246. № 1. P. 1.
54. Tang C., Sun B., Sun J., Hong X., Deng Y., Gao F., Dong L. // *Catal. Today.* 2017. V. 281. P. 575.
55. Boudjahem A.-G., Monteverdi S., Mercy M., Bet-tahar M.M. // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 1. P. 208. <https://doi.org/10.1021/la035120>
56. Boudjahem A.G., Monteverdi S., Mercy M., Bet-tahar M.M. // *Catal. Lett.* 2004. V. 97. № 3–4. P. 177. <https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000038581.80872.7b>
57. Radfarnia H.R., Iliuta M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 31. P. 10390.
58. Zhang X., Wang Q., Zhang J., Wang J., Guo M., Chen S., Li C., Hu C., Xie Y. // *RSC Advances.* 2015. V. 5. № 109. P. 89976.
59. Cao J.-L., Wang Y., Zhang T.-Y., Wu S.-H., Yuan Z.-Y. // *Appl. Catal. B.* 2008. V. 78. № 1. P. 120.
60. *Institute of Petroleum (Great Britain), I. IP Standards for Petroleum and Its Products: Methods for Analysis and Testing.* 1985. V. 1. P. 126–132.
61. Amin J.S., Nikooee E., Ghatee M.H., Ayatollahi S., Alamdari A., Sedghamiz T. // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. № 20. P. 8341. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.123>
62. Calemme V., Iwanski P., Nali M., Scotti R., Montanari L. // *Energy Fuels.* 1995. V. 9. № 2. P. 225.
63. Modrogan E., Valkenberg M.H., Hoelderich W.F. // *J. Catal.* 2009. V. 261. № 2. P. 177. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.019>
64. Glazneva T.S., Kotsarenko N.S., Paukshtis E.A. // *Kinetics and Catalysis.* 2008. V. 49. № 6. P. 859. <https://doi.org/10.1134/S0023158408060104>
65. Yudin I.K., Nikolaenko G.L., Gorodetskii E.E., Kosov V.I., Melikyan V.R., Markhashov E.L., Frot D., Briolant Y. // *J. Pet. Sci. Eng.* 1998. V. 20. № 3–4. P. 297. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00033-3](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00033-3)
66. Dudášová D., Simon S., Hemmingsen P.V., Sjöblom J. // *Colloids Surf. A.* 2008. V. 317. № 1–3. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.09.023>