

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции АСФАЛЬТЕНОВ АЛЖИРСКОЙ НЕФТИ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ МАГГЕМИТА

© 2021 г. Abbas Hadj Abbas^{1,2,*}, Abdallah D. Manasrah^{2,*}, Aissa Abidi Saad¹,
Khaled O. Sebakhy³, Youcef Bouhadda⁴

¹ *Laboratoire de géologie du Sahara, Université Kasdi Merbah Ouargla,
Route de Ghardaia BP 511 Ouargla 30000 Algérie*

² *Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary,
2500 University Street NW, Calgary, AB, T2N1N4 Canada*

³ *Department of Chemical Engineering, Engineering and Technology Institute Groningen (ENTEG),
University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747AG Groningen Netherlands*

⁴ *Laboratoire de Chimie physique des Macromolécules et interfaces biologiques,
Université de Mascara, Mascara 29000 Algeria*

*E-mail: abdallah.manasrah@ucalgary.ca

Поступила в редакцию 28 апреля 2020 г.

После доработки 24 июля 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Впервые исследована адсорбция асфальтенов, выделенных из нефти месторождения Хасси-Месауд (Алжир). В качестве адсорбента рассмотрены новые синтетические наночастицы оксида железа (γ -Fe₂O₃). Полученные в работе наночастицы γ -Fe₂O₃ охарактеризованы по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и рентгенофазового анализа (РФА). В результате были определены средний размер кристаллической фазы и удельная поверхность наночастиц, которые составляют 10 нм и 120 м²/г соответственно. Адсорбцию асфальтенов, растворенных в толуоле, проводили в периодическом режиме при 25°C. В работе использовались растворы с различными концентрациями асфальтенов – 100, 500 и 1000 ppm. В ходе эксперимента получены кинетические кривые и изотерма адсорбции. Результаты показали, что синтезированные наночастицы оксида железа являются перспективными наноадсорбентами, обладающими сильным сродством к асфальтенам при высокой скорости установления равновесия (15 мин). Для корреляционного анализа экспериментальных данных по адсорбции использовалась модель равновесия «твердое тело–жидкость».

Ключевые слова: асфальтены, адсорбция, оксид железа, наночастицы, равновесие твердое тело–жидкость

DOI: 10.31857/S002824212101007X

Асфальтены, присутствующие в сырой нефти наряду с насыщенными углеводородами, ароматическими соединениями и смолами, являются наиболее тяжелыми ее компонентами, растворимыми в толуоле и нерастворимыми в *n*-гептане [1–3]. Наличие асфальтенов в нефти создает серьезные проблемы при ее добыче, что обуславливает серьезную проблему на всех нефтяных месторождениях мира [4, 5]. Одним из самых известных нефтяных месторождений, где наблюдается осаждение асфальтенов, является Хасси-Мессауд, расположенное на юге Алжира [2]. Действительно, в результате кристаллизации и осаждения асфальтенов многие нефтяные скважины данного месторождения были полностью закрыты [6]. В настоящее время борьба с асфальтевыми отложениями включает в себя ряд методов: механическое удаление, покрытие

внутренней поверхности труб, а также обработка отложений горячим флюидом или растворителем [7].

В настоящее время большой интерес вызывают технологии с применением наночастиц, обладающие потенциалом использования в нефтяной промышленности [8, 9]. Наночастицы оксидов металлов, например, оксиды железа, представляют особый интерес ввиду их способности связывать агрегированные молекулы асфальтенов, действуя как эффективные наноадсорбенты [10, 11]. Недавнее исследование адсорбции асфальтенов месторождения Хамака показало, что оксид железа поглощает от 3.5 до 4 мг асфальтенов/м² при температуре, близкой к комнатной, и высокой концентрации адсорбента (от 50 мг/л до 30 г/л) [10]. Нанесение частиц Fe₂O₃ на поверхность каолинита,

углеродных нанотрубок (УНТ), монтмориллонита и SiO_2 значительно улучшает адсорбционную способность по сравнению с исходными носителями [12, 13]. Для адсорбции и окисления асфальтенов Nassar N.N. с соавт. использовали наночастицы шести различных оксидов, а именно Fe_3O_4 , Co_3O_4 , TiO_2 , MgO , CaO и NiO [14, 15]. В результате было установлено влияние типа оксида металла на эффективность адсорбции, которая изменяется в следующем порядке: $\text{CaO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{MgO} > \text{NiO} > \text{TiO}$. Кроме того, было показано, что наночастицы оксида железа также являются отличным адсорбентом и катализатором окисления асфальтенов, полученных в результате термического крекинга [14]. В другом исследовании магнитные наночастицы оксида железа, покрытые сульфированными асфальтенами, были предложены в качестве природного и недорогого материала, служащего нефтеуловителем для арабской тяжелой нефти [16]. В другом исследовании рассматривали наночастицы трех типов металлических оксидов, а именно NiO , Co_3O_4 и Fe_3O_4 , в процессе окисления асфальтенов [17]. В присутствии данных наночастиц наблюдалось снижение энергии активации и увеличение скорости реакции. Влияние наночастиц оксида железа на осаждение асфальтенов при введении CO_2 было изучено Kazemzadeh Y. и др. [18]. Для адсорбции и извлечения асфальтенов были использованы синтезированные наночастицы маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Полученные результаты показали, что максимальная адсорбционная емкость маггемита и гематита составляет 108.1 и 45.8 мг/г соответственно. Маггемит и гематит могут быть использованы в качестве нанoadсорбентов асфальтенов, причем маггемит является более эффективным [19]. Кроме того, Franco C.A. с соавт. изучили влияние смол на адсорбцию асфальтенов, осажденных *n*-гептаном, наночастиц амисиликагеля и гематита [20]. Полученные результаты показали, что смолы не оказывают существенного влияния на количество адсорбированных асфальтенов и ведут себя как растворитель, например толуол, особенно при низких концентрациях (< 3000 мг/л) [20].

Однако, несмотря на все усилия, направленные на выделение или стабилизацию асфальтенов, данный вопрос остается открытым и нерешенным, особенно в отношении асфальтенов алжирской нефти. Актуальность данной проблемы связана со значительным снижением нефтеотдачи алжирских нефтяных месторождений вследствие осаждения асфальтенов. Следует отметить, что Алжир входит в число мировых гигантов по запасам нефти, в том числе за счет нефтяного месторождения Хасси-Мессауд. Данное месторождение, открытое в 1956 г. (2500 км²), является крупнейшим в Алжире и содержит около 71% доказанных запасов нефти в стране [21]. Фактически, по данным на

2018 г., с учетом месторождения Хасси-Масауд доказанные запасы нефти в Алжире составляют 12.2 млрд баррелей, по которым страна занимает третье место в Африке и шестнадцатое в мире, при этом объем добычи достигает 65.3 млн т [22]. При проведении литературного обзора обнаружено полное отсутствие работ по решению проблем асфальтенов на нефтяном месторождении Хасси-Мессауд с использованием адсорбции наночастицами. Таким образом, авторы данной статьи впервые обращают внимание на адсорбцию асфальтенов, содержащихся в Алжирской нефти, с использованием синтетических наночастиц оксида железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Настоящая работа посвящена исследованию адсорбции асфальтенов, выделенных из нефти месторождения Хасси-Мессауд (Алжир), поверхности модифицированных наночастиц маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Наночастицы были получены и тщательно исследованы методами ПЭМ ВР, БЭТ и РФА. Используемые в этой работе наночастицы могут найти применение для извлечения асфальтенов из алжирской сырой нефти. Такой подход должен значительно повысить нефтеотдачу и свести к минимуму проблемы, вызванные агрегацией асфальтенов и образованием отложений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. Проба нефти, использованная для извлечения асфальтенов, получена с нефтяного месторождения Хасси-Мессауд. Для извлечения асфальтенов из нефти выбран *n*-гептан (99%), а в качестве растворителя образца асфальтенов – толуол (ч.д.а.). Оба растворителя предоставлены компанией Sigma-Aldrich, Онтарио, Канада и использованы в неизменном виде. В дополнительных материалах к статье (табл. S1) представлено содержание парафинов, ароматических веществ, смол и асфальтенов (SARA-анализ) в нефти. Для синтеза наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ использовали следующие химические реактивы: гексагидрат сульфата железа(II)-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, раствор гидроксида аммония (26%) NH_4OH , пероксид водорода (H_2O_2 , 30 мас.%-ная азотная кислота (HNO_3). Все реактивы также были предоставлены компанией Sigma-Aldrich, Онтарио, Канада и использовались без предварительной очистки.

Извлечение асфальтенов. Асфальтены выделены из нефти месторождения Хасси-Мессауд (Алжир) согласно стандартной методике ASTM D6560 (соотношение нефть/растворитель 1:40) [23]. Для экстракции к образцу нефти добавлен *n*-гептан в количестве 40 мл на 1 г нефти. Полученную смесь нагрели в колбе до 90°C и после охлаждения обработали ультразвуком в течение 45 мин при комнатной температуре для гомогенизации. Затем раствор пропустили через фильтровальную бумагу с ди-

аметром пор 0.45 мкм [24]. Отфильтрованные асфальтены промыли *n*-гептаном в соотношении 1:5 (1 г нефти/1 мл растворителя) в аппарате Сокслета до обесцвечивания фильтрата. Отфильтрованные асфальтены высушили в вакууме при температуре 80°C в течение ночи.

Получение наночастиц маггемита (γ -Fe₂O₃).

Наночастицы γ -Fe₂O₃ получены в лаборатории осаждением из раствора при комнатной температуре [25]. На первой стадии 6 г (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O растворили в 100 мл деионизированной воды. После полного растворения соли железа (~5 мин) с помощью шприцевого насоса по каплям добавили 5 мл раствора NH₄OH (26%) со скоростью 1 см³/с. Затем в раствор добавили 15 капель H₂O₂ (30 мас. %) для частичного окисления Fe²⁺ до Fe³⁺ и получения черного осадка нанокристаллического Fe₃O₄. После этого осадок отфильтровали под вакуумом при комнатной температуре и промыли 300–400 мл H₂O. Полученный черный порошок оставили на ночь в вакууме для высыхания. На следующий день высушенный наноматериал Fe₃O₄ прокалили в печи при температуре 250°C в течение 2 ч. Эта стадия необходима для частичного удаления гидроксид-ионов (OH⁻) с поверхности и окисления Fe²⁺, присутствующего в магнетите, с получением желаемого маггемита. Затем полученный образец погрузили в кислую среду (HNO₃) для удаления избытка Fe³⁺, образующегося при превращении магнетита в маггемит. Для этого в водную суспензию, содержащую 3 г/л наночастиц γ -Fe₂O₃, прилили 0.10 М раствор HNO₃ в количестве, необходимом для достижения pH 3. Раствор выдержали при данном pH не менее 5 мин. Затем суспензию нагрели до 90°C и перемешивали в течение 30 мин с использованием магнитной мешалки (300–400 об/мин). По истечении этого времени образец отфильтровали, промыли водой и высушили с получением наночастиц адсорбента Fe₂O₃ [26].

Изучение свойств наночастиц маггемита (γ -Fe₂O₃). Структура и размер кристаллических участков наночастиц γ -Fe₂O₃, полученных по описанной выше методике, определили с помощью рентгеновского дифрактометра многоцелевого назначения Ultima III (Rigaku Corp., The Woodlands, TX) с источником излучения CuK_α, работающего при разности потенциалов 40 кВ и токе 44 мА. Образцы исследованы в диапазоне $2\theta = 3^\circ$ – 90° с шагом 0.05° со скоростью 0.2° /мин. Средний размер кристаллитов рассчитан с использованием уравнения Дебая–Шеррера (1) [19]. Метод расчета реализован в коммерческом программном обеспечении JADE (поставляемом вместе с дифрактометром) путем измерения полной ширины на уровне половины интенсивности (FWHM) пиков на экспериментальной кривой, соответствующих профилю псевдо-Войта.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

где D – средний размер кристаллитов, $K = 0.9$ – константа Шеррера, $\lambda = 0.154$ – длина волны рентгеновского излучения, θ – дифракционный угол и β – полная ширина пика на уровне половины интенсивности.

Удельную площадь поверхности и распределение пор по размерам определили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) путем проведения физической адсорбции азота при температуре -196°C с помощью анализатора пористости и удельной поверхности TriStar II 3020 (Micrometrics Instrument Corporation, Norcross, GA). Перед анализом образец дегазировали при температуре 150°C в токе N₂ в течение ночи для полного удаления влаги. Размер частиц рассчитали с учетом площади поверхности, определенной по методу БЭТ, в соответствии с уравнением (2) [27]:

$$d = \frac{6000}{(SA \cdot \rho_{\text{mag}})}, \quad (2)$$

где d – размер частиц в нм, SA – экспериментально полученная удельная площадь поверхности (м²/г) и ρ_{mag} – плотность маггемита (4.9 г/см³).

Морфологию поверхности наночастиц проанализировали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI Tecnai F20 FEG с ускоряющим напряжением 200 кВ. Для этого около 0.5 мг наночастиц диспергировали в 1 мл чистого этанола, затем каплю раствора нанесли на сетчатую подложку и после испарения этанола получили сухой порошок для визуализации.

Изучение процесса адсорбции. *Исследование кинетики адсорбции.* Кинетические эксперименты по адсорбции выполнили на спектрофотометре (Nicolet Evolution 100, Thermo Instruments Canada, Inc., Mississauga, Ontario, Canada), работающем в видимой и ультрафиолетовой областях (УФ-Вид). Концентрация асфальтенов в исходных растворах равна соответственно 100, 500 и 1000 мг/л, температура раствора 25°C . Смесь наночастиц и раствора асфальтены–толуол в соотношении 1:10 (л раствора/г наночастиц) объемом 10 мл перемешали с помощью лабораторного шейкера Wrist Action (Burrel, Model 75-BB). Изменение поглощения излучения асфальтенами в верхнем слое жидкости непрерывно измеряли в течение 4 ч. Кинетические кривые построены как функция времени в интервале 1–150 мин. Количество адсорбированных асфальтенов быстро увеличивалось в течение первых 15 мин и оставалось неизменным после 60 мин.

Равновесные изотермы адсорбции. Эксперименты по периодической адсорбции растворенных в толуоле асфальтенов выполнены при 25°C . Объем раствора асфальтенов в толуоле, взятый для изучения, равен 10 мл, соотношение раствор/наночастицы – 1:10 (л/г). Во избежание испарения то-

луола тестовая ячейка была плотно закрыта. Адсорбцию проводили при перемешивании с помощью лабораторного шейкера Wrist Action (Burrel, Model 75-BB) в течение 24 ч для достижения равновесия. После этого наночастицы с адсорбированными асфальтенами отделяли центрифугированием в течение 30 мин при скорости вращения 5000 об./мин. Концентрация асфальтенов определена с помощью УФ-Вид-спектрометра (Nicolet Evolution 100, Thermo Instruments Canada, Inc., Mississauga, Ontario, Canada). Калибровочная кривая построена для длины волны 298 нм. Выбранные эксперименты были повторены дважды для подтверждения их воспроизводимости. Адсорбцию асфальтенов на наночастицах оксида железа определяли по изменению концентрации асфальтенов в растворе до и после смешивания с наночастицами. Количество адсорбированных n -С₇ асфальтенов (мг/м²) Q рассчитали на основе массового баланса, как показано в уравнении (3):

$$Q = \frac{(c_0 - c_e)V}{SA \cdot m}, \quad (3)$$

где c_0 – начальная концентрация n -С₇ асфальтенов в растворе (мг/л), c_e – равновесная концентрация n -С₇ асфальтенов в поверхностном слое (мг/л), V – объем раствора (л), SA – удельная площадь поверхности наночастиц γ -Fe₂O₃, измеренная по методу БЭТ (м²/г), m – масса наночастиц (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение свойств наночастиц γ -Fe₂O₃. Кристаллическая структура, размер частиц и удельная поверхность полученных наночастиц (γ -Fe₂O₃) были определены и представлены в табл. 1. Как показано в таблице, при сопоставлении значений удельной поверхности, полученной с использованием уравнения БЭТ (120 м²/г), и внешней поверхности, рассчитанной по методу t-plot (114 м²/г), не наблюдается существенной разницы, на основании чего можно предположить, что полученные наночастицы оксида железа являются непористыми или макропористыми, обладая при этом высокой площадью внешней поверхности. Изотермы адсорбции–десорбции азота на поверхности наночастиц оксида железа, приведенные в дополнительных материалах к статье (рис. S1), соответствуют изотермам типа II согласно классификации IUPAC, характерным для макропористых твердых тел [28]. Для получения более подробной информации о доступной площади поверхности, определяющей адсорбционную способность материала в отношении асфальтенов, были рассчитаны диаметры пор с использованием метода Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖ) в интервале от 20 Å до более чем ста нанометров. В результате получена функция с резким пиком при 82 Å, как показано на рис. S2 в

Таблица 1. Свойства поверхности и средний размер наночастиц γ -Fe₂O₃

Параметры	Значение
Удельная площадь поверхности (БЭТ), м ² /г	120 ± 3
Площадь микропор (t-plot), м ² /г	6 ± 1.5
Внешняя поверхность, t-plot, м ² /г	114 ± 5
Объем пор (ВЖ), см ³ /г	0.29
Средний диаметр пор (ВЖ), Å	82.7
Размер частиц на основе РФА, нм	10 ± 2
Оценка размера частиц по методу БЭТ, нм	10

дополнительных материалах. Микро- и мезопоры, которые обычно проявляются в области ниже 50 Å, в данных образцах практически отсутствуют и их вклад в общую поверхность очень мал. Площадь поверхности микропор (метод t-plot) составляет около 6 м²/г. С другой стороны, значительный вклад в пористую структуру можно наблюдать выше 50 Å, что указывает на макропористость материала. Соответственно, полученная наночастица обладает большим потенциалом для размещения крупных молекул, таких как асфальтены. Кроме того, для сопоставления с размером частиц, полученным при РФА, на основе измерений площади поверхности рассчитали средний диаметр частиц d (предполагая сферическую форму) по уравнению (2), описанному ранее. Рассчитанное значение d хорошо согласуется с результатами РФА, указывая на то, что материал действительно может состоять из наночастиц сферического типа. На рис. 1 показана дифрактограмма наночастиц γ -Fe₂O₃. Соотнесение рефлексов образца подтверждает, что материал является маггемитом, о чем сообщается в протоко-

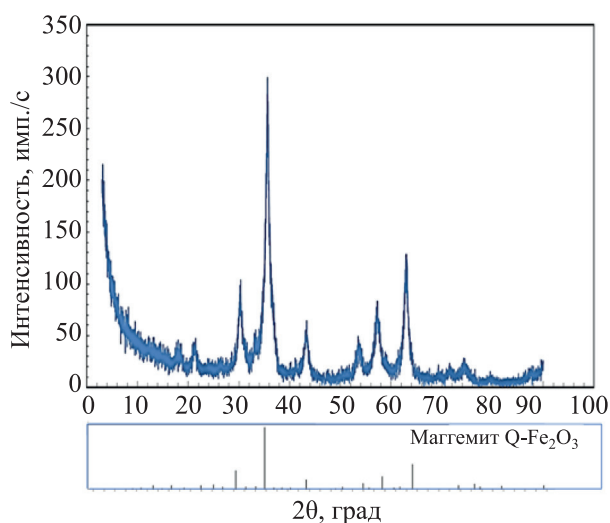


Рис. 1. Изображение рентгеновской дифракции синтезированных наночастиц γ -Fe₂O₃ (синяя линия). Вертикальные линии (черный цвет, нижний рисунок) получены из базы данных эталонного маггемита-Q-Fe₂O₃ (01-076-4113 ICDD 2005).

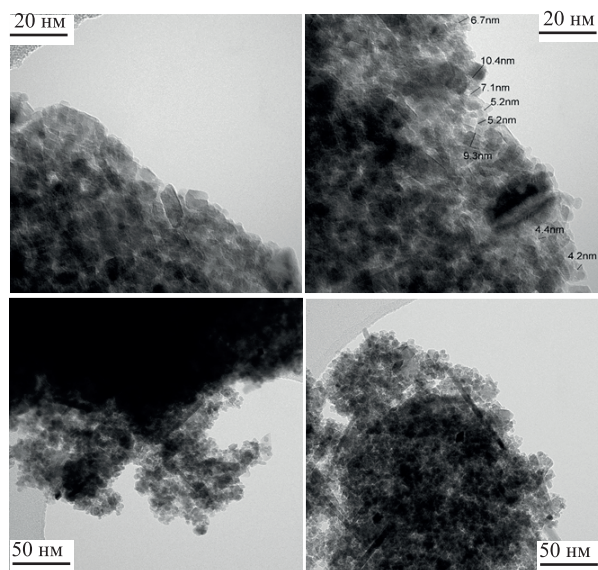


Рис. 2. Изображения наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные с помощью ПЭМ ВР (линейная метка на изображениях соответствует 20 и 50 нм).

ле приготовления. Структуру образца определили при сравнении сигналов РФА с образцом из базы данных порошковой дифракции 01-076-4113 ICDD 2005 (International Center for Diffraction Data), встроенной в программу JADE V.7.5.1. Большая ширина пиков на рис. 1 указывает на малый размер кристаллов используемого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наличие тетрагональной вакансионно-упорядоченной суперструктуры в этих наночастицах четко обозначается появлением слабых рентгеновских сигналов при 2θ $\text{CuK}\alpha$ 15° , 24° и 26° .

Для лучшего представления структуры и размера частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, использованных в данном исследовании, на рис. 2 представлены изображения ПЭМ ВР, подтверждающие наличие нанометровых структур. Большинство наночастиц имеют сферическую форму с диаметром от 4 до 11 нм, в то время небольшая часть образует кластеры. Большие агрегаты частиц позволяют изучать структуру и измерять индивидуальные размеры, тогда как единичные наночастицы выбрасываются электронным пучком при попытке их анализа.

Адсорбция асфальтенов на поверхности наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Кинетика адсорбции. На рис. 3 показано изменение количества адсорбированных асфальтенов как функция времени эксперимента. Во всех случаях наблюдалась высокая скорость адсорбции, поскольку количество адсорбата быстро увеличилось в течение первых 15 мин и осталось неизменным после 60 мин контакта, при этом стационарное состояние было достигнуто практически за 15 мин. Такая высокая скорость адсорбции асфальтенов, безусловно, связана с высокой степе-

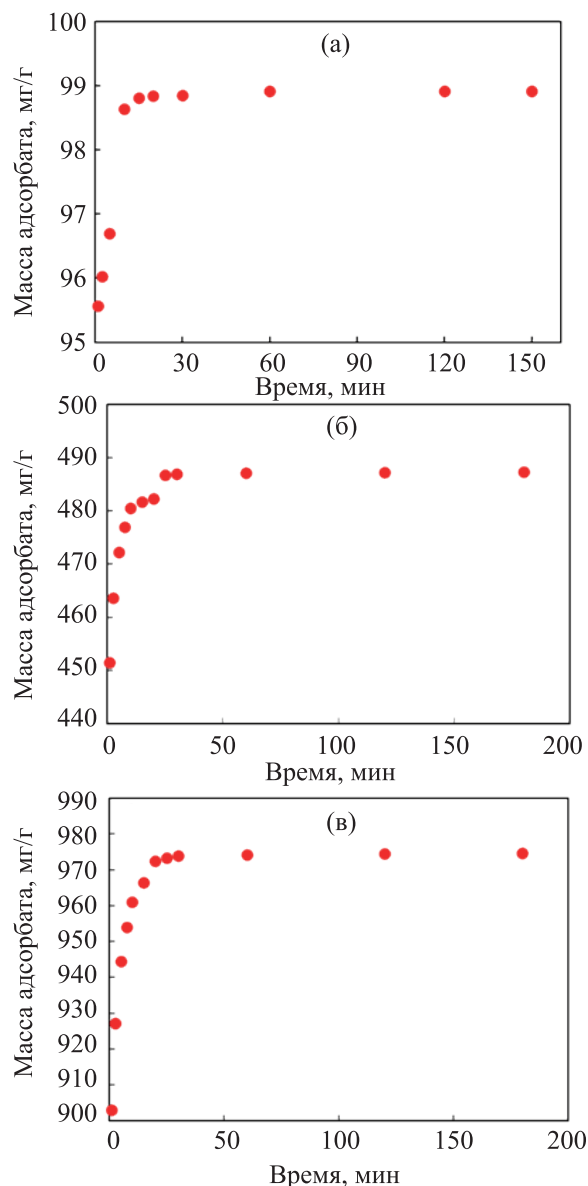


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции асфальтенов наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 25°C и концентрациях: (а) 100; (б) 500; (в) 1000 ppm.

ню дисперсности наночастиц, а также с большой доступностью внешней поверхности, поскольку используемый $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является непористым адсорбентом [14, 15]. Именно из-за отсутствия внутренней диффузии, которая обычно ограничивает скорость адсорбции, поглощение молекул занимает короткое время. Полученные равновесные результаты согласуются с данными по адсорбции асфальтенов на наночастицах оксида железа, опубликованными группой Nassar N.N. [14]. Наночастицы отличаются от других традиционных пористых адсорбентов, в которых очень медленная адсорбция асфальтенов обусловлена диффузией в порах, что,

в свою очередь, требует большего времени контакта для достижения равновесия [29, 30]. Следует отметить, что адсорбция асфальтенов на поверхности наночастиц зависит от типа и силы взаимодействий между асфальтенами и твердой поверхностью [9]. Сообщалось, что существует ряд сил, действующих между частицами, ответственных за взаимодействие между наночастицами и функциональными группами асфальтенов, таких как карбоксильная и сульфитная группы, или структурными фрагментами (пиррол, пиридин и тиофен) [31, 32]. Взаимодействие наночастиц с асфальтенами обуславливается действием сил Ван-дер-Ваальса и электростатического взаимодействия, образованием донорно-акцепторных и водородных связей, а также стерическим взаимодействием [32]. Примером специфического взаимодействия адсорбата с адсорбентом являются кислотно-основные реакции. В случае амфотерных оксидов, к которым относится оксид железа, наблюдается более высокая адсорбционная способность по сравнению с кислотными оксидами, сопоставимая с адсорбционной способностью основных оксидов. Аналогичные наблюдения сделаны также в отношении адсорбции асфальтенов на различных минералах и глинах [33–36]. К примеру, Mohammadi M. и др. [37] использовали различные типы наночастиц оксидов, такие как SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 , для повышения стабильности наноагрегатов асфальтенов путем образования водородных связей в кислой среде. Авторы подтвердили, что наночастицы TiO_2 в кислом растворе могут действовать как диспергатор, повышая стабильность асфальтенов и приводя к повышению точки начала осаждения. Аналогично, Hosseinpour N. и др. [3] исследовали адсорбцию асфальтенов на наночастицах соединений металлов с различными кислотно-основными свойствами, а именно NiO , Fe_2O_3 , WO_3 , MgO , CaCO_3 и ZrO_2 , и обнаружили, что форма изотермы адсорбции соответствует изотерме Ленгмюра с адсорбционной емкостью 1.23–3.67 мг/м². В другом исследовании Franco S.A. и др. [38] сообщили о значительном усилении адсорбции *n*-C₇ асфальтенов при введении оксидов палладия и никеля в наночастицы пирогенного диоксида кремния.

Изотерма адсорбции. На рис. 4 показано количество *n*-C₇ асфальтенов, адсорбированных на наночастицах, в зависимости от их равновесной концентрации (C_e) при 25°C. Из графика видно, что адсорбция асфальтенов возрастает при низкой концентрации и стабилизируется при более высокой, что говорит о том, что наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявляют высокое сродство к изучаемым асфальтенам. Профиль изотермы адсорбции (рис. 4) аналогичен предыдущему исследованию наночастиц оксида железа в качестве адсорбента асфальтенов [14]. Nazila и Behruz также подтвердили, что мак-

Таблица 2. Параметры модели равновесия «твердое тело–жидкость» в отношении адсорбции асфальтенов наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 25°C

Параметры модели равновесия «твердое тело–жидкость»				
H , мг/г	K , г/г	q_m , мг/м ²	R^2	χ^2
1.35	7.39E-03	163.78	0.99	0.17

симальная адсорбционная способность маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) больше, чем у гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [19].

Различие в адсорбционной способности маггемита и гематита объясняется меньшим размером частиц и большей площадью поверхности [19]. Другим важным фактором, способствующим повышению адсорбционной способности, может быть кислотность поверхности маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [39]. Для лучшего понимания процесса адсорбции, экспериментальные данные изотермы применили к модели равновесия «твердое тело–жидкость» [40]. Данная модель основана на теории химической адсорбции газа на твердом теле при различных концентрациях и, таким образом, улучшает понимание взаимодействий асфальтенов с твердой поверхностью в равновесных условиях, а также обеспечивает представление об агрегации асфальтенов [41], выраженное следующим уравнением:

$$c = \frac{\psi H}{1 + K\psi} \exp\left(\frac{\psi}{q_m A}\right), \quad (4)$$

где

$$\psi = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K\xi}}{2K}, \quad \xi = \left(\frac{q_m q}{q_m - q}\right) A,$$

q и q_m (мг/м²) – масса асфальтенов, адсорбированных на поверхности наночастиц, и адсорбционная

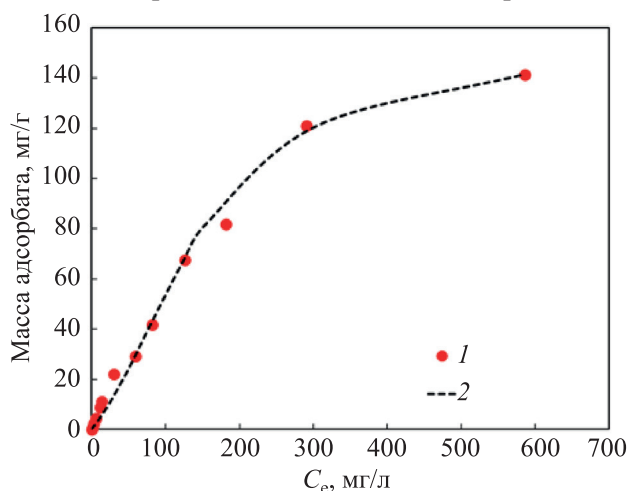


Рис. 4. Изотерма адсорбции асфальтенов наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Содержание наночастиц – 10 г/л; время контакта – 24 ч; температура – 25°C. 1 – экспериментальные данные, 2 – математическая модель равновесия «твердое тело–жидкость» [уравнение (4)].

емкость частиц соответственно, A ($\text{м}^2/\text{г}$) – удельная поверхность наночастиц, вычисленная по методу БЭТ и c ($\text{мг}/\text{л}$) – равновесная концентрация асфальтенов. Параметры модели «твердое тело–жидкость» K ($\text{г}/\text{г}$) и H ($\text{мг}/\text{г}$) – это константа адсорбции, связанная со степенью ассоциации асфальтенов на поверхности наночастиц, и константа закона Генри, связанная с содержанием асфальтенов в жидкости [32]. Чем меньше значение H , тем выше сродство к адсорбату. Степень агрегации асфальтенов на адсорбционных центрах, влияющая на насыщение поверхности, тем выше, чем больше величина K [35]. Параметры модели «твердое тело–жидкость», коэффициент корреляции и критерий хи-квадрат (χ^2), используемые при аппроксимации экспериментальных данных, приведены в табл. 2. Все расчеты выполнены с использованием программы Data Fit (версия 8.2.79, Oakdale Engineering, Oakdale, PA, USA). Как показано на рис. 4, экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретической моделью равновесия «твердое тело–жидкость» (коэффициент корреляции R^2 близок к 1.0, а критерий χ^2 принимает низкое значение), что демонстрирует высокую склонность молекул асфальтенов к димеризации и агрегации. Следовательно, можно утверждать, что асфальтены адсорбируются на наночастицах в виде полимолекулярного слоя. Другими словами, после образования монослоя, вследствие высокой склонности асфальтенов к агрегации, происходит дальнейшая адсорбция к первому слою – протекает полимолекулярная адсорбция. Использование наночастиц оксида железа для адсорбции асфальтенов изучалось многими исследовательскими группами. Например, Nassar N.N. с соавт. [14] использовали наночастицы оксида железа с удельной поверхностью $43 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц около 25 нм для адсорбции $n\text{-C}_7$ -асфальтенов, выделенных из остатка вакуумной перегонки нефти месторождения Атабаска. С использованием изотермы Ленгмюра было установлено, что максимальная адсорбционная емкость составляет $1.7 \text{ мг}/\text{м}^2$. Авторы установили преобладание специфических взаимодействий между адсорбатом и адсорбентом при адсорбции [15]. В другом исследовании с использованием модели равновесия «твердое тело–жидкость» была определена максимальная адсорбционная емкость маггемита и гематита для асфальтенов иранской нефти, составляющая 108.1 и $45.8 \text{ мг}/\text{г}$ соответственно [19]. Аналогично, при использовании асфальтенов иранской нефти максимальная адсорбционная способность Fe_2O_3 с размером частиц 44 нм составила $3.52 \text{ мг}/\text{м}^2$, причем форма изотермы адсорбции также соответствовала форме изотермы Ленгмюра. Наночастицы оксида железа, полученные в настоящей работе, характеризуются большей удельной площадью поверхности и сродством к асфальтену по сравнению с приведенными выше адсорбентами. Авторам удалось достиг-

нуть поставленной цели, а именно синтезировать и модифицировать оксид железа для поглощения твердых асфальтенов.

Таким образом, для получения наноадсорбента $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, применяемого для извлечения асфальтенов из раствора толуола, в работе использован простой путь синтеза. Наноматериал был тщательно исследован для определения его структуры. Наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявили себя эффективными наноадсорбентами, обладающими сильным сродством к асфальтенам при высокой скорости установления равновесия (15 мин). Экспериментальная изотерма адсорбции соответствовала модели равновесия «твердое тело–жидкость». В настоящем исследовании предлагается использовать данные наноматериалы в качестве потенциальных адсорбентов асфальтенов для предотвращения их осаждения в трубопроводах или вспомогательном оборудовании при транспортировке алжирской нефти месторождения Хасси-Массауд.

БЛАГОДАРНОСТИ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы хотели бы отметить финансирование со стороны Министерства высшего образования и научных исследований Алжира и группы доктора Нассара с Кафедры нанотехнологических исследований химического и нефтяного машиностроения Университета Калгари, Альберта, Канада. Мы благодарим доктора Ходжа Мохамеда из Научно-исследовательского центра Sonatrach за помощь в экстракции асфальтенов. Авторы хотели бы поблагодарить доктора Амджада Эль-Канни за помощь в подготовке и изучении наночастиц.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Abbas Hadj Abbas, ORCID – 0000-0001-7169-2030

Abdallah D. Manasrah, ORCID – 0000-0002-2534-1739

Abidi saad Aissa, ORCID – 0000-0001-8189-9473

Khaled O. Sebakhy, ORCID – 0000-0001-6620-0951

Youcef Bouhadda, ORCID – 0000-0003-0376-7453

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S002824212101007X для авторизованных пользователей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nassar N.N.* Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: kinetics and thermodynamic studies. // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 4116–4122.
2. *Abbas H., Hacini M., Khodja M., Benaamara C.* A Fourier-transform infrared (FTIR) study for algerian asphaltenes // *J. Fundamental Appl. Sci.* 2018. V. 10. P. 1–8.
3. *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.
4. *Franco C.A., Nassar N.N., Ruiz, M.A., Pereira-Almao P., Cortés F.B.* Nanoparticles for inhibition of asphaltene damage: adsorption study and displacement test on porous media // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 2899–2907.
5. *Manasrah A.D., Hassan A., Nassar N.N.* Enhancement of petroleum coke thermal reactivity using oxy-cracking technique // *Can. J. Chem. Eng.* 2019. V. 97. P. 2794–2803.
6. *Boukherissa M.* Etude de la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut: choix de dispersants et le mécanisme d'action: Université Paul Verlaine-Metz; 2008.
7. *Haskett C.E., Tartera M.* A practical solution to the problem of asphaltene deposits-hassi messaoud field, Algeria // *J. Petrol. Tech.* 1965. V. 17. P. 387–391.
8. *Hashemi S.I., Fazelabdolabadi B., Moradi S., Rashidi A.M., Shahrabadi A., Bagherzadeh H.* On the application of nio nanoparticles to mitigate *in situ* asphaltene deposition in carbonate porous matrix // *Applied Nano-science*. 2016. V. 6. P. 71–81.
9. *Mustafin R., Manasrah A.D., Vitale G., Askari R., Nassar N.N.* Enhanced thermal conductivity and reduced viscosity of aegirine-based VR/VGO nanofluids for enhanced thermal oil recovery application // *J. Pet. Sci. Eng.* 2020. V. 185. N 106569. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106569>
10. *Adams J.J.* Asphaltene Adsorption, a literature review. // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 2831–2856.
11. *Cosulich A., Roszbach P., Hernández-Calderon I.* XPS Analysis of Petroleum Well Tubing Adherence // *Surf. Interface Anal.* 2003. V. 35. P. 239–245.
12. *Carbognani L., Orea M., Fonseca M.* Complex nature of separated solid phases from crude oils // *Energy Fuels*. 1999. V. 13. P. 351–358.
13. *Manasrah A.D., Al-Mubaiyedh U.A., Laui T., Ben-Mansour R., Al-Marri M.J., Almanassra I.W., Abdala A., Atieh M.A.* Heat transfer enhancement of nanofluids using iron nanoparticles decorated carbon nanotubes // *Appl. Therm. Eng.* 2016. V. 107. P. 1008–1018.
14. *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 asphaltene // *Fuel*. 2012. V. 95. P. 257–262.
15. *Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P.* Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 1017–1023.
16. *Abdullah M.M., Al-Lohedan H.A., Atta A.M.* Novel magnetic iron oxide nanoparticles coated with sulfonated asphaltene as crude oil spill collectors // *RSC Advances*. 2016. V. 6. P. 59242–59249.
17. *Nassar N.N., Hassan A., Luna G., Pereira-Almao P.* Kinetics of the catalytic thermo-oxidation of asphaltene at isothermal conditions on different metal oxide nanoparticle surfaces // *Catal. Today*, 2013. V. 207. P. 127–132.
18. *Kazemzadeh Y., Malayeri M., Riazi M., Parsaei R.* Impact of Fe₃O₄ Nanoparticles on asphaltene precipitation during CO₂ injection // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2015. V. 22. P. 227–234.
19. *Shayan N. N., Mirzayi B.* Adsorption and removal of asphaltene using synthesized maghemite and hematite nanoparticles // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 1397–1406.
20. *Franco C.A., Lozano M.M., Acevedo S., Nassar N.N., Cortés F.B.* Effects of resin I on asphaltene adsorption onto nanoparticles: a novel method for obtaining asphaltene/resin isotherms // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 264–272.
21. US Energy information administration, Country Analysis Brief: Algeria. 2019.
22. BP Statistical Review of World Energy 2019: An Unsustainable Path. 2019.
23. American Society for testing and materials (ASTM), ASTM D6560, standard test method for determination of asphaltene (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products. Annual Book of Standards, 2012.
24. *Fergoug T., Bouhadda Y.* Determination of hassi messaoud asphaltene aromatic structure from ¹H & ¹³C NMR analysis // *Fuel*. 2014. V. 115. P. 521–526.
25. *Schwertmann U., Cornell R.M.* Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. John Wiley & Sons, 2008.
26. *Bowles J.* Iron oxides in the laboratory // *Mineralogical Magazine*. 1992. V. 56. P. 281–282.
27. *El-Qanni A., Nassar N.N., Vitale G.* Experimental and computational modeling studies on silica-embedded NiO/MgO nanoparticles for adsorptive removal of organic pollutants from wastewater // *RSC Adv*. 2017. V. 7. P. 14021–14038.
28. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. P. 1051–1069.
29. *Toulhoat H., Prayer C., Rouquet G.* Characterization by atomic force microscopy of adsorbed asphaltene // *Colloids Surf. A*. 1994. V. 91. P. 267–283.
30. *Acevedo S., Ranaudo M.A., García C., Castillo J., Fernández A.* Adsorption of asphaltene at the toluene-silica interface: a kinetic study // *Energy Fuels*. 2003. V. 17. P. 257–261.
31. *Castro M., de la Cruz J.L.M., Buenrostro-Gonzalez E., López-Ramírez S., Gil-Villegas A.* Predicting adsorption

- isotherms of asphaltenes in porous materials // *Fluid Phase Equilibria*. 2009. V. 286. P. 113–119.
32. *Strausz O.P., Peng P., Murgich J.* About the colloidal nature of asphaltenes and the MW of covalent monomeric units // *Energy Fuels* 2002. V. 16. P. 809–822.
 33. *Angle C.W., Long Y., Hamza H., Lue L.* Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 492–506.
 34. *Rana M.S., Samano V., Ancheyta J., Diaz J.* A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1216–1231.
 35. *Alkafeef S.F., Algharaib M.K., Alajmi A.F.* Hydrodynamic thickness of petroleum oil adsorbed layers in the pores of reservoir rocks // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 298. P. 13–19.
 36. *Dean K.R., L.McAtee J.* Asphaltene adsorption on clay // *Applied Clay Science*. 1986. V. 1. P. 313–319.
 37. *Mohammadi M., Akbari M., Fakhroueian Z., Bahramian A., Azin R., Arya S.* Inhibition of asphaltene precipitation by TiO₂, SiO₂, and ZrO₂ nanofluids // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 3150–3156.
 38. *Franco C.A., Cortés F.B., Nassar N.N.* Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 425. P. 168–177.
 39. *Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P.* Effect of surface acidity and basicity of aluminas on asphaltene adsorption and oxidation // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 360. P. 233–238.
 40. *Nassar N.N., Montoya T., Franco C.A., Cortés F.B., Pereira-Almao P.* A new model for describing the adsorption of asphaltenes on porous media at a high pressure and temperature under flow conditions // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 4210–4221.
 41. *Franco C.A., Nassar N.N., Montoya T., Ruiz M.A., Cortés F.B.* Influence of asphaltene aggregation on the adsorption and catalytic behavior of nanoparticles // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 1610–1621.