

МАГНИТО-СОРБЦИОННАЯ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ**П.Г. Мингалев, П.А. Гришаев, Г.В. Эрлих, Г.В. Лисичкин**

Павел Германович Мингалев (ORCID 0000-0002-8050-2216)*, Георгий Васильевич Лисичкин (ORCID 0000-0001-5482-0010)

Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Воробьевы горы, 1, стр. 3, ГСП-1, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: uuk2@mail.ru*

Павел Алексеевич Гришаев (ORCID 0000-0002-0071-7744)

Научно-Технологический Центр Уникального Приборостроения РАН, ул. Бутлерова, 15, Москва, Российская Федерация, 117342

В статье использован магнито-сорбционный способ извлечения асфальтенов из нефтяных фракций с помощью наноразмерного магнетита. На модельных системах, приготовленных путем растворения асфальтенов, выделенных из сверхвязкой нефти Ашальчинского месторождения (Татарстан), оценивались факторы, влияющие на сорбционное выделение асфальтенов из толуола. Обнаружено, что наибольшее влияние на сорбцию асфальтенов из толуольных растворов оказывает наличие полярных соединений. Для оценки влияния кислот и полярных соединений использовали бензойную кислоту или изопропиловый спирт. Для исследования влияния вязкости раствора на адсорбцию асфальтенов готовили модельные растворы полистирола в толуоле с различной вязкостью, добавляя различные количества полимера. В качестве сорбента был использован порошок магнетита, а также суспензии магнетита, модифицированного олеиновой кислотой в толуоле и n-пентане. Показана эффективность использования суспензий магнетита по сравнению с его порошком для сорбции асфальтенов: для суспензии в толуоле сорбция возрастает по сравнению с таковой для порошка магнетита в пять раз, а для суспензии в n-пентане – в четырнадцать раз (в пересчете на единицу массы магнетита). Исследовано влияние магнитного поля (0,5 Тл) на процесс сорбции. Выявлено, что применение такого магнитного поля приводит к увеличению сорбции асфальтенов из легкого нефтяного сырья: так, для суспензии в n-пентане сорбция возрастает с 220 ± 25 до 313 ± 38 г/г адсорбента. Увеличение сорбции в образцах, прошедших магнитную установку, объясняется большей доступностью асфальтенов из-за разрушения части их кластеров.

Ключевые слова: сорбция асфальтенов, магнито-сорбционная очистка, суспензии магнетита

MAGNETIC SORPTION DEASPHALTING OF OIL FRACTIONS**P.G. Mingalev, P.A. Grishaev, G.V. Ehrlich, G.V. Lisichkin**

Pavel G. Mingalev (ORCID 0000-0002-8050-2216)*, Georgy V. Lisichkin (ORCID 0000-0001-5482-0010)

Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Vorobyovy Gory, 1, p. 3, GSP-1, Moscow, 11991, Russia

E-mail: uuk2@mail.ru*

Pavel A. Grishaev (ORCID 0000-0002-0071-7744)

Scientific and Technological Center of Unique Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, 15, Butlerova str., Moscow, 117342, Russia

The article uses a magneto-sorption method for extracting asphaltenes from petroleum fractions using nanosized magnetite. Factors affecting the sorption separation of asphaltenes from toluene were evaluated using model systems prepared by dissolving asphaltenes isolated from superviscous oil from the Ashalchinskoye field (Tatarstan). It was found that the presence of polar compounds has the greatest effect on the sorption of asphaltenes from toluene solutions. Benzoic acid or isopropyl alcohol was used to evaluate the effect of acids and polar compounds. To study the effect of solution viscosity on asphaltene adsorption, model solutions of polystyrene in toluene with different viscosities were prepared by adding different amounts of polymer. Two types of sorbents were investigated: magnetite powder and suspensions of magnetite, modified with oleic acid, in toluene and n-pentane. The efficiency of using magnetite suspensions in comparison with its powder for sorption of asphaltenes is shown: for a suspension in toluene sorption increases 5 times, and in n-pentane, sorption increases 14 times. The influence of a magnetic field (0.5 T) on the increase in the sorption of asphaltenes from light oil feedstock was revealed: for a suspension in n-pentane, sorption increases from 220 ± 25 to 313 ± 38 g/g of adsorbent). The increase in sorption in the samples that passed through the magnetic installation is explained by the greater availability of asphaltenes due to the destruction of some of their clusters.

Key words: asphaltene sorption, magnetosorption purification, magnetite suspensions

Для цитирования:

Мингалеv П.Г., Гришаев П.А., Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В. Магнито-сорбционная деасфальтизация нефтяных фракций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 76–82. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.6700.

For citation:

Mingalev P.G., Grishaev P.A., Ehrlich G.V., Lisichkin G.V. Magnetic sorption deasphalting of oil fractions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 76–82. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.6700.

Асфальтены, будучи компонентами нефти, усложняют процесс переработки тяжелых нефтяных фракций. Структура асфальтенов содержит множество фрагментов, содержащих ароматические и нафтеновые кольца, двойные связи, и гетероатомы: кислород, азот, серу, ванадий, железо, никель. Кроме того, асфальтены являются поверхностно-активными веществами, приводящими к образованию нежелательных трудноразделимых эмульсий вода-нефть [1, 2]. Асфальтены создают проблемы при работе с «сырыми» нефтями: забивают скважины, разрушают резервуары для транспортировки нефти, засоряют нефтяные коммуникации, а также, вследствие содержания в них значительного количества ванадия и никеля, являются каталитическими ядами для процессов нефтепереработки.

В одном из наиболее многотоннажных процессов нефтепереработки – гидрокрекинге – наряду с расщеплением тяжелых молекул происходит также частичная деасфальтизация. В качестве альтернативного подхода возможно применение сольвентной деасфальтизации (в т.ч. и в сверхкритических условиях) [3-5]. Для целей деасфальтизации нефти представляет интерес адсорбция асфальтенов на твердых поверхностях [6]. В работах [7-9] описана равновесная адсорбция асфальтенов на Al_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO , SiO_2 . При этом сами оксиды катализируют процесс облагораживания сырья [10, 11].

Показано, что наиболее эффективными сорбентами по сравнению с мезопористыми материалами являются наночастицы [12]. Имеется обзор по сорбционной деасфальтизации [13].

Магнитное поле также может влиять на свойства нефти, разрушая агрегаты асфальтенов (см., например, [14]). Поэтому весьма интересным представляется комбинация методов магнитного и сорбционного воздействия. Однако по такой комбинации литература практически отсутствует. Имеется работа [15], в которой использовали комбинацию электрического и магнитного полей при сорбционной деасфальтизации, однако основным фактором, влияющим на систему, было электрическое поле. Магнитное поле, использованное авторами, было весьма слабым (4 мТл), и существенного влияния на процесс деасфальтизации не оказывало (хотя давало небольшое улучшение характеристик получаемого продукта). В статье [16] магнитное поле успешно использовали для отделения частиц магнитного сорбента при очистке остатков биомассы, поэтому можно сказать, что такой метод обладает также и этим преимуществом. Целью данной работы было изучение адсорбции асфальтенов из модельных смесей и реальных объектов на магнитных частицах с диспергированием и удалением частиц с помощью магнитного поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Образцы асфальтенов были выделены из нефти Ашальчинского месторождения по стандарту ASTM D6560-17. В работе использовали западносибирскую малосернистую (0,57%) легкую нефть марки «Siberian Light» вязкостью 16,8 сПз.

Оптическую плотность растворов измеряли на двухлучевом спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония) со стеклянными кюветами ($l = 1$ см). Отделение оседающей неустойчивой фазы из коллоидных растворов осуществляли на медицинской лабораторной центрифуге «ARMED 80-2s». Для измерения вязкости использовали лабораторный вискозиметр «BROOKFIELD DV2». Оценку группового состава нефти производили на хроматографе ГХ-1000 с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель - гелий, расход 5 мл/мин, колонка фирмы Supelco длиной 5 м, диаметром 0,53 мм с фазой «Petrocol 2887» при толщине пленки 5 мкм). Использовали программируемый температурный режим от 35 до 350° при скорости нагрева 2° в мин. Работу вели при 300° испарителя, 200° термостата и 260° детектора.

Синтез порошка Fe_3O_4 . Смесь порошков 46,7 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и 24,0 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяли в 460 мл дистиллированной воды, нагревали при перемешивании до 60°. Затем при перемешивании добавляли 86 мл 25% NH_3 , разбавленного 174 мл дистиллированной воды, со скоростью 63 кап./мин. После окончания прикапывания раствор охлаждали до комнатной температуры при перемешивании. Осадок промывали дистиллированной водой на фильтре до исчезновения реакции промывных вод на ионы Va^{2+} , затем ацетонитрилом и хлористым метилом, после чего сушили на воздухе. Порошок хранили в герметичной емкости, заполненной метаном.

Модифицирование дибензиламином. Порошок заливали слоем дибензиламина в соотношении 3 г к 10 мл и выдерживали 2 сут. Затем порошок промывали метанолом и сушили на воздухе. Химический анализ поверхности полученных образцов проводили на автоматическом CHNS-анализаторе Vario Micro cube Elementar (Германия).

Магнитометрические измерения. Кинетические исследования проводили на вибрационном магнитометре в режиме *in situ*. Исследуемый образец массой 20 мг помещали в измерительную ячейку вибрационного магнитометра, представляющую собой микрореактор объемом 0,3 см³. Образец неподвижно закрепляли между двумя мембранами из пористого кварца. Скорость потока газа (аргон) составляла 10 мл/мин. Нагрев производили

со скоростью 10 °С/мин до заданной температуры, при этом непрерывно с частотой 1 Гц регистрировали изменение намагниченности. После достижения заданной температуры образец охлаждали в токе аргона с той же скоростью и регистрировали зависимость намагниченности от температуры. Температуру Кюри находили как точку пересечения касательной к экстремуму на кривой намагниченность-температура с осью абсцисс.

Синтез суспензий. Смесь порошков 1,46 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и 1,25 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяли в 75 мл дистиллированной воды, 1,2 г NaOH растворяли в 60 мл дистиллированной воды. 0,945 мл олеиновой кислоты добавляли к 150 мл воды и интенсивно перемешивали 30 мин при 50 °С. Одновременно из двух капельных воронок прикапывали раствор солей железа и раствор NaOH к эмульсии олеиновой кислоты в течение 20 мин при перемешивании раствора. Полученный коллоидный раствор перемешивали при нагревании 60 мин, затем остужали до комнатной температуры. После этого удаляли водную фазу путем сушки в токе воздуха и помещали отделенные частицы в новый растворитель: пентан или толуол. Для диспергирования в новой фазе использовали перемешивание и ультразвуковую баню.

Адсорбционные эксперименты на модельных смесях. Образец выделенных асфальтенов при перемешивании растворяли в минимальном количестве толуола (500 мл толуола на 18,5 г), получая раствор с концентрацией $C_0 = 37$ г/л. Данный раствор использовали для приготовления рабочих растворов заданной концентрации. Адсорбцию определяли по разнице концентраций, отнесенной к массе добавленного адсорбента.

Для оценки влияния кислот и полярных соединений в нефти к образцам перед проведением адсорбции добавляли бензойную кислоту или изопропиловый спирт. К каждому раствору (5 мл) добавляли 0,15 мл изопропилового спирта или 0,5 мл раствора бензойной кислоты концентрацией 3,5 мг/мл.

Для исследования влияния вязкости раствора на процессы адсорбции готовили модельные растворы полистирола в толуоле с различной вязкостью путем добавления различных количеств полимера. Вязкость полученных растворов составляла от 3,05 до 13,05 сПз.

Эксперименты на реальных объектах. К образцам нефти объемом 15 мл добавляли до 3 г стандартного или модифицированного сорбента (по расчетам необходимым для извлечения 50% асфальтенов из порции нефти) или приливали 15 мл

суспензии наночастиц. Перед экспериментами измеряли вязкость исходной нефти. После этого сами образцы с введенными порциями сорбента подвергали воздействию ультразвука в ультразвуковой бане в течение 20 мин, по окончании которого образцы механически перемешивали в течение 10 мин. Затем образцы прокачивали со скоростью 5 мл/мин через магнитную установку, которая представляла собой проточную систему в окружении ряда мощных постоянных магнитов (индукцией 0,5 Тл). После сорбционных экспериментов и прохождения магнитной установки производили повторные замеры вязкости. Для определения величины сорбции пользовались фотометрическими измерениями по описанной выше методике.

Определение группового состава легких компонентов исходной нефти после магнитной обработки проводили с использованием паров исходной нефти, а затем прошедшей контакт с сорбентом и экспериментальную установку. Условия эксперимента описаны выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбционные эксперименты на модельных смесях. Сорбент (порошок) Fe_3O_4 имел величину удельной поверхности $70 \text{ м}^2/\text{г}$, определенной методом низкотемпературной адсорбции азота. Порошок имел черный цвет, хорошо притягивался к магниту, имел характерную температуру Кюри T_c $575 \text{ }^\circ\text{C}$ (изоструктурный маггемит имеет T_c $650 \text{ }^\circ\text{C}$). В качестве максимального значения наблюдаемой сорбции можно отметить $170 \text{ мг асфальтенов на } 1 \text{ г сорбента}$. Для сравнения, в работе [17] на изоструктурном маггемите наблюдали сорбцию до 101 мг/г . Для образца сорбента, модифицированного дибензиламином, по результатам элементного анализа была определена поверхностная концентрация дибензиламина в $1,7 \text{ молекул/нм}^2$. Величина удельной поверхности ($70 \text{ м}^2/\text{г}$) и температура Кюри ($575 \text{ }^\circ\text{C}$) остались прежними. Также порошок не изменил своего цвета (чёрный) и продолжал хорошо притягиваться к магниту. При этом блокировка части кислотных центров молекулами дибензиламина привела к небольшому снижению сорбции (максимальная наблюдаемая сорбция – $\approx 160 \text{ мг асфальтенов на } 1 \text{ г сорбента}$). Об аналогичном эффекте сообщается в работе [7]. По-видимому, наличие центров специфической сорбции на поверхности более важно для сорбции асфальтенов, чем ее гидрофобность. Для оценки влияния кислот, которые могут содержаться в нефти, на сорбцию асфальтенов были приготовлены растворы с содержанием от 0,5 до 5% бензойной кислоты в толуоле (возможное

содержание кислот в нефтях, как правило, находится в этих пределах [18]). При этом несколько снизилась максимальная наблюдаемая сорбция (до $\approx 150 \text{ мг асфальтенов на } 1 \text{ г сорбента}$). Можно предположить, что кислотная добавка выступает в роли «конкурента» для центров специфической сорбции.

Для оценки влияния содержания в нефти полярных соединений использовали добавки от 1 до 5% изопропанола в толуольные растворы, что, согласно [19], составляет до трети от максимального содержания полярных соединений в нефти. Максимальное зафиксированное значение сорбции достигает $\approx 90 \text{ мг асфальтенов на } 1 \text{ г сорбента}$. Данное снижение можно объяснить сильной конкуренцией за центры специфической сорбции изопропилового спирта и асфальтенов (которые также содержат полярные группы) на поверхности сорбента.

Для легких нефтей характерны вязкости от 10 до 20 сПз, а для тяжелых от 200 до 400 сПз [20]. В работе мы использовали легкие фракции нефти, поэтому в качестве модели создавали растворы с вязкостью от 3,05 до 13,05 сПз и изучали сорбцию асфальтенов из них. Здесь заметно снижение максимального значения сорбции до $\approx 150 \text{ мг асфальтенов на } 1 \text{ г адсорбента}$. Такое снижение можно объяснить затрудненностью диффузии части молекул к поверхности сорбента.

Таким образом, было обнаружено, что сорбция асфальтенов на порошке магнетита происходит, однако значения максимальной сорбции не слишком велики (десятки-сотни мг/г). Дополнительным недостатком использования порошков магнетита является необходимость их диспергирования в нефти, что, в случае ее высокой вязкости, не слишком просто. Поэтому большой интерес представляло исследование суспензий магнетита в качестве деасфальтизирующих агентов.

Суспензия в толуоле имела концентрацию $1,44 \text{ г/л}$. Оценка из диффузионно-седиментационного равновесия дает диаметр частиц $\approx 90 \text{ нм}$. В этом случае наблюдается значительный рост наблюдаемой сорбции в пересчете на массу сорбента (до $\approx 800 \text{ мг асфальтенов на } 1 \text{ г адсорбента}$). Однако в пересчете на единицу площади роста сорбции не наблюдается, она составляет около 60 мг/м^2 (если учесть, что плотность магнетита составляет $5,18 \text{ г/см}^3$, то такой размер в предположении, что частицы имеют близкую к шарообразной форму, соответствует удельной поверхности около $13 \text{ м}^2/\text{г}$). Рост сорбции в пересчете на единицу массы можно объяснить, опираясь на [20], малым количеством

сорбента (около 0,003 г на 30 мл), введенным в раствор, при более доступной поверхности (на порошке магнетита далеко не вся поверхность может быть доступна для молекул асфальтенов).

Суспензия сорбента в *n*-пентане имела меньшую концентрацию, чем в толуоле (0,3 г/л), а оценка диаметра частиц дает значение примерно в 20 нм. Величина удельной поверхности, определенная аналогичным образом, в этом случае составляет около 58 м²/г. В этом случае наблюдаемая сорбция достигает рекордного значения в ≈ 2500 мг асфальтенов на г сорбента. Однако адсорбция в пересчете на единицу поверхности даже немного меньше, чем в случае толуольной суспензии, следовательно, увеличение сорбции вызвано здесь увеличением доступной для асфальтенов поверхности.

Адсорбционные эксперименты на реальном объекте. Отделение частиц магнетита с сорбированными на них асфальтенами выполнялось путем магнитной сепарации. Были использованы сорбенты (порошки) и суспензии, охарактеризованные в модельных экспериментах. Для проверки того, не поглощают ли использованные сорбенты значительные количества легких компонентов нефти, были проведены хроматографические анализы исходной нефти, нефти после сорбции и после прохождения магнитной установки. Состав легких компонентов нефти от добавления сорбента и пропускания через магнитную установку практически не изменяется (ни качественно, ни количественно). Надо отметить, что величина сорбции асфальтенов из нефти существенно выше таковой, найденной для модельных растворов. Это, по всей видимости, связано со значительно более высоким содержанием асфальтенов в нефти.

Основные результаты эксперимента представлены в таблице.

Таблица

Результаты экспериментов с нефтью
Table. Results of experiments with oil

Образец	Сорбция, г/Г _{адсорбента}		Вязкость, сПз
	До магнитной уст.	После магнитной уст.	
Исходная нефть	-	-	16,83 ± 0,05
Нефть + порошок Fe ₃ O ₄	0,17 ± 0,03	0,29 ± 0,05	17,84 ± 0,05
Нефть + суспензия Fe ₃ O ₄ в толуоле	21 ± 5	43 ± 9	17,43 ± 0,05
Нефть + суспензия Fe ₃ O ₄ в <i>n</i> -пентане	220 ± 25	313 ± 38	17,02 ± 0,05

После прохождения магнитной установки вязкость нефти немного изменяется. Это объясняется в [21] разрушением кластеров асфальтенов в легких нефтях под воздействием сильного магнитного поля, что помогает более эффективно извлекать их из нефти. Также магнитное поле способствует более полному удалению частиц сорбента из нефтяного сырья. Сорбция частицами магнетита (таблица), как и в случае с модельными смесями, показала себя в несколько раз менее эффективной, чем использование суспензий. Самой эффективной остается суспензия в *n*-пентане (как и на модельных смесях) предположительно из-за более мелких частиц и природы самого растворителя. Здесь сорбция при использовании пентановой суспензии возрастает практически на порядок по сравнению с толуольной, что уже нельзя объяснить только увеличением доступной для сорбции поверхности. Такое увеличение можно, по-видимому, объяснить тем, что *n*-пентан является осадителем в методе сольвентной деасфальтизации [22] и плохо растворяет асфальтены. Поэтому добавка этого вещества в нефть может способствовать увеличению сорбции. Отметим также, что *n*-пентан лучше толуола в качестве растворителя для диспергирования частиц оксида железа, так как в этом случае образуются меньшие по размеру частицы. Согласно работе [23], добавки неполярных растворителей к толуолу существенно не влияют на сорбцию. При этом наблюдался эффект заметного (в полтора-два раза) увеличения сорбции в образцах, прошедших магнитную установку, что можно объяснить большей доступностью асфальтенов из-за разрушения части их кластеров.

ВЫВОДЫ

1. Получены оценки влияния различных факторов, присущих реальным нефтяным объектам (вязкость, наличие кислот, наличие полярных соединений), на сорбцию асфальтенов из толуольного раствора в модельных смесях на Fe₃O₄.

2. Показана эффективность суспензий на основе Fe₃O₄ для сорбции асфальтенов из толуола по сравнению с порошком Fe₃O₄. Установлено, что для реальных нефтяных объектов сохраняется увеличение сорбции при использовании суспензий Fe₃O₄ по сравнению с порошками магнетита, а также наблюдается увеличение сорбции асфальтенов при использовании сильного магнитного поля (до 313 г/Г_{адсорбента}) вследствие разрушения кластеров асфальтенов. Модифицирование поверхности магнетита дибензиламином приводит к уменьшению максимального значения сорбции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны заведующей лабораторией концентрирования ГЕОХИ РАН д.х.н. Т.А. Марютиной за предоставленные образцы асфальтенов и за возможность использования магнитной установки для обработки исследуемых образцов. Также авторы благодарят д.х.н. П.А. Чернавского (химический факультет МГУ) за помощь в проведении магнитометрических измерений.

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

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

The authors are grateful to the Head of the Concentration Laboratory of the Geochemical Institute of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Chemical Sciences. T.A. Maryutina for providing asphaltene samples and for the possibility of using a magnetic setup for processing the studied samples. The authors also thank Dr. P.A. Chernavsky (Department of Chemistry, Moscow State University) for help in carrying out magnetometric measurements.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **McLean J.D., Kilpatrick P.K.** Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 196. P. 23. DOI: 10.1006/jcis.1997.5177.
2. **Миллер В.К., Иванова Л.В., Мансур Г., Уэртас Будилова С.К., Кошелев В.Н., Примерова О.В.** Структурные особенности смол и асфальтенов нефтей месторождений Удмуртии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 113-118. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6370.
3. **Al-Sabawi M., Seth D., de Bruijn T.** Effect of modifiers in n-pentane on the supercritical extraction of Athabasca bitumen. *Fuel Proc. Technol.* 2011. V. 92. P. 1929. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.05.010.
4. **Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А.** Влияние оксида железа на эффективность сольвентной деасфальтизации нефтяного остатка субкритическим пентаном. *Сверхкрит. флюиды: теор. и практ.* 2019. Т. 14. № 3. С. 56. DOI: 10.34984/SCFTP.2019.14.3.006.
5. **Baek H., Kim C.H., Kim S.H., Kim Y., Hong S.S.** A Study on the Extraction of Heavy Hydrocarbon Oil from Atmospheric Residues Using Solvent of Supercritical n-Pentane. *Energy Eng. J.* 1993. V. 2. N 1. P. 68.
6. **Lopez-Linares F., Carbognani L., Sosa-Stull C., Pereira-Almao P., Spencer R.J.** Adsorption of Virgin and Visbroken Residue Asphaltenes over Solid Surfaces. *Energy Fuels.* 2009. V. 23. N 4. P. 1901. DOI: 10.1021/ef8009102.
7. **Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P.** Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 360. P. 233. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.04.056.
8. **Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P., Lopez-Linares F., Carbognani L.** Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes. *Fuel.* 2012. V. 95. P. 257-262. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.09.022.
9. **Franco C., Pacino E., Bunjumea P., Ruiz M.A., Cortes F.B.** Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina. *Fuel.* 2013. V. 105. P. 408-414. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.06.022.
10. **Hashemi R., Nassar N.N., Almao P.P.** Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges. *Appl. Energy.* 2014. V. 133. P. 374. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.07.069.
1. **McLean J.D., Kilpatrick P.K.** Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 196. P. 23. DOI: 10.1006/jcis.1997.5177.
2. **Miller V.K., Ivanova L.V., Mansur G., Uertas Budilova S.K., Koshelev V.N., Primerova O.V.** The structural features of resins and asphaltenes of Udmurtia oilfields. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 10. P. 113-118. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6370.
3. **Al-Sabawi M., Seth D., de Bruijn T.** Effect of modifiers in n-pentane on the supercritical extraction of Athabasca bitumen. *Fuel Proc. Technol.* 2011. V. 92. P. 1929. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.05.010.
4. **Magomedov R.N., Pripakhailo A.V., Maryutina T.A.** Effect of Iron Oxide on the Efficiency of Solvent Deasphalting of Oil Residue by Subcritical Pentane. *Sverkhkrit. Flyuidy: Teor. Prakt.* 2019. V. 14. N 3. P. 56 (in Russian). DOI: 10.1134/S1990793120070131.
5. **Baek H., Kim C.H., Kim S.H., Kim Y., Hong S.S.** A Study on the Extraction of Heavy Hydrocarbon Oil from Atmospheric Residues Using Solvent of Supercritical n-Pentane. *Energy Eng. J.* 1993. V. 2. N 1. P. 68.
6. **Lopez-Linares F., Carbognani L., Sosa-Stull C., Pereira-Almao P., Spencer R.J.** Adsorption of Virgin and Visbroken Residue Asphaltenes over Solid Surfaces. *Energy Fuels.* 2009. V. 23. N 4. P. 1901. DOI: 10.1021/ef8009102.
7. **Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P.** Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 360. P. 233. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.04.056.
8. **Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P., Lopez-Linares F., Carbognani L.** Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes. *Fuel.* 2012. V. 95. P. 257-262. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.09.022.
9. **Franco C., Pacino E., Bunjumea P., Ruiz M.A., Cortes F.B.** Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina. *Fuel.* 2013. V. 105. P. 408-414. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.06.022.
10. **Hashemi R., Nassar N.N., Almao P.P.** Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges. *Appl. Energy.* 2014. V. 133. P. 374. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.07.069.

11. **Zhang S., Liu D., Deng W., Que G.** A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology. *Energy Fuels*. 2007. V. 21. N 6. P. 3057. DOI: 10.1021/ef700253f.
12. **Adams J.J.** Asphaltene Adsorption, a Literature Review. *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 2831. DOI: 10.1021/ef500282p.
13. **Kharisov B.I., Gonzales M.O., Quezada T.S., Gomez de la Fuente I., Longoria F.** Materials and nanomaterials for the removal of heavy oil components. *J. Petrol. Sci. Eng.* 2017. V. 156. P. 971. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.06.065.
14. **Такаева М.А., Мусаева М.А., Ахмадова Х.Х., Пивоварова Н.А., Сыркин А.М.** Интенсификация процессов подготовки и переработки грозненских нефтей и тяжёлого углеводородного сырья под действием магнитного поля. *Электрон. науч. журн. Нефтегаз. дело*. 2011. № 3. С. 223.
15. **Roa M., Cruz-Duarte J.M., Correa R.** Study of an asphaltene electrodeposition strategy for Colombian extra-heavy crude oils boosted by the simultaneous effects of an external magnetic field and ferromagnetic composites. *Fuel*. 2021. V. 287. P. 119440. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119440.
16. **El-Gendi N.S., Nassar H.N.** Biosynthesized magnetite nanoparticles as an environmental opulence and sustainable wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 2021. V. 774. P. 145610. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145610.
17. **Shayan N.N., Mirzayi B.** Adsorption and Removal of Asphaltene using Synthesized Maghemite and Hematite Nanoparticles. *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 1397 – 1406. DOI: 10.1021/ef502494d.
18. **Brown L.D., Ulrich A.C.** Oil sands naphthenic acids: A review of properties, measurement, and treatment. *Chemosphere*. 2015. V. 127. P. 276–290. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.02.003.
19. **Liu Y., Kujawinski E.B.** Chemical Composition and Potential Environmental Impacts of Water-Soluble Polar Crude Oil Components Inferred from ESI FT-ICR MS. *Plos one*. 2015. V. 10. P. 136 - 138. DOI: 10.1371/journal.pone0136376.
20. **Santos I.C., Oliveira P.F., Mansur C.R.E.** Factors and affect crude oil viscosity and techniques to reduce it: a review. *Brazil. J. Petrol. Gas*. 2017. V. 11. P. 115-130. DOI: 10.5419/BJPG2017-0010.
21. **Khalafa M.H., Mansoorib G.A., Yongc C.W.** Magnetic treatment of petroleum and its relation with asphaltene aggregation onset (an atomistic investigation). *J. Petrol. Sci. Eng.* 2019. V. 176. P. 926 – 933. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.01.059.
22. **Fan. T., Wang. J., Buckley J.** Evaluating crude oil by SARA Analysis. *Soc. Petrol. Eng.* 2002. V. 10. P. 178. DOI: 10.2118/75228-MC.
23. **Girard H.-L., Bourrienne P., Chen D., Jaishankar A., Vreeland J.L., Cohen R.E., McKinley G.H.** Asphaltenes Adsorption on Functionalized Solids. *Langmuir*. 2020. V. 36. P. 3894 – 3902. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00029.
11. **Zhang S., Liu D., Deng W., Que G.** A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology. *Energy Fuels*. 2007. V. 21. N 6. P. 3057. DOI: 10.1021/ef700253f.
12. **Adams J.J.** Asphaltene Adsorption, a Literature Review. *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 2831. DOI: 10.1021/ef500282p.
13. **Kharisov B.I., Gonzales M.O., Quezada T.S., Gomez de la Fuente I., Longoria F.** Materials and nanomaterials for the removal of heavy oil components. *J. Petrol. Sci. Eng.* 2017. V. 156. P. 971. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.06.065.
14. **Takaeva M.A., Musaeva M.A., Akhmadova Kh.Kh., Pivovarova N.A., Syrkin A.M.** Intensification of the processes of preparation and processing of Grozny oils and heavy hydrocarbon raw materials under the influence of a magnetic field. *Elektron. Nauch. Zhurn. Neftgaz. Delo*. 2011. N 3. P. 223 (in Russian).
15. **Roa M., Cruz-Duarte J.M., Correa R.** Study of an asphaltene electrodeposition strategy for Colombian extra-heavy crude oils boosted by the simultaneous effects of an external magnetic field and ferromagnetic composites. *Fuel*. 2021. V. 287. P. 119440. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119440.
16. **El-Gendi N.S., Nassar H.N.** Biosynthesized magnetite nanoparticles as an environmental opulence and sustainable wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 2021. V. 774. P. 145610. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145610.
17. **Shayan N.N., Mirzayi B.** Adsorption and Removal of Asphaltene using Synthesized Maghemite and Hematite Nanoparticles. *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 1397 – 1406. DOI: 10.1021/ef502494d.
18. **Brown L.D., Ulrich A.C.** Oil sands naphthenic acids: A review of properties, measurement, and treatment. *Chemosphere*. 2015. V. 127. P. 276–290. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.02.003.
19. **Liu Y., Kujawinski E.B.** Chemical Composition and Potential Environmental Impacts of Water-Soluble Polar Crude Oil Components Inferred from ESI FT-ICR MS. *Plos one*. 2015. V. 10. P. 136 - 138. DOI: 10.1371/journal.pone0136376.
20. **Santos I.C., Oliveira P.F., Mansur C.R.E.** Factors and affect crude oil viscosity and techniques to reduce it: a review. *Brazil. J. Petrol. Gas*. 2017. V. 11. P. 115-130. DOI: 10.5419/BJPG2017-0010.
21. **Khalafa M.H., Mansoorib G.A., Yongc C.W.** Magnetic treatment of petroleum and its relation with asphaltene aggregation onset (an atomistic investigation). *J. Petrol. Sci. Eng.* 2019. V. 176. P. 926 – 933. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.01.059.
22. **Fan. T., Wang. J., Buckley J.** Evaluating crude oil by SARA Analysis. *Soc. Petrol. Eng.* 2002. V. 10. P. 178. DOI: 10.2118/75228-MC.
23. **Girard H.-L., Bourrienne P., Chen D., Jaishankar A., Vreeland J.L., Cohen R.E., McKinley G.H.** Asphaltenes Adsorption on Functionalized Solids. *Langmuir*. 2020. V. 36. P. 3894 – 3902. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00029.

Поступила в редакцию 05.07.2022

Принята к опубликованию 12.09.2022

Received 05.07.2022

Accepted 12.09.2022