

УДК 661.579, 665.7.033.28, 547-31/-39

ПОЛУЧЕНИЕ АНИОНИТОВ НА ОСНОВЕ АСФАЛЬТЕНОВ И ИХ АДсорбЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДЛЯ ОЧИСТКИ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ ВОД

© 2021 г. О. А. Нагорнова^{1,*}, Л. Е. Фосс¹, К. В. Шабалин¹, Л. И. Мусин¹,
Д. Н. Борисов¹, М. Р. Якубов²

¹ ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, 420111 Россия

² Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
г. Казань, 420088 Россия

* E-mail: z-olya@mail.ru

Поступила в редакцию 09.11.2020 г.

После доработки 29.12.2020 г.

Принята к публикации 20.01.2021 г.

Получены новые аниониты на основе асфальтенов реакцией нитрования азотной кислотой, с последующим восстановлением нитроасфальтенов сульфидом натрия. Аминоасфальтены исследованы в качестве анионитов для очистки фенолсодержащих вод. Установлено, что максимальная сорбционная емкость в 2.3 раза превышает значение промышленного образца АВ-17-8 ОН- формы.

Ключевые слова: асфальтены, нитрование, восстановление, сорбенты, фенол, сточные воды

DOI: 10.1134/S2782385721010107

Асфальтены — уникальные природные компоненты нефти, обладающие прикладным потенциалом, что, является причиной высокого интереса к ним со стороны исследователей. За последние годы области возможного применения асфальтенов существенно расширились: созданы различные электропроводящие, полимерные материалы, получены различные графен- и фуллерен-подобные структуры [1–10]. Также на основе асфальтенов синтезированы и исследованы ионообменные материалы — сульфокатиониты, проявляющие высокую эффективность в качестве кислотных катализаторов и сорбентов металлов (магний, кальций, железо, медь и др.) [11–13]. Однако направление использования модифицированных асфальтенов для очистки сточных вод от редкоземельных металлов, фенолов и его производных не проработано. В промышленности для этих целей применяют пористый модифицированный и немодифицированный уголь, алюмосиликаты, силикагель, цеолиты, различные органические материалы и т. д. [14, 15]. В то же время, асфальтены, учитывая их структуру, являются перспективным сырьем для получения анионитов.

Синтез анионитов на основе асфальтенов, содержащих аминогруппы, в литературе практически

не описан. Попытки получения аминоасфальтенов проведены саудовскими учеными [16]. Методом ИК-спектроскопии показано, что по реакции Зендмейра образование аминоасфальтенов происходит в незначительной степени. В работах [17–19] аминированные асфальтены получают алкилированием хлорметилированных асфальтенов различными аминами. Однако введение хлорметильных групп в ароматическую структуру асфальтенов по реакции Блана несущественно, ввиду не только стерических факторов, но и загруженности периферии алкильными радикалами [20]. Аниониты на основе асфальтенов могут быть получены различными методами: алкилированием галогенсодержащих соединений первичными или вторичными аминами; восстановлением амидов кислот, нитрильной группы; реакцией Шмидта; взаимодействием спиртов с аммиаком и др. [21]. Но наиболее простым и удобным способом является нитрование асфальтенов концентрированной азотной кислотой с последующим восстановлением нитрогруппы.

Настоящая работа посвящена синтезу анионитов на основе асфальтенов, содержащих аминогруппы, и исследованию их адсорбционной способности в очистке вод от фенола.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись асфальтены гудрона АО «ТАНЕКО» (Asp), фракция 0.2–0.3 мм, выделенные по методике ASTM D4124-09. В качестве нитрующего реагента использовали азотную кислоту ($d = 1.4 \text{ г/см}^3$), а для восстановления образованных нитрогрупп — серу со степенью чистоты 99.9% и 9-ти водный сульфид натрия. Все реактивы приобретены в Sigma Aldrich и использовались без предварительной очистки.

Нитрование проводили по следующей методике: в трехгорлую колбу с магнитной мешалкой и обратным холодильником загружали 50 мл азотной кислоты и присыпали 1 г асфальтенов. Реакционную массу нагревали до температуры 60°C и выдерживали в течение 4 ч. Полученные нитрованные асфальтены (NA) промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и высушивали при комнатной температуре в течение 72 ч. Выделено 1.17 г.

Восстановление NA проводили по следующей методике: в трехгорлую колбу с магнитной мешалкой и обратным холодильником при перемешивании добавляли 1.3 г элементной серы в раствор 9.75 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 10 мл дистиллированной воды. Далее смесь нагревали на водяной бане до температуры 70–75°C и добавляли 1 г нитроасфальтенов. Реакционную массу выдерживали в течение различного времени (0.5; 1; 2; 4; 6; 8 ч), затем охлаждали до комнатной температуры. Твердый продукт — аминокасфальтены (AA-0.5; AA-2; AA-4; AA-6; AA-8) выделяли фильтрованием с использованием воронки Бюхнера и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции на лакмус. Высушивали при комнатной температуре в течение 72 ч. В зависимости от времени реакции восстановления аминокасфальтенов выделено от 0.86 до 0.92 г.

Определение полной статической обменной емкости (COE) анионитов проводили согласно ASTM D 2187-94.

Анализ элементного состава образцов выполняли на высокотемпературном CHNS-O анализаторе EuroEA 3028-NT-OM (Eurovector S.p.A., Италия). Рассчитаны значения карбонизованности структуры асфальтенов, а также доли серы, кислорода и азота по отношению к углероду. При расчете доли кислорода содержание металлов не учитывали.

Съемку ИК-спектров анионитов проводили на спектрофотометре Vector-22 (Bruker, Германия) в диапазоне от 4000–400 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} .

Для определения молекулярной массы асфальтенов (Asp) и полученных продуктов использовали метод матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) (Bruker, Германия). Спектры

были получены при ускоряющем напряжении 25 кВ и задержке ускорения 30 нс. Данные обрабатывали с использованием программного обеспечения Flex Analysis 3.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия). В качестве матрицы использовали 1,8,9-тригидроксипирантен. Среднечисловая (M_n) и средневесовая (M_w) молекулярная масса, индекс полидисперсности (PDI) для Asp, NA и аминокасфальтенов рассчитаны [22] по формулам:

$$M_n = \frac{\sum I_i M_i}{\sum I_i}, \quad M_w = \frac{\sum I_i M_i^2}{\sum I_i M_i}, \quad PDI = \frac{M_w}{M_n},$$

где I_i — относительная интегральная площадь, а M_i — расчетная молекулярная масса i -го пика в спектре МАЛДИ.

Исследование адсорбционных свойств проводили в растворе фенола с концентрацией 12 мг/дм^3 при температуре 24°C в статических условиях, максимальное время сорбции составляло 96 ч. Концентрация фенола в водных растворах определялась флуориметрическим методом на флуориметре марки «Флюорат 02-3М» (Люмэкс, Россия) по стандартной методике [23].

Результаты и их обсуждение

Нитрование асфальтенов. Для введения в полиароматическую структуру асфальтенов нитрогрупп используют концентрированную азотную кислоту [24–26]. Нитрование асфальтенов может протекать по механизмам свободнорадикального (в алкановых цепях) и электрофильного ароматического замещения. В ИК-спектрах (рис. 1) наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1342 и 1535 см^{-1} , относящиеся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям группы $\text{C}—\text{NO}_2$, присоединенных к алифатическим и ароматическим фрагментам молекул асфальтенов. Следует отметить, что при реакции с азотной кислотой протекают два параллельных процесса — окисление и нитрование [27], следовательно, кроме нитрогрупп в асфальтенах могут образовываться и ряд других функциональных групп: полоса поглощения 1277 см^{-1} соответствует колебаниям нитрозогруппы, 1654 см^{-1} — нитратной группе, а 1712 см^{-1} — карбонильной группе [28].

Восстановление нитрованных асфальтенов. В качестве восстановителя нитропроизводных соединений в органической химии используют олово, цинк, железо (в присутствии HCl) и их хлориды [29]; дитионит, гидрокарбонат и сульфид натрия [30–32]. Восстановление нитроалкановых цепей протекает весьма легко и практически всегда приводит к аминам [33]. Нитропроизводные в арома-

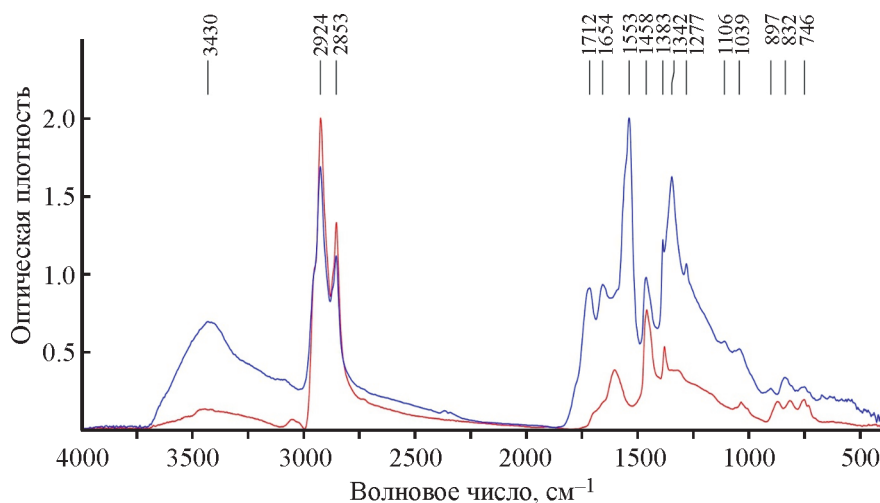


Рис. 1. ИК-спектры исходных (нижняя кривая) и нитрованных (верхняя кривая) асфальтенов.

титическом ряду также способны к восстановлению, однако в зависимости от условий реакции возможно образование побочных продуктов. Так, высокая щелочность среды приводит к образованию азокси- и азосоединений. Чтобы избежать этого в качестве восстановителя используется сульфид натрия совместно с элементарной серой [32]. Именно эта реакция и использована для восстановления нитрогрупп в асфальтенах. Литература по восстановлению нитрогрупп в асфальтенах в открытом доступе отсутствует.

Восстановление нитроасфальтенов проводили с различным временем выдержки 0.5; 1; 2; 4; 6; 8 ч. Полосы поглощения аминогрупп восстановленных нитроасфальтенов находятся в одинаковых частотных диапазонах и незначительно отличаются интенсивностью. О прохождении реакции восстановления нитрогруппы свидетельствуют наиболее интенсивная полоса в области 1583 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям связи N—H в аминах, и полоса меньшей интенсивности в области

1034 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям C—N-связи в алифатических аминах (рис. 2). Также в спектре имеются полосы поглощения, относящиеся к деформационным колебаниям $\text{—CH}_2\text{—}$ (1455 см^{-1})- и —CH_3 -групп (1375 см^{-1}).

Для относительной оценки процессов, протекающих при нитровании, и восстановлении образованных нитрогрупп в асфальтенах, методом МАЛДИ определены среднечисловая (M_n) и средневесовая (M_w) молекулярные массы, а также индекс полидисперсности (PDI) (табл. 1; рис. 3).

При сравнении среднечисловых и средневесовых молекулярных масс необходимо отметить, что для исходных асфальтенов наблюдается максимальное значение равное 1800 и 2570 Да соответственно, а для продуктов реакции значения во всех случаях уменьшается (табл. 1), что свидетельствует о протекании различных процессов ион-радикального типа как при нитровании, так и последующем восстанов-

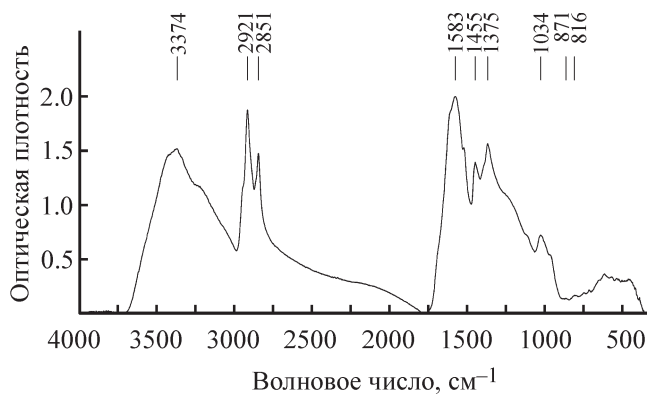


Рис. 2. ИК-спектр аминокасфальтенов (AA-2).

Таблица 1. Характеристические данные для исходных асфальтенов и продуктов реакции

Асфальтены	Молекулярная масса, Да		PDI
	M_n	M_w	
Asp	1800	2570	1.43
NA	1288	1813	1.40
AA-0.5	1135	1698	1.32
AA-1	1128	1587	1.41
AA-2	988	1320	1.34
AA-4	923	1264	1.37
AA-6	846	1138	1.35
AA-8	812	1118	1.38

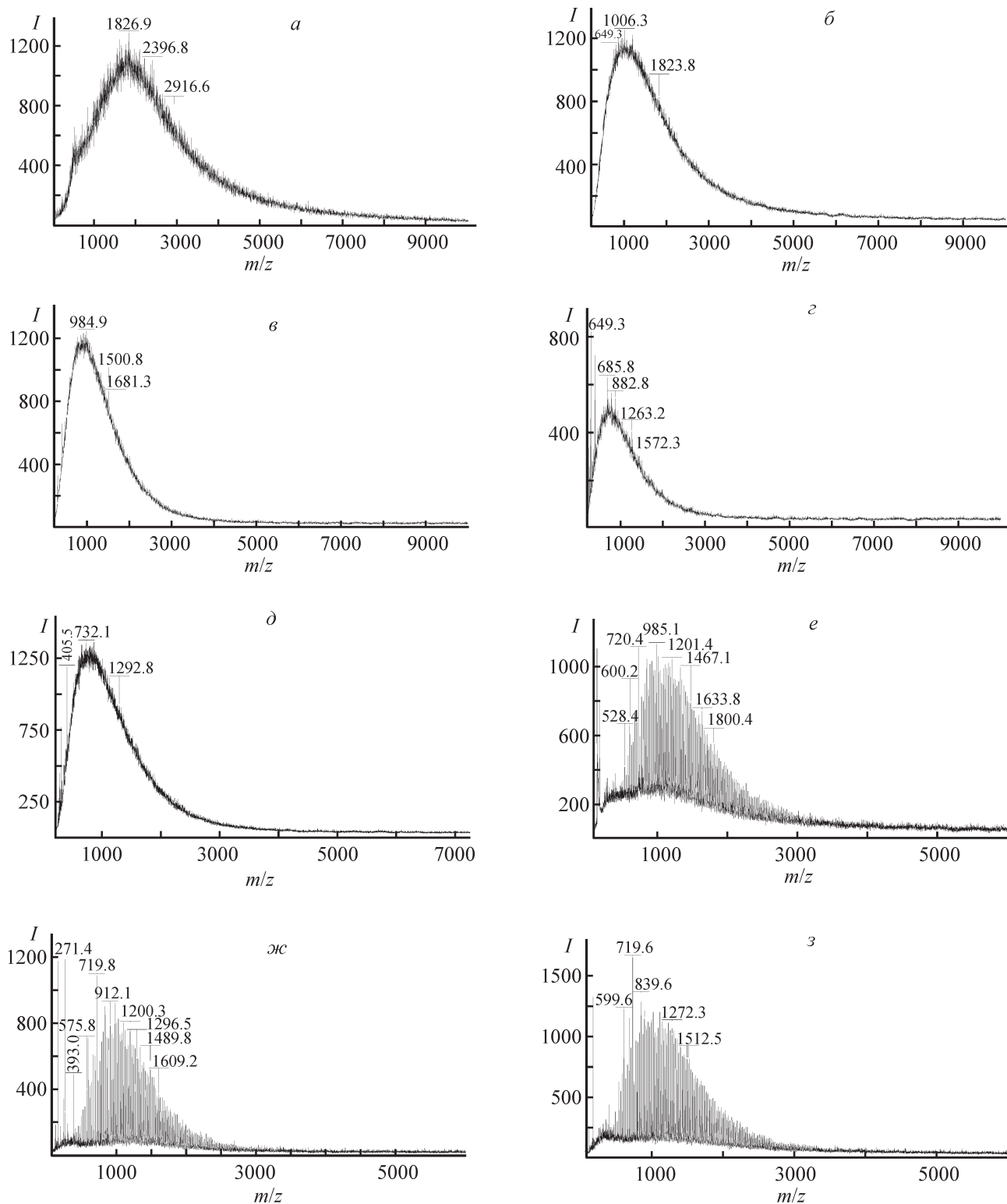


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение асфальтенов: *a* — Asp, *б* — NA, *в* — AA-0.5, *г* — AA-1, *д* — AA-2, *е* — AA-4, *ж* — AA-6, *з* — AA-8 по данным масс-спектропии МАЛДИ.

лении нитрогрупп в асфальтенах. Как следствие, происходит снижение индекса полидисперсности (PDI) для нитрованных и восстановленных асфальтенов (табл. 1).

На основе данных элементного анализа рассчитаны значения C/H, а также долей серы S/C, кислорода O/C и азота N/C по отношению к углероду (рис. 4).

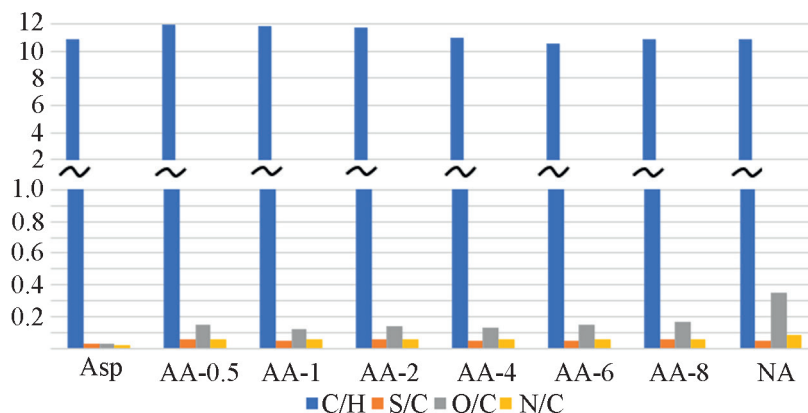


Рис. 4. Значение C/H, а также доли элементов серы, кислорода и азота по отношению к углероду по данным элементного состава для Asp и продуктов реакций.

При нитровании асфальтенов происходит увеличение массовой доли кислорода по отношению к углероду в 11.7 раз, что свидетельствует о процессах нитрования и окисления асфальтеновых молекул. Соотношение N/C при этом возрастает, а C/H и S/C значительно не изменяются. При восстановлении нитрогрупп в нитроасфальтенах — доля кислорода уменьшается в 2.1–2.9 раз, что свидетельствует о частичном восстановлении оксопроизводных, при этом карбонизованность и отношение долей серы и азота к углероду существенно не меняется (рис. 4).

Важнейшим свойством ионитов является их поглощательная способность, которая характеризуется полной статической обменной емкостью. Благодаря кинетическому контролю химических реакций установлено, что максимальный параметр COE достигается при получасовом проведении синтеза и равен 2.42 мг·экв/г. Дальнейшее увеличение времени реакций приводит к уменьшению значения COE (рис. 5).

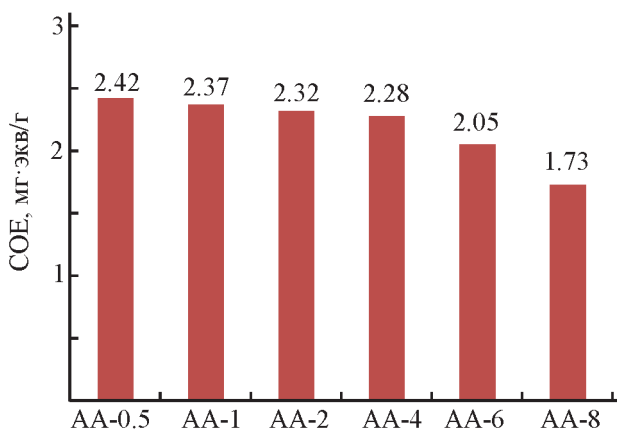


Рис. 5. Статическая обменная емкость аминокасфальтенов.

Образцы AA-0.5, AA-1 и AA-2 исследованы в качестве сорбентов фенола из водного раствора. Для сравнения их адсорбционных свойств использованы промышленный анионит АВ-17-8 ОН⁻-формы и Asp. На основе полученных экспериментальных данных, рассчитана сорбционная емкость исследуемых анионитов и исходных асфальтенов (А) [34]:

$$A = (C_0 - C_{\text{конт}}) \cdot V/m,$$

где A — сорбционная емкость по фенолу (ммоль/г), C_0 — начальная концентрация фенола (ммоль/дм³), $C_{\text{конт}}$ — концентрация фенола после сорбции (ммоль/дм³), V — объем раствора (дм³), m — масса сорбционного материала (г).

Анализ данных по сорбционной способности анионитов и исходных асфальтенов показывает, что образцы AA-0.5, AA-1 и AA-2 проявляют значительно более высокую эффективность в извлечении фенола, чем промышленный анионит АВ-17-8 ОН⁻-формы (рис. 6).

Механизм взаимодействия аминокасфальтенов с фенолом вероятно связан с физической адсорбцией молекул фенола за счет дисперсии π -электронов между фенольным кольцом и базисной плоскостью анионитов, обладающей более высокой электронной плотностью [35]. Для анионитов AA-0.5, AA-1 и AA-2 сорбционная емкость после 1 ч адсорбции находится в интервале 7–9.5 ммоль/г, для исходных асфальтенов — составляет 1 ммоль/г, для АВ-17-8 ОН⁻-формы — 3 ммоль/г. Наибольшая сорбционная емкость, в условиях эксперимента (через 96 ч), наблюдается для образца AA-0.5 и превышает в 2.3 раза значение промышленного анионита АВ-17-8 ОН⁻-формы. У исходных асфальтенов сорбционная емкость остается на первоначальном уровне, что свидетельствует об отсутствии сорбционных способностей данного образца.

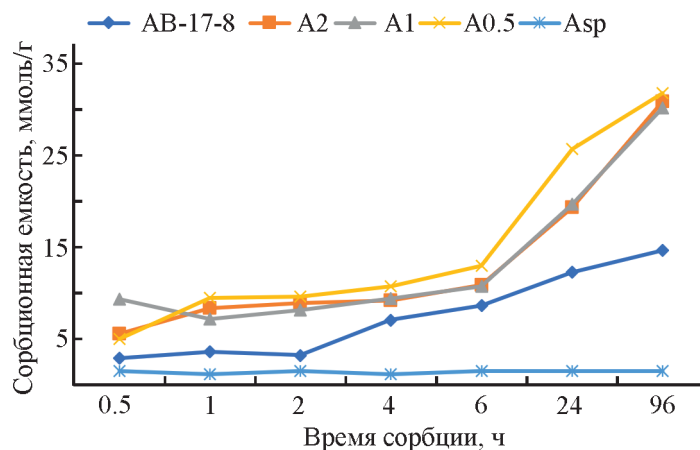


Рис. 6. Сорбционная емкость анионитов и исходных асфальтенов по отношению к раствору фенола в зависимости от времени адсорбции.

Заключение

В результате проведенных исследований разработана и апробирована методика получения анионитов путем нитрования асфальтенов концентрированной азотной кислотой, с последующим восстановлением нитроасфальтенов сульфидом натрия. Методом ИК-спектроскопии установлено образование в нитроасфальтенах нитро-, нитрозо-, карбонильных и гидроксильных групп, а в восстановленных нитроасфальтенах – аминогрупп, что свидетельствует о протекании различных ион-радикальных реакций. Максимальное значение СОЕ достигается для образца АА-0.5 и составляет 2.42 мг·экв/г. В результате сопоставительного анализа, показано, что аминокасфальтены проявляют высокую адсорбционную способность к фенолу, не уступая промышленному аниониту АВ-17-8 ОН⁻-формы, и могут рассматриваться в качестве новых анионитов на основе асфальтенов в производственных процессах очистки сточных вод от фенола.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудников Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойств веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федерального исследовательского центра «Казанского научного центра Российской академии наук» за проведенные исследования.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Нагорнова Ольга А., м.н.с.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1898-5261>
 Фосс Лев Е., к.х.н., с.н.с.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3373-185X>
 Шабалин Константин В., н.с.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0166-2332>
 Мусин Ленар И., к.х.н., н.с.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8318-8293>
 Борисов Дмитрий Н., к.х.н., зав. лабораторией ФХВНК,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3755-7764>
 Якубов Махмут Р., д.х.н., зам. руководителя по научной работе ОСП ФИЦ КазНЦ РАН ИОФХ им. А. Е. Арбузова,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0504-5569>

Список литературы

1. Qu W. H., Guo Y. B., Shen W. Z., Li W. C. Using asphaltene supermolecules derived from coal for the preparation of efficient carbon electrodes for supercapacitors // *J. of Physical Chemistry C*. 2016. V. 120. № 28. P. 15105–15113. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05136>
2. Enayat S., Tran M. K., Salpekar D., Kabbani M. A., Babu G., Ajayan P. M., Vargas F. M. From crude oil production nuisance to promising energy storage material: Development of high-performance asphaltene-derived supercapacitors // *Fuel*. 2020. V. 263. P. 116641. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116641>

3. Ni G., Jiang W., Shen W. Chemical Modification of Asphaltene with SEBS as Precursor for Isotropic Pitch-Based Carbon Fiber // *Chemistry Select.* 2019. V. 4. N 13. P. 3690–3696. <https://doi.org/10.1002/slct.201803764>
4. Wu H., Thakur V.K., Kessler M.R. Novel low-cost hybrid composites from asphaltene/SBS tri-block copolymer with improved thermal and mechanical properties // *J. of materials science.* 2016. V. 51. N 5. P. 2394–2403. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9548-1>
5. Mironov N. A., Abilova G. R., Borisova Y. Y., Tazeeva E. G., Milordov D. V., Yakubova S. G., Yakubov M. R. Comparative Study of Resins and Asphaltenes of Heavy Oils as Sources for Obtaining Pure Vanadyl Porphyrins by the Sulfocationite-Based Chromatographic Method // *Energy & Fuels.* 2018. V. 32. N 12. P. 12435–12446. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03411>
6. Wu X., Ma B., Xu Y., Xu J., Zhai H., Xiong Z., Chen X. Preparation of Three-Layer Graphene Sheets from Asphaltenes Using a Montmorillonite Template // *J. of Nanomaterials.* 2019. V. 2019. P. 6. <https://doi.org/10.1155/2019/2094723>
7. Xu C., Ning G., Zhu X., Wang G., Liu X., Gao J., Wei F. Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers // *Carbon.* 2013. V. 62. P. 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.059>
8. Liu Z., Tu Z., Li Y., Yang F., Han S., Yang W., Gao J. Synthesis of three-dimensional graphene from petroleum asphalt by chemical vapor deposition // *Materials Letters.* 2014. V. 122. P. 285–288. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.077>
9. Santos V. G., Fasciotti M., Pudenzi M. A., Klitzke C. F., Nascimento H. L., Pereira R. C., Bastos W. L., Eberlin M. N. Fullerenes in asphaltenes and other carbonaceous materials: natural constituents or laser artifacts // *Analyst.* 2016. V. 141. N 9. P. 2767–2773. <https://doi.org/10.1039/c5an02333e>
10. Camacho-Bragado G. A., Santiago P., Marin-Almazo M., Espinosa M., Romero E. T., Murgich J., Lugo V. R., Lozada-Cassou M., Jose-Yacamán M. Fullerene structures derived from oil asphaltenes // *Carbon.* 2002. V. 40. N 15. P. 2761–2766. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00199-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00199-9)
11. Мусин Л. И., Фосс Л. Е., Шабалин К. В., Нагорнова О. А., Борисов Д. Н., Тутучкина В. В., Якубов М. Р. Оценка каталитической способности сульфокатионитов на основе нефтяных асфальтенов в синтезе пирасолидин-3-она // *Катализ в промышленности.* 2020. Т. 20. № 5. С. 359–365. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-5-359-365>
12. Foss L. E., Shabalin K. V., Musin L. I., Nagornova O. A., Salikhov R. Z., Borisov D. N., Yakubov M. R. Synthesis of Asphaltene-Based Strongly Acidic Sulfonated Cation Exchangers and Determination of Their Catalytic Properties in the 2, 2-Dimethyl-1, 3-Dioxolane Synthesis Reaction // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. N 6. P. 709–715. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060055>
13. Yakubov M. R., Gryaznov P. I., Abilova G. R., Yakubova S. G., Ivanov V. T., Milordov D. V., Mironov N. A. Effect of synthesis conditions of asphaltene sulfocationites on their composition and sorption properties // *Indian J. of Science and Technology.* 2015. V. 8. N 36. P. 1–6. <https://doi.org/10.17485/ijst/2015/v8i36/90552>
14. Дирихс А., Кубичко Р. Фенолы и основания из угля. Гостоптехиздат, 1958. 48 с.
15. Flock C., Bassi A., Gijzen M. Removal of aqueous phenol and 2-chlorophenol with purified soybean peroxidase and raw soybean hulls // *J. Chem. Tech. Biotech.* 1999. № 74. P. 303–309. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199904\)74:4<303::AID-JCTB38>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199904)74:4<303::AID-JCTB38>3.0.CO;2-B)
16. Siddiqui M. N., Kazi I. W. Chlorination, nitration, and amination reactions of asphaltene // *Petroleum science and technology.* 2014. V. 32. N 24. P. 2987–2994. <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.924528>
17. Поконова Ю. В. Нефтяные остатки. СПб.: Изд-во СПГТИ, 2008.
18. Поконова Ю. В., Проскураков В. А., Амиров А., Митрофанов Л. М. Хлорметилирование асфальтеновых концентратов нефти // *Нефтехимия.* 1980. Т. 20. № 4. С. 641–646.
19. Митрофанова Л. М., Поконова Ю. В., Проскураков В. А. Получение слабоосновных анионитов из нефтяных асфальтенов // *Журн. прикл. химии.* 1976. Т. 49. № 10. С. 2311–2314.
20. Снейт Дж., Поконова Ю. В. Структура и химические превращения нефтяных асфальтенов // *Нефтехимия.* 1982. Т. 22. № 1. С. 3–20.
21. Lawrence S. A. Amines: synthesis, properties and applications. Cambridge University Press, 2004.
22. Lozano D. C. P., Orrego-Ruiz J. A., Barrow M. P., Hernandez R. C., Mejía-Ospino E. Analysis of the molecular weight distribution of vacuum residues and their molecular distillation fractions by laser desorption ionization mass spectrometry // *Fuel.* 2016. V. 171. P. 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.058>
23. ПНД Ф 14.1:2:4.182-02. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов в пробах питьевых, природных и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».
24. Pokonova Y. V. Producing adsorbents from nitrated asphaltites // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* 2012. V. 48. N 4. P. 308–312. <https://doi.org/10.1007/s10553-012-0373-9>
25. Plata-Gryl M., Momoiko M., Makowiec S., Boczkaj G. Highly effective asphaltene-derived adsorbents for gas phase removal of volatile organic compounds // *Separation and Purification Technology.* 2019. V. 224. P. 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.041>
26. Ignatenko V. Y., Kostina Y. V., Antonov S. V., Ilyin S. O. Oxidative Functionalization of Asphaltenes from Heavy Crude Oil // *Russian J. of Applied Chemistry.* 2018. V. 91. N 11. P. 1835–1840. <https://doi.org/10.1134/S1070427218110149>

27. *Al-Samarraie M. F., Steedman W.* A study of the nitric acid oxidation of petroleum asphaltenes // *Liquid fuels technology*. 1985. V. 3. N 1. P. 55–71.
<https://doi.org/10.1080/07377268508915371>
28. *Белами Л. В.* Инфракрасные спектры сложных молекул. Под ред М. Пентина. М.: Изд. ин. лит-ры, 1963. 590 с.
29. *Вейганд-Хильгетаг.* Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. 944 с.
30. *Abe M., Kawashima K., Kozawa K., Sakai H., Kaneko K.* Amination of activated carbon and adsorption characteristics of its aminated surface // *Langmuir*. 2000. V. 16. N 11. P. 5059–5063.
<https://doi.org/10.1021/la990976t>
31. *McLaughlin M. A., Barnes D. M.* A practical and selective reduction of nitroarenes using elemental sulfur and mild base // *Tetrahedron letters*. 2006. V. 47. N 51. P. 9095–9097.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.10.079>
32. *Cope O. J., Brown R. K.* The reduction of nitrobenzene by sodium sulphide in aqueous ethanol // *Canadian J. of Chemistry*. 1961. V. 39. N 8. P. 1695–1710.
<https://doi.org/10.1139/v61-217>
33. *Kende A. S., Mendoza J. S.* Controlled reduction of nitroalkanes to alkyl hydroxylamines or amines by samarium diiodide // *Tetrahedron Letters*. 1991. V. 32. N 14. P. 1699–1702.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)74307-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)74307-3)
34. *Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И.* Химический анализ производств сточных вод. М.: Химия, 1974.
35. *Yang G., Chen H., Qin H., Feng Y.* Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups // *Applied Surface Science*. 2014. V. 293. P. 299–305.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.155>