

УДК 541.1+641.128

DOI: 10.15372/KhUR2021286

Создание композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и его использование в процессе окислительного обессеривания нефтепродуктов

Н. С. КОБОТАЕВА, Т. С. СКОРОХОДОВА

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: nat@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Создан композиционный материал на основе многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), активированных никелем и кобальтом, и исследованы его физико-химические и каталитические свойства в реакции окисления серосодержащих соединений мазута пероксидом водорода. Методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии показано, что материал включает фазы МУНТ и введенных металлов (Ni и Co), наноструктура которых представляет собой тонкие пластины размером 20×30 нм. Выявлены оптимальные условия проведения окисления серосодержащих соединений мазута: температура 50–60 °С, продолжительность 90 мин, содержание катализатора 1.0–1.3 мас. %, соотношение сера сырья/окислитель равно 1 : 4. Установлено, что для извлечения окисленных соединений серы из мазута наиболее эффективна экстракционная система “диметилформамид – вода (10 об. %)”. При соблюдении указанных условий удается достичь степени удаления серы более 75 %.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, мазут, окислительное обессеривание, переходные металлы, никель, кобальт, восстановление металлов из растворов их солей

ВВЕДЕНИЕ

Применение углеродных материалов в качестве носителей катализаторов обусловлено рядом их специфических физико-химических свойств: инертностью поверхности, благодаря чему исключены нежелательные побочные реакции, катализируемые носителем; стойкостью к агрессивным средам при повышенных температурах; большой удельной поверхностью; возможностью регулирования в широких пределах параметров пористой структуры и физико-механических свойств [1, 2]. Наряду с традиционными углеродными носителями – активными углями, исследуются многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), графитизированные нановолокна, фуллерены и различные композиционные углерод-углеродные материалы [3–9].

Созданию и исследованию каталитических систем на основе различных форм углерода с нанесенными на поверхность металлами посвящены публикации [10–12]. В работах [13–18] рассмотрено применение каталитических систем на основе углерода и переходных металлов в нефтехимии в процессах удаления серосодержащих соединений (СС) из нефтяного сырья. Эта проблема достаточно актуальна, так как в последние годы происходит увеличение доли тяжелых высокосернистых нефтей и газовых конденсатов в общей добыче нефти во всем мире.

В настоящее время основным промышленным процессом удаления СС из топливных фракций является процесс каталитического гидрообессеривания (ГО), который имеет определенные недостатки, что и служит причиной поиска альтернативных технологий. Один из перспективных

методов облагораживания нефтяного сырья – процесс окислительного обессеривания с последующей экстракцией или адсорбцией окисленных СС [19, 20]. Данный процесс проводят в мягких условиях, поэтому не меняется химическая структура компонентов нефтяных систем. Перспективность такого метода также обусловлена возможностью дальнейшего использования окисленных и экстрагированных СС – сульфоксидов и сульфонов [21]. Активным компонентом катализаторов процесса окислительного обессеривания выступают металлы или оксиды металлов переменной валентности [21].

Цель настоящей работы – создание композиционного материала на основе активированных переходными металлами (никелем и никелем/кобальтом) углеродных нанотрубок, исследование их структурных и текстурных характеристик и каталитической активности в процессе окислительного обессеривания мазута.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбран мазут, физико-химические характеристики и состав которого приведены в табл. 1.

В качестве исходных образцов для создания композиционного материала в работе использовали МУНТ Baytubes С 150 Р (Bayer MaterialScience, Германия, число слоев 3–15, диаметр 13–16 нм, длина 1–10 мкм); образцы МУНТ, активированные никелем (МУНТ/Ni-1, МУНТ/

Ni-2) и активированные никелем и кобальтом (МУНТ/NiCo-1, МУНТ/NiCo-2, МУНТ/NiCo-3).

Методика окислительной активации МУНТ

По аналогии с [22], для функционализации поверхности МУНТ проводили окислительную обработку нанотрубок концентрированной азотной кислотой при температуре 90–100 °С в течение 5 ч с последующими стадиями промывки дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушки при 100 °С в течение 12 ч.

Методика нанесения никеля и кобальта на МУНТ

К 100 см³ дистиллированной воды при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке RET basic C (КА, Германия) прибавляли 300 мг дигидрата сульфата никеля (II) (NiSO₄ · 2H₂O, квалификация “х. ч.”, ГОСТ 4465–2016) и 900 мг гексагидрата хлорида кобальта (II) (CoCl₂ · 6H₂O, квалификация “ч.”, ГОСТ 4525–77), доводили кислотность среды до значений pH 4.7–5.5 раствором гидроксида аммония (NH₄OH, квалификация “ч. д. а.”, ГОСТ 3760–79 (СТ СЭВ 3858–82)) и добавляли 2.1 г моногидрат гипофосфита натрия (NaH₂PO₂ · H₂O, квалификация “ч.”, ГОСТ 200–76) и 200 мг МУНТ. Смесь нагревали до 90 °С и перемешивали до полного обесцвечивания раствора. Затем отделяли твердую фазу на фильтре, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили при 50–100 °С до постоянной массы.

Методика окисления СС мазута и экстракции окисленных СС диметилформамидом или ацетонитрилом

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали сырье (мазут) и при достижении заданной температуры (50–90 °С) в один прием вводили окислитель и катализатор. Момент контакта окислителя с сырьем считали началом реакции. По окончании реакции углеводородный слой отделяли от водной фазы и добавляли в углеводородный слой растворитель – диметилформамид (C₃H₇NO, квалификация “х. ч.”, ГОСТ 20289–74) или ацетонитрил (C₂H₃N, квалификация “х. ч.”, ТУ 2636–092–44493179–04) для экстракции окисленных СС.

Методы исследований

ИК-спектры образцов регистрировали с помощью ИК-Фурье-спектрометра Excalibur HE

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики мазута

Определяемый параметр	Значение
Вязкость условная, (ГОСТ 6528–84)	
при 50 °С	Нет свободного истечения
при 80 °С	7.69
Массовая доля механических примесей, % (ГОСТ 6370–83)	0.01
Коксуемость, мас. % (ГОСТ 19932–99)	6.57
Температура застывания, °С (ГОСТ 20287–91)	24.0
Массовая доля общей серы, % (ГОСТ Р 51947–2002)	1.07
Зольность, мас. %	0.013
Массовая доля воды, % (ГОСТ 2477–65)	0.03
Плотность при 20 °С, кг/м ³ (ГОСТ 3900–85)	939.4
Теплота сгорания низшая, кДж/г (расчет по элементному составу)	41 535.0

3600 (Varian, США) в матрице KBr в области частот 400–4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} и количеством сканов 32. Запись спектров комбинационного рассеяния света (КР) осуществляли с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 с Raman модулем (ThermoElectron, США). Длина волны возбуждающего лазера – 1064 нм, разрешение спектров – 4 см^{-1} , количеством сканов – 6400.

Измерение удельной поверхности выполняли по изотермам адсорбции молекулярного азота при температуре 77.4 К с помощью анализатора поверхности и пористости ASAP 2020 (Micromeritics, США). Расчет удельной поверхности проводился по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

Структуры образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью рентгеновского дифрактометра XRD 7000 (Shimadzu, Япония) с медным CuK_α излучением по схеме Брега–Бретано с шагом 0.03 и временем экспозиции в точке 6 с, в угловом диапазоне 10–80° по 2 θ .

Размер и форму частиц наноматериала исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) с использованием электронного микроскопа JEM-100 CX II (JEOL, Япония).

Количество никеля и кобальта в композиционном материале определяли по остаточному содержанию ионов никеля и кобальта в растворе химического никелирования после удаления твердой фазы с помощью метода фотокалориметрии.

Содержание серы в исходной и очищенной дизельных фракциях определяли методом сжигания в лампе по ГОСТ 19121–73.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При создании композиционных материалов на основе МУНТ целесообразно использовать функционализированные МУНТ, поскольку наличие поверхностных групп способствует более равномерному распределению отдельных (а не агломерированных) нанотрубок в объеме дисперсионной среды на стадии создания композиционного материала. Окисление – самый распространенный способ химической очистки и модификации нанотрубок, который является как отдельным способом функционализации, так и разновидностью префункционализации перед вторичными превращениями или модифицированием поверхности. В качестве окисляющих агентов использу-

ют кислород, озон, растворы минеральных кислот, гипохлорит и перманганат калия, пероксид водорода. В результате такой обработки с поверхности МУНТ удаляется аморфный углерод и формируются различные кислородсодержащие группы – гидроксильные, альдегидные, кетонные, эфирные, карбоксильные. В данной работе обработку поверхности МУНТ проводили концентрированной азотной кислотой при температуре 90–100 °С [22].

Степени дефектности исходных и окисленных МУНТ оценивали, используя данные ИК- и КР-спектроскопии. В работе [23] показано, что по соотношению интенсивностей (I_G/I_D) пика G (1590 см^{-1}), отнесенного к колебаниям sp^3 -гибридизированного атома углерода в плоскости графенового слоя, и пика D (1350 см^{-1}), связанного с наличием аморфного углерода и дефектами в структуре стенок нанотрубок, можно судить о степени дефектности МУНТ.

В нашем случае при окислении поверхности МУНТ в растворе концентрированной азотной кислоты величина соотношения I_D/I_G увеличивается, что указывает на удаление аморфного углерода в стенках нанотрубок (табл. 2).

Кроме этого, согласно данным ИК-спектроскопии, на поверхности МУНТ появляются функциональные группы. В ИК-спектрах МУНТ, обработанных HNO_3 в течение 5 ч, зафиксированы полосы поглощения (п. п.) при 3435 и 1630 см^{-1} , характеризующие связи O–H в гидроксильных группах, и широкая п. п. в области 1730 см^{-1} , свидетельствующая о присутствии карбонильных и карбоксильных групп (C=O).

Далее на поверхность МУНТ наносили каталитически активные металлы (Ni или Ni–Co) из растворов их солей (NiSO_4 , CoSO_4), используя метод химического восстановления металлов из растворов их солей, описанный в [24]. Таким образом были получены пять образцов композиционного материала с различным содержанием в них никеля и кобальта (табл. 3).

Структурные свойства фаз Ni и Ni–Co в составе композиционных материалов исследовали методами РФА и ПЭМВР.

ТАБЛИЦА 2

Соотношение интенсивностей пиков (I_G/I_D) до и после окисления в азотной кислоте по данным КР-спектроскопии

Соотношение пиков	Исходный образец	Окисление HNO_3 (3 ч)	Окисление HNO_3 (12 ч)
I_G/I_D	1.60	1.65	1.80

ТАБЛИЦА 3

Содержание никеля и кобальта
в образцах композиционного материала

Образец	Содержание в образце, мас. %	
	никеля	кобальта
МУНТ/Ni-1	20.0	–
МУНТ/Ni-2	38.5	–
МУНТ/NiCo-1	30.2	25.4
МУНТ/NiCo-2	17.3	41.3
МУНТ/NiCo-3	14.4	51.3

На рис. 1 представлена рентгенограмма композиционного материала МУНТ/NiCo-2 (а) и кристаллического никеля (б) в CuK_α -излучении.

На рентгенограмме композита (см. рис. 1, а) присутствуют пики, характерные для МУНТ (25.93, 42.96, 53.29° по 2θ (PDF 00-058-1638)), металлического никеля (45.06, 52.48, 76.04° по 2θ (PDF 00-01-1266)) и кобальта (44.88, 53.46, 79.14° по 2θ (PDF 01-088-2325)). Происходит уширение рефлексов никеля в составе композиционного материала от плоскости (111), (200) и (220) по сравнению с рефлексами кристал-

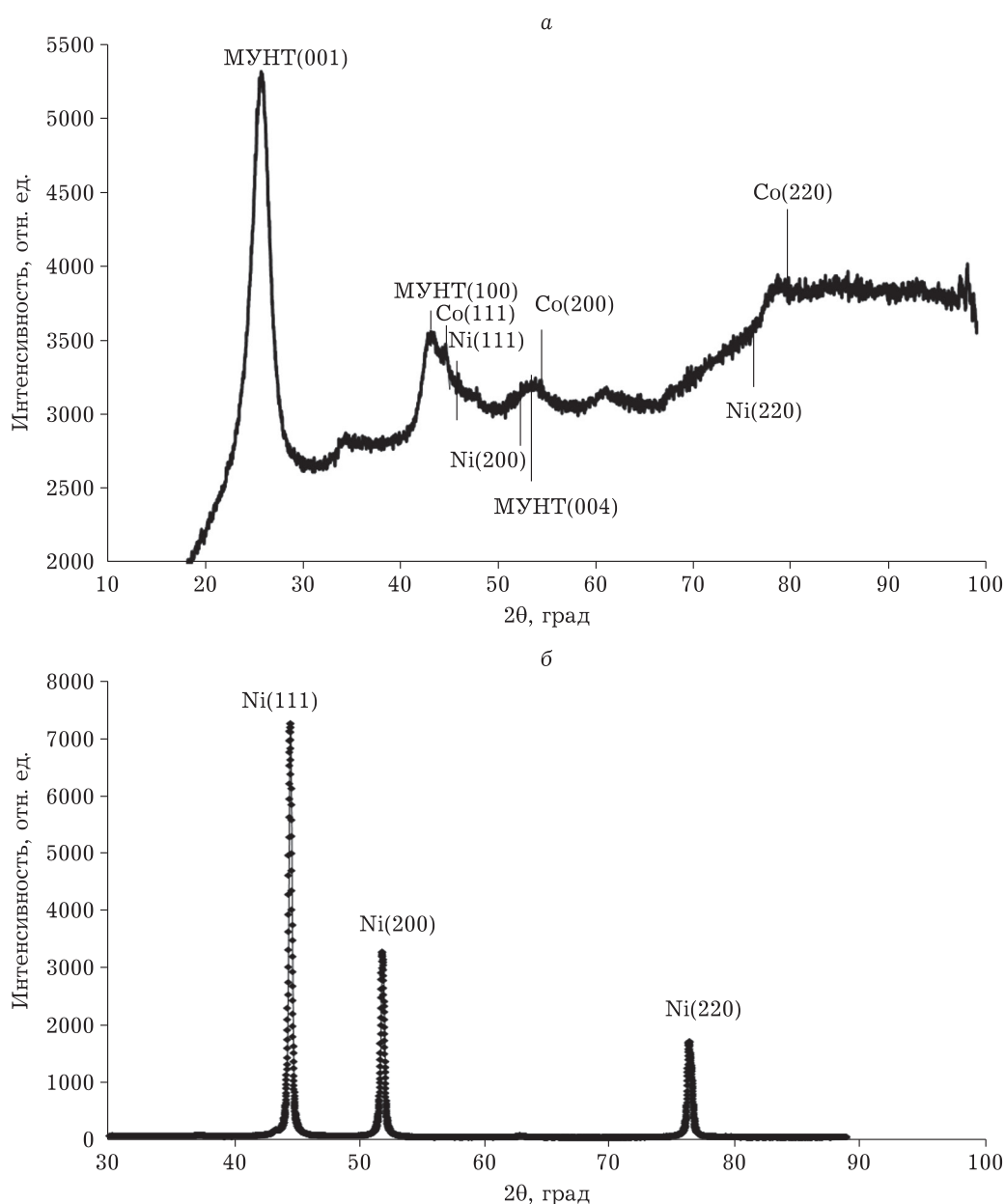
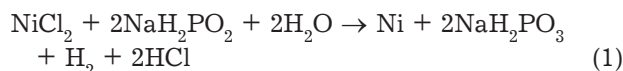


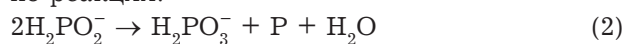
Рис. 1. Рентгенограммы композиционного материала МУНТ/NiCo-2 (а) и кристаллического никеля (б) в CuK_α -излучении.

лического никеля от тех же плоскостей (см. рис. 1, б).

Процесс химического восстановления металлов гипофосфитом натрия по своему механизму является электрохимическим, хотя и осуществляется без протекания электрического тока в системе. В основе способа лежит реакция восстановления иона никеля до металла с помощью восстановителя:



Совместно с осаждением никеля на поверхность МУНТ происходит соосаждение фосфора по реакции:



Поэтому в результате химического осаждения никеля получают так называемое никель-фосфорное покрытие (Ni-P) с содержанием фосфора примерно 7–10 мас. % [24–27].

В работе [25] показано, что использование в процессе электрохимического никелирования гипофосфита или фосфористой кислоты приводит к заметному уширению рефлексов никеля от плоскостей (111), (200) и (220), что свидетельствует о появлении в сплаве аморфной составляющей.

Расчет параметра a гранцентрированной кубической решетки никеля показал, что соосаждение фосфора с никелем и рост содержания никеля в покрытии до 11,7 ат. % приводит к увеличению параметра a от 0,3524 до 0,3543 нм. Как считают авторы [25], такое изменение параметра связано с образованием твердого раствора внедренно-замещенного типа. При концентрациях фосфора более 20 ат. % покрытия Ni-P полностью рентгеноаморфны.

Микрофотографии МУНТ с нанесенным на их поверхность наноразмерным никелем представлены на рис. 2. Никель находится на поверхности МУНТ в виде очень тонких пластин размером 20×30 нм.

Полученный композиционный материал имеет достаточно большую площадь удельной поверхности, сравнимую по величине с площадью удельной поверхности исходных МУНТ (табл. 4).



Рис. 2. Изображение ПЭМ образца композиционного материала МУНТ/Ni-1.

Каталитические свойства композиционных материалов (каталитическую активность) изучали в процессе окислительного обессеривания мазута – окисления серосодержащих соединений (СС) мазута пероксидом водорода. В ходе эксперимента исследовали влияние температуры, продолжительности процесса и количества катализатора на степень извлечения серы при фиксированных молярных соотношениях сера сырья/окислитель ($S_0/[O]$). Процесс удаления СС проводили в два этапа – окисление СС и извлечение (экстракция) окисленных сернистых соединений растворителем.

Для экстракции СС из нефтяных фракций используют в основном полярные органические растворители [28–32]. Наиболее доступными, недорогими и относительно экологически безопасными являются N,N -диметилформамид (ДМФА) и ацетонитрил (АН). Поэтому данные растворители были выбраны нами для экстракции окисленных СС. Для повышения селективности растворителей и выхода рафината экстрагенты содержали до 10 мас. % воды.

В табл. 5 представлена зависимость остаточного содержания СС (серы, $S_{\text{ост}}$) и степени удаления СС из мазута от молярного соотношения $S_0/[O]$. Наблюдается снижение $S_{\text{ост}}$ при увели-

ТАБЛИЦА 4

Удельная поверхность и размер пор образцов композиционного материала

Образец	Удельная поверхность по методу БЭТ, м ² /г		Средний размер пор, нм
	одноточечному	многоточечному	
МУНТ	170	171	1.95
МУНТ/Ni-1	169	168	1.80
МУНТ/NiCo-1	168	167	1.75

ТАБЛИЦА 5

Зависимость степени удаления серосодержащих соединений (СС) из мазута от молярного соотношения $S_0/[O]^a$

Молярное соотношение $S_0/[O]$	$S_{ост}^b$, мас. %	Степень удаления СС, %
1 : 1	0.35	64.0
1 : 2	0.30	69.0
1 : 3	0.28	71.0
1 : 5	0.08	91.0
1 : 10	0.08	91.0
1 : 15	0.12	88.0
1 : 30	0.35	64.0

^a Сера сырья/окислитель.

^b Содержание остаточной серы в мазуте.

чении соотношения $S_0/[O]$ от 1 : 1 до 1 : 10 и последующее возрастание $S_{ост}$ (при $S_0/[O] = 1 : 15$ и 1 : 30). Это, вероятно, можно объяснить увеличением площади контакта между водной и органической фазами в процессе окисления. Дальнейшие исследования проводили при соотношении $S_0/[O]$ в диапазоне от 1 : 3 до 1 : 10.

Влияние продолжительности и температуры процесса окисления на остаточное содержание серы в мазуте представлено на рис. 3.

Величина остаточного содержания серы в мазуте минимальна при проведении процесса окисления при 50 °С в течение 90 мин. Снижение температуры до 35 °С или увеличение до 80 °С приводит к снижению степени удаления СС из мазута. В первом случае это может быть обусловлено достаточно высокой вязкостью мазута и соответственно неравномерным распределением окислителя и катализатора в нем. Во втором случае снижение степени удаления СС

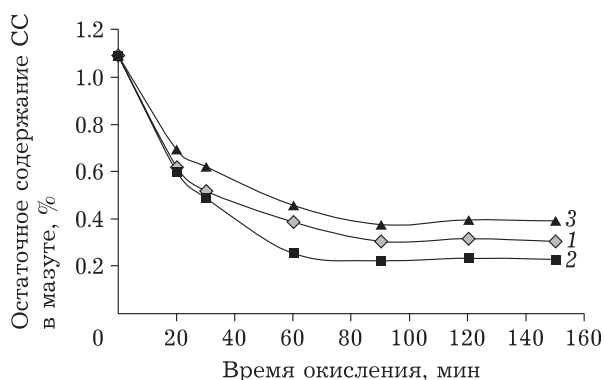


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания серосодержащих соединений (СС) в мазуте от температуры (35 (1), 50 (2), 90 °С (3)) и продолжительности процесса. Соотношение $S_0/[O] = 1 : 5$; концентрация катализатора $C_k = 1.3$ мас. %.

из мазута можно объяснить разложением пероксида водорода и, как следствие, образованием меньшего количества активных частиц. Разложению пероксида водорода могут способствовать и переходные металлы, входящие в состав катализатора.

Влияние концентрации катализатора и вида используемого экстрагента на глубину обессеривания мазута представлено на гистограмме (рис. 4). Процесс проводили при 50 °С и продолжительности 90 мин. Экстракцию СС из нефти осуществляли ДМФА или АН при содержании воды 10 об. %.

Характер изменения остаточного содержания СС в мазуте при росте концентрации катализатора (C_k) является ниспадающим, оптимальное содержание катализатора в реакционной системе составило 1.0–1.3 мас. %.

При прочих равных условиях, чем меньше концентрация катализатора, тем остаточное содержание СС выше. Это, возможно, связано с недостаточным количеством активных центров на поверхности катализатора. При концентрации катализатора более 1.0–1.3 мас. % наблюдается незначительное повышение остаточного содержания СС в очищенном сырье, что может быть связано с блокированием активных центров на поверхности катализатора продуктами окисления.

Наиболее эффективным экстрагентом продуктов окисления СС оказался ДМФА. При оптимальных условиях проведения процесса окислительного обессеривания (продолжительность процесса 90 мин, температура 50 °С и концентрация катализатора 1.3 мас. %) остаточное содержание серы в мазуте составило 0.22 мас. %.

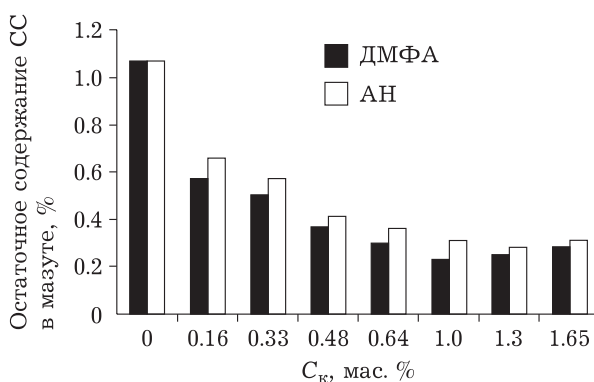


Рис. 4. Влияние концентрации катализатора (C_k) и вида экстрагента на глубину удаления серосодержащих соединений (СС) из мазута. ДМФА – N,N-диметилформамид; АН – ацетонитрил.

Учитывая, что система “ДМФА – вода” более селективна по отношению к сульфоксидам, чем к сульфонам [32], можно предположить, что в процессе окислительного обессеривания в присутствии композиционного материала на основе МУНТ, активированных никелем и кобальтом, образовалось больше сульфоксидов, чем сульфонов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан композиционный материал на основе углеродных нанотрубок, активированных никелем и кобальтом.

Методами РФА и ПЭМВР показано, что материал включает фазы МУНТ и введенных металлов (Ni и Co), наноструктура которых представляет собой тонкие пластины размером 20 × 30 нм. Можно предположить, что уширение рефлексов никеля связано с аморфизацией структуры из-за внедрения атомов фосфора в кристаллическую решетку никеля и образования твердого раствора внедрено-замещенного типа.

Проведено окислительное обессеривание мазута с использованием активированных никелем и кобальтом МУНТ в мягких условиях (температура 50 °С, время процесса 90 мин, содержание катализатора 1.0–1.3 мас. %, молярное соотношение сера сырья/окислитель = 1 : 4). Наиболее эффективной экстракционной системой для извлечения окисленных серосодержащих соединений из мазута является система “диметилформамид – вода (вода 10 об. %)”. При соблюдении указанных условий удается достичь степени удаления серы более 75 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Романенко А. В., Симонов П. А. Углеродные материалы и их физико-химические свойства. Промышленный катализ в лекциях. Вып. 7 / Под ред. А. С. Носкова. М.: Калвис, 2007. 128 с.
- 2 Раков Э. Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 1. С. 3–26.
- 3 Лихолобов В. А., Суровикин В. Ф., Плаксин Г. В., Цеханович М. С., Суровикин Ю. В., Бакланова О. Н. Наноструктурированные углеродные материалы в катализе и адсорбции // Катализ в промышленности. Спецвыпуск. 2008. С. 63–68.
- 4 Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. М.: БИНОМ, 2006. 293 с.
- 5 Morgan P. Carbon Fibers and Their Composites. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. 993 с.
- 6 Плаксин Г. В. Пористые углеродные материалы типа сибунита // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 5. С. 609–620.
- 7 Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2004. 688 с.
- 8 Matus E. V., Khitsova L. M., Efimova O. S., Yashnik S. A., Shikina N. V., Ismagilov Z. R. Preparation of carbon nanotubes with supported metal oxide nanoparticles: Effect of metal precursor on thermal decomposition behavior of the materials // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2019. Vol. 21, No. 4. P. 303–316.
- 9 Podyacheva O. Y., Ismagilov Z. R. Nitrogen-doped carbon nanomaterials: To the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis // Catalysis Today. 2015. Vol. 249. P. 12–22.
- 10 Wu H., Qian C., Cao Y., Cao P., Li W., Zhang X., Wei X. Synthesis and magnetic properties of size-controlled FeNi alloy nanoparticles attached on multiwalled carbon nanotubes // J. Phys. Chem. Solids. 2010. Vol. 71, No. 3. P. 290–295.
- 11 Hu C., Guo Y., Cao Y., Yang L., Bai Z., Wang K., Xu P., Zhou J. A facile method for preparation of high performance Pt catalyst supported on multiwall carbon nanotubes for methanol electrooxidation // Mater. Sci. Eng. B. 2011. Vol. 176, No. 18. P. 1467–1473.
- 12 Коботаева Н. С., Скороходова Т. С., Раздьяконова Г. И., Полещук О. Х. Физико-химические свойства и каталитическая активность композиционных материалов “металл – углеродный носитель” // Журн. физ. химии. 1971. Т. 91, № 7. С. 1124–1131.
- 13 Yu G., Lu S., Chen H., Zhu Z. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid / Energy & Fuels. 2005. Vol. 19. P. 447–452.
- 14 Xiao J., Wu L., Wu Y., Liu B., Dai L., Li Z., Xia Q., Xi H. Effect of gasoline composition on oxidative desulfurization using a phosphotungstic acid/activated carbon catalyst with hydrogen peroxide // Applied Energy. 2014. Vol. 113. P. 78–85.
- 15 Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 669 с.
- 16 Раков Э. Г., Баронин И. В., Аношкин И. В. Углеродные нанотрубки для получения катализаторов // Катализ в промышленности. Спецвыпуск. 2008. С. 83–86.
- 17 Liu L., Zhang Y., Tan W. Synthesis and characterization of phosphotungstic acid/activated carbon as a novel ultrasound oxidative desulfurization catalyst // Front. Chem. Sci. Eng. 2013. No. 7. P. 422–427.
- 18 Zhao R., Li X., Su J., Shi W., Gao X. Preparation of WO₃/C composite and its application in oxidative desulfurization of fuel // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. 2017. Vol. 19, No. 2. P. 65–73.
- 19 Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F. M., Hajji A. A., Koseoglu O. R. Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels // Catalysis Reviews: Science and Engineering. 2011. Vol. 53, No. 3. P. 199–255.
- 20 Yashnik S. A., Salnikov A. V., Kerzhentsev M. A., Saraev A. A., Kaichev V. V., Khitsova L. M., Ismagilov Z. R., Yaming J., Koseoglu O. R. Effect of the nature of sulfur compounds on their reactivity in the oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels with oxygen over a modified CuZnAlO catalyst // Kinetics and Catalysis. 2017. Vol. 58, No. 1. P. 58–72.

- 21 Анисимов А. В., Тараканова А. В. Окислительное обес­серивание углеводородного сырья // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. LII, № 4. С. 32–40.
- 22 Коботаева Н. С., Скороходова Т. С., Рябова Н. В. Катали­тические системы окисления кумола на основе много­слойных углеродных нанотрубок // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89, № 3. С. 460–466.
- 23 Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization / Ch. S. S. R. Kumar (Ed.). Springer-Verlag, Berlin, Heidel­berg, 2012.
- 24 РФ Пат. № 2373296, 2009.
- 25 Вишенков С. А. Химические и электрохимические спосо­бы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975. 312 с.
- 26 Перевозников С. С., Позняк С. К., Цибульская Л. С., Пу­ровская О. Г. Получение ультратонких пленок на основе электроосажденных покрытий никель–фосфор // Вопросы химии и хим. технологии. 2011. №. 4(2). С. 116–119.
- 27 Brown R. J. C., Brewer P. J., Milton M. J. T. The physical and chemical properties of electroless nickel–phosphorus alloys and low reflectance nickel–phosphorus black sur­faces // J. Mater. Chem. 2002. Vol. 12. P. 2749–2754.
- 28 Li Q., Fan S., Han W., Sun C., Liang W. Coating of carbon nanotube with nickel by electroless plating method // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Vol. 36, No. 4B. P. 501–503.
- 29 Wan Mokhtar W., Abu Bakar W., Rusmidah A. Deep de­sulfurization of model diesel by extraction with N,N-di­methylformamide: Optimization by Box–Behnken design // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2014. Vol. 35. P. 314–319.
- 30 Сафаров Б. Ж. Извлечение нефтяных сульфидов и суль­фоксидов из высокосернистых дизельных дистиллятов экстракционным методом // Молодой ученый. 2014. № 9. С. 200–204.
- 31 Сайфидинов Б. М. Экстракционная очистка высокосерни­стых дизельных фракций с преобладанием сульфидной серы: автореф. дис. ... канд. тех. наук. СПб., 2012. 18 с.
- 32 Гайле А. А., Сомов В. Е., Залищевский Г. Д. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородосодер­жащего сырья. СПб.: Химиздат, 2008. 736 с.