

УДК 543

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ИЗ СЫРЫХ НЕФТЕЙ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

© 2020 г. О. Н. Катасонова^а, *, Е. Ю. Савонина^а, Т. А. Марютина^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: katasonova_ol@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2018 г.

После доработки 28.03.2019 г.

Принята к публикации 10.08.2019 г.

Разработан проточный способ выделения соединений серы из сернистых и высокосернистых нефтей методом жидкостной экстракции с использованием центробежных экстракторов. Оценена эффективность применения различных органических (тетрагидрофуран, пиридин, метанол, этанол, ацетон, диметилформамид, ацетонитрил) и неорганических (минеральные кислоты, NaOH) экстрагентов для извлечения серосодержащих соединений из сырых нефтей Ашальчинского и Ромашкинского месторождений. Показано, что наиболее эффективными для извлечения серы из сырых нефтей являются метанол и диметилформамид. Применение дополнительной пробоподготовки, заключающейся в ультразвуковой и/или магнитной обработке нефти в сочетании с ее окислением и нагреванием, повышает эффективность извлечения серосодержащих соединений на 20–40%. Показано, что выбор состава экстрагента для извлечения соединений серы определяется физико-химическими свойствами и составом нефти.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, центробежные экстракторы, сырая нефть, серосодержащие соединения.

DOI: 10.31857/S0044450220020073

Содержание серы и формы ее нахождения в нефти являются одними из главных критериев, определяющих качество нефти и нефтепродуктов. Общая концентрация серы в нефти варьирует от сотых долей до 5% в зависимости от месторождения [1]. Известно, что сера находится в нефтяном сырье в различных формах: в виде растворенной элементарной серы, сероводорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов и сложных соединений серы с кислородом, азотом и другими элементами (“остаточная” сера) [2]. Отдельные группы соединений серы в разной степени негативно влияют на транспортировку и процесс переработки нефти. Элементарная сера, сероводород и меркаптаны обладают высокой коррозионной активностью в отношении цветных и черных металлов, их сплавов, что в свою очередь вызывает коррозию оборудования, отравление катализаторов при нефтепереработке и т.д. Сульфиды и дисульфиды при обычных условиях являются инертными соединениями, однако при перегонке при температуре свыше 150°C разлагаются с выделением углеводородов, сероводорода и меркаптанов [3, 4].

В настоящее время для выделения серы из углеводородного сырья успешно используют экс-

тракционные, адсорбционные, окислительные, электрохимические методы извлечения соединений серы, гидро- и биодесульфуризацию [3, 4]. Преимуществами экстракционного способа выделения серосодержащих соединений из нефти по сравнению с другими методами являются минимальное воздействие на исходное сырье без разрушения его углеводородного состава, мягкие условия проведения процесса (без повышения температуры и давления), возможность регенерации экстрагента, селективность. В качестве экстрагентов для выделения соединений серы используют минеральные кислоты, щелочи, апротонные (ацетон, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфооксид) и протондонорные (метанол, N-метилпирролидон, фенол, фурфуроловый спирт) органические растворители, ионные жидкости [5–10]. Экстракционный метод получил дальнейшее развитие при разработке окислительной десульфуризации нефтяного сырья [11–13]. Предварительное окисление сернистых соединений до серосодержащих продуктов позволяет легко отделить их от остальных углеводородов полярными экстрагентами. В качестве окислителей успешно применяют минеральные кислоты, надкислоты, оксид азота, гипохлориты,

Таблица 1. Физико-химические свойства и результаты определения различных соединений серы в исследуемых образцах нефтей

Показатель	Метод анализа	Нефть сверхвязкая	Нефть Девонская
Плотность при 20°C, кг/м ³	ASTMD 4052	964.5	868.5
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	ASTMD 445	2703	24.40
Содержание серы, мас. %	ASTMD 4294	4.29	1.50
Тип сернистых соединений:	Комплексный		
– элементная сера (S)		Отсутствие	Отсутствие
– сероводород (H ₂ S)		0.012	Отсутствие
– меркаптановая сера (R–SH)		0.039	0.010
– дисульфиды (R–S–S–R)		0.012	0.014
– сульфиды (R–S)		0.529	0.400
– алкил производные бензотиофена		2.04	0.564
– дибензотиофен и его производные		1.66	0.512

алкилпероксиды, кислород, озон, пероксид водорода в сочетании с протонирующими агентами – муравьиной или уксусной кислотами и/или катализаторами (полиоксометаллаты) [14]. Интенсификация процесса окисления серосодержащих соединений в нефтепродуктах достигнута путем использования физических методов (ультразвуковое и микроволновое воздействие, фотоизлучение) [15–17]. Отметим, что основная часть исследований посвящена проблеме извлечения соединений серы из легких фракций нефти или из модельных растворов, и довольно ограниченное число работ описывает примеры экстракционно-го выделения серы из сырых нефтей.

В настоящей работе предложено проводить экстракционное выделение серы из нефти в центробежных экстракторах (ЦЭ). Принцип работы ЦЭ основан на проведении двух основных технологических операций: перемешивания нефти и экстрагента в камере смешения, где и осуществляется процесс экстракции, и разделения образовавшейся эмульсии в камере разделения ротора.

Цель настоящей работы – разработка проточного способа выделения соединений серы из сернистых и высокосернистых нефтей методом жидкостной экстракции; подбор оптимальных условий выделения соединений серы в зависимости от рабочих и конструктивных параметров ЦЭ, а также используемых экстракционных систем. Особое внимание уделено исследованию возможности увеличения эффективности извлечения соединений серы из нефти за счет использования предварительной обработки нефти (ультразвуковое и магнитное воздействия) перед экстракцией или за счет окисления соединений серы (в том числе путем ее озонирования).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализируемые образцы и реагенты. Исследования проводили с использованием двух образцов нефти: нефть сверхвязкая (СВН) Ашальчинского месторождения и девонская нефть Ромашкинского месторождения. Общая характеристика образцов нефти представлена в табл. 1. Согласно ГОСТ [18] СВН и девонская нефть относятся к группе высокосернистых и сернистых нефтей соответственно.

В качестве органических экстрагентов использовали: метанол, этанол, ацетон, диметилформамид (ДМФ), ацетонитрил, пиридин, тетрагидрофуран (ТГФ) и их водные растворы.

Для проведения экстракции применяли также азотную и серную кислоты, гидроксид натрия.

Для окисления образцов нефти использовали 15- и 30%-ные растворы пероксида водорода в присутствии 50%-ного раствора уксусной кислоты.

Для определения содержания групп соединений серы в образцах нефти использовали хлорид кадмия, металлическую ртуть, нитрат серебра, железоаммонийные квасцы, ледяную уксусную кислоту, цинковую пыль, плюмбит натрия, нитрат ртути(I).

Все реагенты имели квалификацию не ниже х. ч.

Аппаратура. Для проведения экстракции использовали центробежный экстрактор ЭЦ 33 с преобразователем частоты E2-MINI SP5L, позволяющим изменять скорости вращения ротора экстрактора (рис. 1). Для прокачивания фаз через ЦЭ применяли перистальтический насос (Masterflex, Великобритания).

Предварительная пробоподготовка образца включала нагревание образца нефти до 50°C и УЗ-обработку в течение 1 ч с помощью ультразву-

ковой ванны “Сапфир” мощностью 190 Вт, частота 35 кГц.

Для магнитной обработки образца нефти использовали специально разработанную проточную установку с постоянными кольцевыми самарий-кобальтовыми магнитами с остаточной индукцией 1.02 Тл. Образец нефти двукратно прокачивали через установку при скорости прокачивания нефти 3 мл/мин.

Для окисления образцов нефти использовали озонатор ОГВК-02К (производительность по озону 1 г/ч, время обработки 1 ч.).

Методика эксперимента. Процесс экстракции в ЦЭ в проточном режиме включает следующие стадии: запуск электроприводов ЦЭ, заполнение прибора раствором тяжелой фазы с помощью перистальтического насоса до выхода ее из установки ЦЭ, подача раствора легкой фазы с помощью перистальтического насоса до выхода ее из установки ЦЭ. Отнесение фазы к тяжелой или легкой зависит от ее плотности, т.е. та фаза экстракционной системы, значение плотности которой выше, — тяжелая, соответственно вторая фаза — легкая. Предварительная пробоподготовка нефти включала УЗ-обработку и/или воздействие магнитным полем и/или нагрев.

Для окисления соединений серы к образцу нефти добавляли 10% (по объему) пероксида водорода (15%-ный раствор для девонской нефти и 30%-ный раствор для СВН) в присутствии 50%-ного раствора уксусной кислоты (1 : 1) или озонировали. Окисление также проводили при нагревании до 50°C и УЗ-обработке в течение 1 ч с последующей экстракцией продуктов окисления органическими и неорганическими реагентами в ЦЭ.

Определение серы в нефтях до и после экстракции осуществляли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе СПЕКТРОСКАН S (ООО “НПО СПЕКТРОН”, Россия). Погрешность прибора $\pm 2.5\%$. Эффективность экстракционных реагентов для извлечения соединений серы из нефти оценивали по относительному снижению общего содержания серы в нефти. С целью количественного определения групп сернистых соединений испытуемые образцы подвергали последовательной обработке различными реагентами, удаляющими отдельные группы сернистых соединений. Содержание той или иной группы сернистых соединений фиксировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии ASTM D 4294 по разности двух определений (до и после удаления соответствующего типа сернистых соединений) и выражали в мас. % S. Ниже описаны отдельные стадии анализа.

Стадия 1. Определение сероводорода. Образцы нефти обрабатывали хлоридом кадмия. Реакция

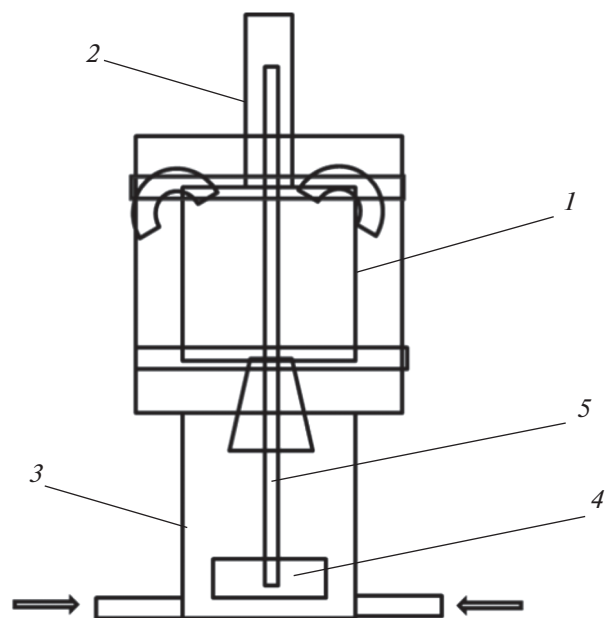
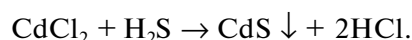


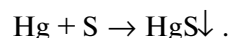
Рис. 1. Схема лабораторной установки центробежно-экстрактора: 1 — ротор, 2 — привод, 3 — смесительная камера, 4 — мешалка, 5 — вал.

между хлоридом кадмия и сероводородом протекает по схеме:



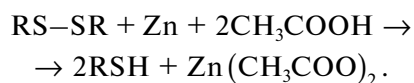
Осадок сульфида кадмия удаляли.

Стадия 2. Определение элементной серы. Образцы нефти, освобожденные от сероводорода, энергично встряхивали с чистой металлической ртутью. Элементная сера удаляется при этом в виде сульфида ртути:

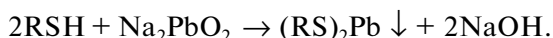


Стадия 3. Определение меркаптановой серы. Образцы нефти, освобожденные от сероводорода и элементной серы, обрабатывали раствором AgNO_3 и спиртовым раствором железосамарийных квасцов. Меркаптаны, содержащиеся в образцах, переходят в меркаптаны серебра, осаждающиеся в виде бурого осадка.

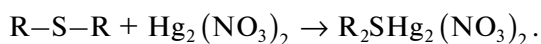
Стадия 4. Определение дисульфидов. Образцы нефти, освобожденные от сероводорода, элементной серы и меркаптановой серы, смешивали с равным объемом ледяной уксусной кислоты и 10 мас. % цинковой пыли и нагревали в течение 3 ч с обратным холодильником. В результате этой операции дисульфиды переходят в меркаптаны по схеме:



Содержимое колбы по охлаждению переносили в делительную воронку, удаляли нижний слой кислоты, а образцы несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления кислоты. Полноту удаления кислоты проверяли метиловым оранжевым. Отмытые от кислоты образцы отделяли от оставшихся частиц цинковой пыли фильтрованием и, поместив в делительную воронку, обрабатывали спиртовым раствором плюмбита натрия для удаления общего количества меркаптанов, образовавшихся из дисульфидов. Реакция протекает по схеме:



Стадия 5. Определение сульфидов. Образцы нефти, освобожденные от дисульфидов (а также от H_2S , S и RSH), обрабатывали порошкообразным нитратом ртути(II). Сульфиды переходят в комплексные соединения ртути, выпадающие в осадок, по схеме:



Стадия 6. Определение остаточной серы. После осуществления стадий 1–5 остаточная сера в образцах нефти главным образом представлена тиофеном, бензотиофеном и их производными. Качественную идентификацию и количественное определение остаточной серы проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС).

Учитывая трудоемкость методик определения содержания групп сернистых соединений, данный анализ проводили лишь для исходных образцов с целью получения подробной информации о серосодержащих компонентах, входящих в состав тестируемых образцов нефти.

С целью оценки эффективности экстракционного процесса в пробах нефти после экстракции определяли общее содержание серы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние рабочих и конструктивных параметров центробежного экстрактора на полноту разделения двух фаз. На начальном этапе работы подбирали оптимальные рабочие (соотношение скоростей прокачивания легкой и тяжелой фаз, скорость вращения ротора ЦЭ) и конструктивные (внутренний диаметр фторопластового кольца гидрозатвора) параметры процесса экстракции в ЦЭ для всех экстракционных систем. Частота вращения ротора ЦЭ влияет на интенсивность перемешивания двух фаз и на полноту их разделения на экстракт (экстрагент, содержащий соединения серы после их извлечения из нефти в ЦЭ) и рафинат (нефть после экстракции соединений серы в ЦЭ) на выходе из ЦЭ. При использовании в качестве экстрагентов органических реагентов частота вращения ротора составляла максимальную величину для данной лабораторной модели

ЦЭ 50 Гц, что соответствует 2700 об/мин. При снижении частоты вращения ротора возникает проблема с полнотой разделения фаз. В случае применения в качестве экстрагентов водных растворов неорганических кислот скорость вращения ротора не должна превышать 20–30 Гц (1200–1500 об/мин), в противном случае образуется стойкая эмульсия, забивающая камеры и системы вывода фаз ЦЭ. Скорость подачи экстрагента и нефти так же, как и скорость вращения ротора, влияет на массообмен между двумя фазами и их разделение. Подбор скоростей прокачивания фаз индивидуален и зависит от физико-химических свойств экстракционных систем. В целом чем ниже разность плотностей компонентов экстракционной системы, тем меньше должна быть скорость их подачи в ЦЭ. Например, значения плотностей девонской нефти и метанола близки ($\Delta\rho = 76.7 \text{ кг/м}^3$), соответственно скорость подачи экстрагента составила 0.34 мл/мин при максимальной скорости вращения ротора ЦЭ, в то время как для системы ацетон–СВН ($\Delta\rho = 174.6 \text{ кг/м}^3$) скорость прокачивания ацетона составила 2 мл/мин при той же скорости вращения ротора. Стоит отметить, что повышение температуры нефтяного сырья до 50–70°C позволяет увеличить скорость прокачивания обеих фаз в 1.5–3 раза. На полноту разделения легкой и тяжелой фаз влияет величина радиуса переливного порога тяжелой фазы. Данная величина определяется конструкцией ЦЭ (внутренним диаметром вставки, выполненной в виде фторопластового кольца и помещенной в гидрозатвор ЦЭ). Для подбора диаметра вставки использовали формулу, предоставленную разработчиками ЦЭ:

$$r_t = \sqrt{r_n^2 - \rho_l/\rho_t (r_n^2 - r_l^2)},$$

где $r_l = 6.5 \text{ мм} = \text{const}$; $r_n = (0.8–0.9)r$; $r = 16.5 \text{ мм}$ – радиус камеры разделения; ρ_l/ρ_t – отношение плотностей легкой и тяжелой фаз. Величина $0.8r$ используется при расчетах в случае, когда раствор экстрагента является легкой фазой, $0.9r$ – тяжелой фазой. Расчет радиуса переливного порога тяжелой фазы необходимо проводить с точностью до десятых долей миллиметра.

Подбор экстракционной системы для выделения соединений серы из образцов нефти. Изучена экстракционная способность неорганических и органических экстрагентов для извлечения соединений серы из двух образцов нефтей. Результаты извлечения серы из анализируемых образцов представлены в табл. 2. Применение неорганических кислот – серной (>40%) и азотной (>2 М) – позволяет извлекать от 22 до 54% серы, однако при этом в значительной степени разрушается структура нефти, что в свою очередь приводит к забиванию камеры смешения и системы вывода фаз в ЦЭ продуктами окисления. Применение

Таблица 2. Результаты экстракционного выделения серы из Девонской и сверхвязкой нефтей различными экстрагентами ($n = 3$, $P = 0.95$)

Экстрагент	Девонская нефть			Сверхвязкая нефть		
	исходное содержание общей S, мас. %	содержание S после экстракции, мас. %	степень извлечения S, %	исходное содержание общей S, мас. %	содержание S после экстракции, мас. %	степень извлечения S, %
ТГФ–H ₂ O (1 : 1)	1.5 ± 0.3	1.2 ± 0.3	20.0	4.3 ± 0.6	3.4 ± 0.2	20.9
Пиридин–H ₂ O (4 : 1)	1.5 ± 0.3	1.3 ± 0.2	13.3	4.3 ± 0.6	3.5 ± 0.5	18.6
Пиридин–H ₂ O (1 : 1)	1.5 ± 0.3	1.4 ± 0.2	6.7	4.3 ± 0.6	4.0 ± 0.4	7.0
ДМФ–H ₂ O (1 : 1)	1.5 ± 0.3	1.3 ± 0.1	13.3	4.3 ± 0.6	3.9 ± 0.4	9.3
ДМФ–H ₂ O (10 : 1)	1.5 ± 0.3	–	–	4.3 ± 0.6	3.5 ± 0.6	18.6
Метанол	1.5 ± 0.3	1.3 ± 0.3	13.3	4.3 ± 0.6	3.9 ± 0.5	9.3
Этанол	1.5 ± 0.3	1.4 ± 0.2	6.7	4.3 ± 0.6	4.1 ± 0.7	4.7
Ацетон	1.5 ± 0.3	1.3 ± 0.4	13.3	4.3 ± 0.6	3.9 ± 0.5	9.3
Ацетонитрил	1.5 ± 0.3	–	–	4.3 ± 0.6	3.9 ± 0.6	9.3
Ацетонитрил–H ₂ O (1 : 1)	1.5 ± 0.3	1.4 ± 0.3	6.7	4.3 ± 0.6	4.0 ± 0.8	7.0
Минеральные кислоты (H ₂ SO ₄ , HNO ₃)	1.5 ± 0.3	1.5 ± 0.3– 1.4 ± 0.2	6.7	4.3 ± 0.6	4.2 ± 0.6– 4.1 ± 0.9	2.4–4.7
NaOH	1.5 ± 0.3	1.5 ± 0.2	0	4.3 ± 0.6	4.2 ± 0.4	2.4

водных растворов неорганических кислот с меньшей концентрацией позволяет избежать указанной проблемы, однако степень извлечения серы за одну ступень экстракции значительно снижается (до 6.7 и 4.7% для девонской нефти и СВН соответственно). Аналогичная картина наблюдается и для экстракционной системы девонская нефть–ацетонитрил. Следует отметить, что для работы с неорганическими кислотами целесообразно применять ЦЭ с тефлоновым покрытием. В случае использования систем на основе ДМФ, ТГФ, пиридина, ацетона для экстракционного выделения серы из девонской нефти, а также смесей ТГФ–вода (1 : 1), пиридин–вода (4 : 1) для СВН наблюдается разбавление нефти, при этом содержание органических растворителей в ней составляет свыше 10%. Экстракция соединений серы из СВН чистым ДМФ в используемой нами конструкции ЦЭ инструментально невозможна, поскольку отношение плотностей двух фаз превышает пороговое значение для ЦЭ, равное 0.95. Таким образом, для последующих исследований выбрали реагенты, которые не смешиваются с нефтями или разбавляют их в процессе экстракции не более чем на 10%. Экстракционные системы ДМФ–H₂O (10 : 1)–СВН и метанол–девонская нефть соответствуют перечисленным условиям и позволяют извлекать 18.6 и 13.3% серы соответственно за одну стадию экстракции.

Окисление соединений серы. Влияние дополнительной пробоподготовки. Для увеличения степе-

ни выделения серы из образцов нефти предложено использовать предварительное окисление сульфидов, тиофенов и их производных до сульфоксидов и сульфонов с последующей их экстракцией метанолом и ДМФ. Кислородосодержащие соединения серы более полярны, что объясняет их более эффективную экстракцию из нефтяного сырья по сравнению с сероорганическими соединениями. В качестве окислителей использовали наиболее доступные, дешевые и экологически чистые реагенты – пероксид водорода и озон. Окисление соединений серы пероксидом водорода проводили как в присутствии уксусной кислоты, так и без нее. Для интенсификации процесса окисления использовали УЗ-обработку нефтяного образца в течение 1ч и нагревание до 50°C.

Результаты экстракционного выделения серы из тестируемых образцов нефти приведены в табл. 3. Проведенный анализ образцов до и после пробоподготовки показал, что она незначительно влияет (в пределах погрешности прибора) на изменение содержания общей серы, в связи с этим потери соединений серы в ходе пробоподготовки не учитывались при дальнейших расчетах. Для девонской нефти использовали 15%-ный раствор пероксида водорода, поскольку при более высокой концентрации наблюдаются явные признаки разрушения структуры нефти. Стоит отметить, что нагревание до 50°C, УЗ- или магнитная обработка нефти без окислителя приводят к увели-

Таблица 3. Результаты экстракционного выделения серы из Девонской и сверхвязкой нефтей после дополнительной пробоподготовки ($n = 3, P = 0.95$)

Дополнительная пробоподготовка	Экстрагент – метанол						Экстрагент – ДМФ, сверхвязкая нефть		
	Девонская нефть			сверхвязкая нефть			исходное содержание общей S, мас. %	содержание S после экстракции, мас. %	степень извлечения S, %
	исходное содержание общей S, мас. %	содержание S после экстракции, мас. %	степень извлечения S, %	исходное содержание общей S, мас. %	содержание S после экстракции, мас. %	степень извлечения S, %			
O ₃ , 50°C, УЗ	1.5 ± 0.3	1.0 ± 0.1	33.3	4.3 ± 0.6	3.2 ± 0.2	25.6	4.3 ± 0.6	1.9 ± 0.3	55.8
30%-ный H ₂ O ₂ , 50°C, УЗ	1.5 ± 0.3	1.2 ± 0.1	20.0	4.3 ± 0.6	3.6 ± 0.3	16.3	4.3 ± 0.6	2.9 ± 0.2	33.6
30%-ный H ₂ O ₂ + 50%-ная CH ₃ COOH, 50°C, УЗ	1.5 ± 0.3	1.0 ± 0.1	33.3	4.3 ± 0.6	3.1 ± 0.3	27.9	4.3 ± 0.6	1.7 ± 0.2	60.5

чению степени извлечения серы не более чем на 2–7%. Аналогичная картина наблюдается при воздействии на нефть пероксида водорода и озона в отсутствие уксусной кислоты и дополнительной обработки, позволяющей интенсифицировать процесс окисления серосодержащих соединений. Ультразвуковая обработка приводит к образованию эмульсии, которая способствует увеличению площади поверхности контакта двух фаз, соответственно и скорости окисления.

Умеренное нагревание и наличие протонирующего агента (уксусной кислоты) в процессе окисления положительно влияют на эффективность образования сульфоксидов и сульфонов. Применение комплексного подхода в процессе окисления соединений серы в образцах нефти с последующей экстракцией в ЦЭ позволило повысить степень извлечения серосодержащих компонентов из девонской нефти до 33.3, из СВН – до 60.5% за одну стадию экстракции. Следует отметить, что при окислении с дополнительной УЗ-обработкой и нагреванием тип окислителя практически не влияет на результат экстракции серы для обоих образцов нефти. Так, для СВН применение пероксида водорода позволяет повысить степень извлечения серы лишь на 2–5% по сравнению с результатом, полученным с использованием озона в качестве окислителя.

Исследования в направлении изучения эффективности экстракционных реагентов для выделения соединений серы, а также подбора экстрагентов для селективного извлечения групп серосодержащих соединений из сырых нефтей с различными физико-химическими характеристиками будут продолжены.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00904).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефти и газовые конденсаты России: Справочник. Т. 1. Нефти Европейской части и газовые конденсаты России / Под ред. Демиденко К.А. М.: Техника, 2000. 192с.
2. Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза / Под ред. Бахтязина Р.Н. Уфа: Нефтегазовое дело, 2017. 324 с.
3. *Srivastava V.C.* An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels // RSC. Adv. 2012. V. 2. P. 759.
4. *Javadli R., Klerk A.* Desulfurization of heavy oil // Appl. Petrochem. Res. 2012. V. 1. P. 3.
5. *Al-Zahrani I., Basheer C., Htun T.* Application of liquid-phase microextraction for the determination of sulfur compounds in crude oil and diesel // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1330. P. 97.
6. *Mokhtar W., Bakar W., Ali R., Kadir A.* Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box–Behnken design // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2014. V. 45. P. 1542.
7. *Сафаров Б.Ж., Шамсиева М.Б., Нормуродов Б.Р.* Извлечение нефтяных сульфидов и сульфоксидов из высокосернистых дизельных дистиллятов экстракционным методом // Молодой ученый. 2014. № 9. С. 200.
8. *Okhlobystina A.V., Okhlobystin A.O., Letichevskaya N.N., Abdulaeva V.F., Movchan N.O., Berberova N.T.* Alternative method for the desulfurization of hydrocarbon fuels // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 104.
9. *Ляпина Н.К., Марченко Г.Н., Парфенова М.А., Галкин Е.Г., Нугуманов Р.М., Гришина Р.Е.* Сероорганические соединения нефти архангельско-танайского месторождения // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 1. С. 33.
10. *Копылов А.Ю., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Инбаев Р.К.* Совершенствование технологии демеркаптанзации тенгизской нефти на основе экстракционного процесса // Химическая промышленность сегодня. 2010 № 4. С. 45.

11. *Анисимов А.В., Тараканова А.В.* Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2008. Т. 52. С. 32.
12. *Акопян А.В., Федоров Р.А., Анисимов А.В., Есева Е.А., Караханов Э.А.* Пероксидное окислительное обессеривание сырой нефти // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 754.
13. *Уханов С.Е., Рябов В.Г., Зинзюк В.В., Няшин В.А.* Сравнительная эффективность демеркаптанализации широкой фракции легких углеводородов // Вестн. Перм. гос. ун-та. Химическая технология и биотехнология. 2009. Т. 9. С. 170.
14. *Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Pionel L., Lamoni-er C.* Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur contents: a review // *Catalysts*. 2018. V. 8 (9). P. 344. www.mdpi.com/2073-4344/8/9/344. (23.08.2018)
15. *Ja'faria M., Ebrahimib S.L., Khosravi-Nikoua M.R.* Ultrasound-assisted oxidative desulfurization and denitrogenation of liquid hydrocarbon fuels: A critical review // *Ultrasonics—Sonochemistry*. 2018. V. 40. P. 955.
16. *Shang H., Zhang H., Du W., Liu Z.* Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oils: A review // *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. V. 19. P. 1426.
17. *Zhao D.S., Liu R., Wang J., Liu B.* Photochemical oxidation -ionic liquid extraction coupling technique in deep desulfurization of light oil // *Energy Fuels*. 2008. V. 22. P. 1100.
18. ГОСТ Р 51858-2002 Нефть. Общие технические условия / Сырая нефть. Технические условия. Методы анализа: Сборник национальных стандартов. М.: Стандартинформ, 2006. 12 с.