

Особенности структуры частиц CO_2 -асфальтенов гудрона, осажденных с использованием различных органических разбавителей

Методом просвечивающей электронной микроскопии проведено исследование структуры частиц CO_2 -асфальтенов, выделенных из образца гудрона в процессе GAS (gas anti-solvent) с использованием гептана, толуола и их смеси (гептола) в качестве разбавителей. Показано, что CO_2 -асфальтены, несмотря на меньшую ароматичность и полярность по сравнению с C_7 -асфальтенами, имеют схожую с ними нерегулярную слоистую внутреннюю структуру, а также близкое распределение числа ароматических слоев и расстояние между слоями в упаковках образующихся кристаллитов. Тип используемого разбавителя гудрона влияет не только на выход и состав осаждаемых в их присутствии CO_2 -асфальтенов, но и на степень упорядоченности и размеры слоев полициклических ароматических фрагментов молекул, формирующих их структуру. В этой связи толуол в качестве разбавителя обеспечивает получение CO_2 -асфальтенов, которые по своей молекулярной структуре и структурным параметрам сопоставимы с частицами C_7 -асфальтенов.

Ключевые слова: асфальтены, гудрон, сверхкритический диоксид углерода, анти-растворитель, просвечивающая электронная микроскопия.

Молекулярная и коллоидная структура асфальтенов в значительной степени определяют свойства и поведение нефтяных систем, изучение которых до сих пор является предметом большого количества экспериментальных и теоретических исследований [1–3]. Однако на сегодняшний день не существует единого подхода к выделению и количественному анализу нефтяных асфальтенов, определенных не по химической структуре, а по растворимости, а точнее нерастворимости в определенной группе растворителей. Как показывают проведенные экспериментальные исследования, содержание или выход асфальтенов, а также их состав, свойства, структурные характеристики и морфология выделенных частиц зависят не только от типа выбранного углеводородного осадителя [4–6], но и от условий конкретного метода разделения, в частности времени осаждения и степени промывки образующегося осадка [7, 8]. В связи с этим использование сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2), выступающего в качестве эффективного анти-растворителя и осадителя асфальтенов, открывает перспективы создания нового подхода к выделению и анализу асфальтенов.

Нами было изучено влияние параметров на выход и свойства осадка, выделяемого из образца нефти с использованием СК-CO_2 в режиме процесса GAS (gas anti-solvent) [9]. Установлено, что увеличение температуры процесса выше 70°C в области давлений больше 20 МПа способствует повышению

селективности разделения компонентов смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), концентрированию наиболее полярных и высокомолекулярных компонентов в составе осаждаемых фракций и получению более сухих твердых частиц. Помимо этого, добавление небольших количеств углеводородных разбавителей к нефти благоприятно влияло на селективность разделения, способствуя увеличению полярности и ароматичности фракций CO_2 -асфальтенов, которые приближались по свойствам к C_7 -асфальтенам в случае добавок толуола. Вместе с тем, актуальным и открытым остается вопрос особенностей структуры CO_2 -асфальтенов, образующихся при использовании различных органических разбавителей, добавление которых становится особенно важным при разделении нефтяных остатков вследствие их высокой вязкости, ингибирующей процессы агрегации, флокуляции и осаждения асфальтенов [10, 11].

Для изучения морфологии и структуры частиц асфальтенов широкое распространение получили методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ). Причем, если РЭМ позволяет определить размер, форму и структуру поверхности [4, 12, 13], то ПЭМ в режиме высокого разрешения (HRTEM) дает возможность визуализировать структуру на молекулярном уровне, оценить распределение и рассчитать усредненные значения таких структурных параметров, как число ароматических слоев (полициклических аромати-

ческих фрагментов (ПАФ) молекул) в упаковках кристаллитов, расстояние между ароматическими листами (межслоевое расстояние) и диаметр листа (длина слоя) [14].

Цель данной работы — изучение структурных особенностей и элементного состава CO_2 -асфальтенов, выделенных из образца гудрона с использованием различных органических разбавителей, с привлечением методов ПЭМ и пиролизической газовой хроматографии.

Для проведения экспериментов использовался диоксид углерода высокой чистоты (99,99%), изготовленный по ТУ 2114-011-45905715–2012. В качестве органических разбавителей использовали толуол (ос. ч., 99,5%) по СТП ТУ СОМР 2-021-06 и *n*-гептан (э., 99%) по ГОСТ 25828–83, а также их смесь (гептол) с массовым соотношением компонентов 1:1. Асфальтены были выделены из образца остатка вакуумной перегонки нефти (гудрон), который имел динамическую вязкость при 100°C равную 1400 мПа·с, плотность — 1,007 г/см³, коксуюемость (по Конрадсону) 19,6% мас. и содержание серы 3% мас.

Выделение CO_2 -асфальтенов проводилось на лабораторной установке высокого давления простого типа в режиме процесса GAS, включающего стадии загрузки исходного образца и закачки CO_2 в осадительный сосуд, смешивания и осаждения в статических условиях при заданных параметрах температуры и давления, разделения фаз фильтрацией и последующую промывку/осушку образующегося нерастворимого осадка на фильтре в динамических условиях с непрерывным нисходящим потоком СК- CO_2 через сосуд.

Осаждение проводилось при температуре 110°C и давлении 30 МПа в течение не менее 1 ч, выбранных на основании результатов предыдущих исследований выделения асфальтенов из образца нефти [9]. Массовое соотношение органического разбавителя к пробе гудрона варьировалось от 3:1 до 7:1 в зависимости от типа разбавителя. Отношение массы CO_2 , закаченного в сосуд на стадии осаждения, к массе предварительно загруженной смеси поддерживалось на постоянном уровне и составляло примерно 2. Количество CO_2 контролировалось с помощью кориолисового расходомера, установленного на всасывающей линии насоса. Более подробное описание узлов и комплектующих установок, а также условий и методики проведения эксперимента можно найти в наших предыдущих работах [9, 15].

Выделение C_7 -асфальтенов из образца исходного гудрона проводилось согласно стандартной методике IP 143 при исходном соотношении гептан/гудрон равном 30 мл/г.

Определение содержания углерода, водорода, азота и серы осуществлялось с помощью эле-

ментного анализатора Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Великобритания). Анализатор выполнен в виде единого блока и оснащен системой подачи пробы, реакторной печью, системой поглотителей, хроматографической колонкой и детектором по теплопроводности. Принцип метода заключается в сжигании пробы нефтяного образца в атмосфере чистого кислорода с образованием CO_2 , H_2O , N_2O и SO_2 с последующим хроматографическим разделением и регистрацией.

Анализ структуры асфальтенов проводился методом ПЭМ. Электронные микрофотографии были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL, Япония) в режиме высокого разрешения (HRTEM) с использованием ускоряющего напряжения 200 кВ. Перед анализом нефтяные образцы измельчали и затем диспергировали в изопропанол (99,5% мас.) с помощью ультразвуковой обработки в течение 2 мин. Далее 1–2 капли полученной суспензии нанесли на медную микросетку, покрытую слоем поливинилформаль/углерод, сушили и после помещали в прибор для последующего анализа. Статистическая обработка полученных микрофотографий для установления характеристик укладки образцов была проведена в программном обеспечении ImageJ [16].

Анализируемым объектам исследования были даны следующие условные обозначения: C_7 -асфальтены — образец А-Г; CO_2 -асфальтены, полученные с применением в качестве разбавителя *n*-гептана — образец А-1, гептола — образец А-2 и толуола — образец А-3.

Элементный состав C_7 -асфальтенов и CO_2 -асфальтенов, полученных с использованием различных разбавителей, а также выход соответствующих фракций представлены в **табл. 1**. Как видно, выход CO_2 -асфальтенов при заданных условиях осаждения превышает выход C_7 -асфальтенов в 1,4–1,7 раз в

Таблица 1

Показатель	Образец			
	А-Г	А-1	А-2	А-3
Выход асфальтенов, % мас.	8,5	13,6	14,8	11,9
Содержание элементов, % мас.:				
С	85,16	85,77	85,42	85,45
Н	7,71	8,57	8,82	8,50
Н	1,46	1,05	0,96	1,04
S	3,70	3,46	3,66	3,71
O*	1,97	1,15	1,14	1,30
H/C, моль/моль	1,08	1,20	1,24	1,19

*Определено по разнице.
А-Г — C_7 -асфальтены; А-1, А-2, А-3 — CO_2 -асфальтены, полученные с применением в качестве разбавителя *n*-гептана (А-1), гептола (А-2) и толуола (А-3).

зависимости от типа используемого разбавителя. С одной стороны, это подтверждает способность СК-СО₂ выступать в качестве эффективного антирастворителя и осадителя по отношению к тяжелым полярным компонентам нефтяных систем, а с другой стороны может свидетельствовать о соосаждении смол вместе с частицами асфальтенов. Невозможность избежать соосаждения смол и, как следствие, снижения ароматичности и полярности осаждаемых фракций даже при проведении процесса GAS в области более высоких температур и давлений, способствующих повышению селективности разделения компонентов САВ, наблюдалась нами при выделении СО₂-асфальтенов из образца нефти [9] и также согласуется с результатами исследования свойств СО₂-асфальтенов, полученных в ячейке высокого давления [17].

Соосаждение смол подтверждается данными элементного анализа частиц, показывающего более высокое содержание водорода и значения соотношения Н/С для фракций СО₂-асфальтенов по сравнению с С₇-асфальтенами гудрона (см. табл. 1). Смолы имеют меньшую ароматичность и более высокие атомные соотношения Н/С по сравнению с асфальтенами, для которых данный показатель, как правило, находится в диапазоне 0,9–1,2 [18]. В нашем случае атомное соотношение Н/С для С₇-асфальтенов составляло 1,08 и 1,19–1,24 для СО₂-асфальтенов, соответственно. Причем для фракций СО₂-асфальтенов Н/С увеличивалось в ряду разбавителей толуол < гептан < гептол и коррелировало с ростом выхода осадка.

Также необходимо отметить, что если в случае толуола и гептана значения Н/С находились на верхней границе, характерной для асфальтенов, то при использовании гептола превышали ее, свидетельствуя о заметной доле более низкомолекулярных компонентов с меньшей степенью ароматичности в составе данных фракций СО₂-асфальтенов. Толуол в качестве разбавителя обеспечивал не только более высокую ароматичность, но и более высокую полярность СО₂-асфальтенов, как можно видеть по большему содержанию гетероатомов, в частности серы и кислорода, в образце А-3 по сравнению с А-1 и А-2 (см. табл. 1).

Как известно, толуол имеет более высокий параметр растворимости по сравнению с гептаном и способствует ослаблению взаимодействия между молекулами асфальтенов и отталкиванию их поверхностей в растворе, тем самым снижая тенденцию к агрегации [19]. Это свойство толуола, связанное со сродством и возможностью π-π взаимодействия ароматического кольца и ПАФ в молекулах смол и асфальтенов, по всей видимости способствует ослаблению взаимодействия компонентов САВ и

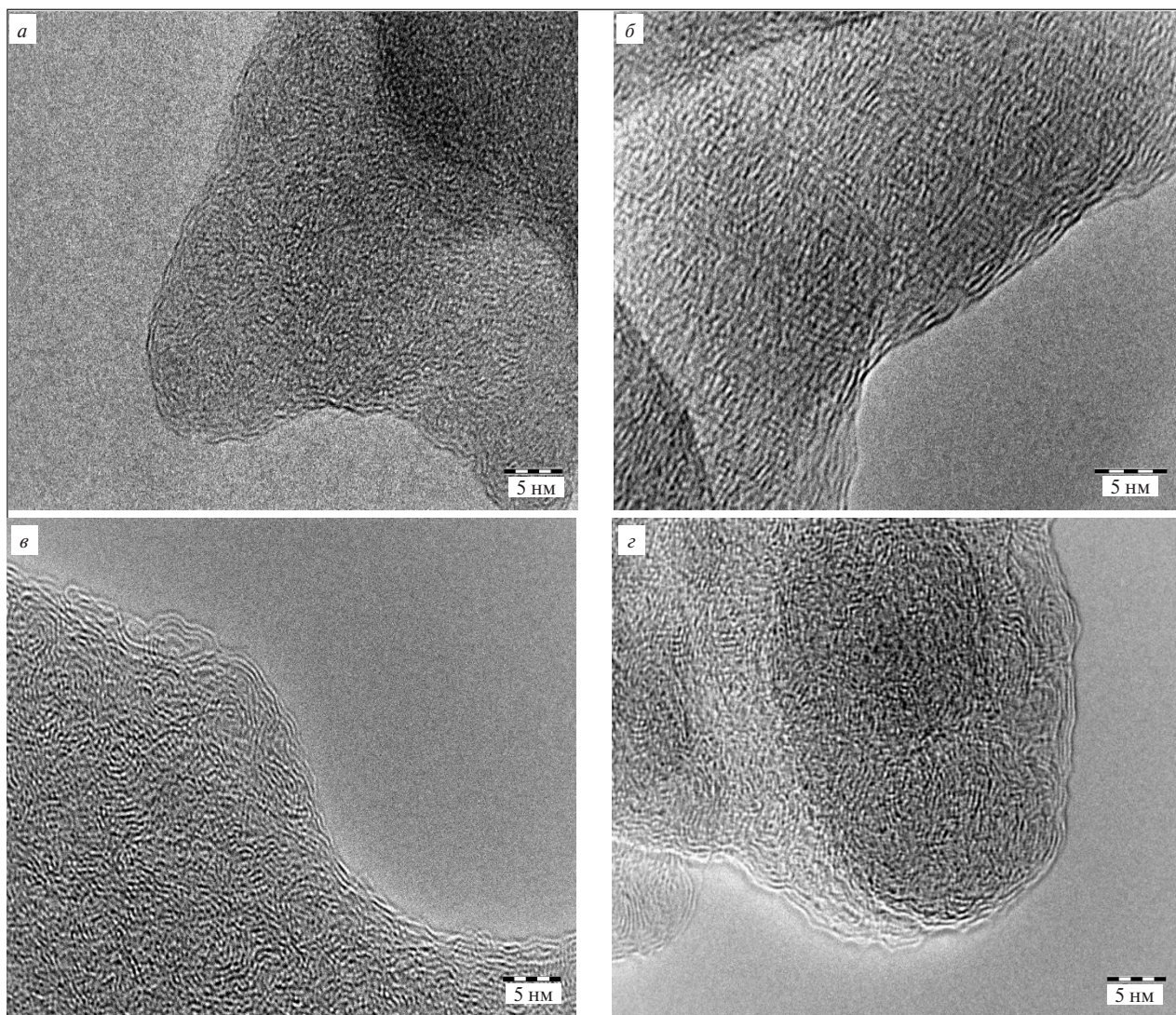
препятствует соосаждению смол из раствора вместе с асфальтенами в присутствии такого сильного осадителя как СК-СО₂. Как следствие, наблюдается меньший выход и более высокая ароматичность и полярность осаждаемых СО₂-асфальтенов при разбавлении образца гудрона толуолом по сравнению с использованием гептана и даже гептола. Это хорошо согласуется с результатами исследования влияния небольших добавок растворителей к образцу нефти на свойства СО₂-асфальтенов [9].

Известно, что асфальтены имеют слоистую внутреннюю структуру, подобную графиту. Слоистые «упаковки» размером несколько нанометров за счет склонности асфальтенов к ассоциации образуют частицы размером до 50 нм. Эти частицы, в свою очередь, способны образовывать крупные агломераты, достигающие 500 нм [20].

Для установления внутренней структуры полученных образцов СО₂-асфальтенов, а также С₇-асфальтенов гудрона использовался метод ПЭМ высокого разрешения. Микрофотографии объектов при разрешении 5 нм представлены на **рисунке**.

На представленных ПЭМ-микрофотографиях для всех образцов наблюдается слоистая внутренняя структура, что согласуется с имеющимися данными и позволяет провести сравнительный анализ их структурных параметров. На микрофотографиях структуры, соответствующие ПАФ, наблюдаются в виде черных линий, а структуры, соответствующие алкильным цепям, обладают недостаточной в сравнении с ПАФ интенсивностью и плохо прослеживаются.

Слоистые упаковки для всех образцов расположены с разной степенью упорядоченности. Несмотря на это, прослеживается общая тенденция к преимущественному упорядочению слоев по краям частиц. Более хаотично расположенные «пачки» кристаллитов отмечены в центральной части агломератов. При этом среди исследуемых асфальтенов образец СО₂-асфальтенов А-2, выделенный с использованием гептола, выделяется наименьшей степенью упорядоченности структуры (см. рисунок, б). Данная фракция имеет наибольшее содержание водорода и наименьшую ароматичность, что является результатом присутствия значительной доли более низкомолекулярных компонентов гудрона, в частности смол, как отмечалось ранее. Смолы имеют схожую с асфальтенами молекулярную структуру, однако отличаются меньшей долей ароматического углерода и количеством колец в ПАФ, а также увеличенной длиной алкильных заместителей [18]. В совокупности, учитывая пространственные затруднения при укладке слоев, снижение энергии взаимодействия ПАФ и возрастающую полидисперсность на молекулярном уровне, это может приводить к формированию менее упорядоченной структуры частиц.



ПЭМ-микрофотографии образцов асфальтенов:
a – А-1; *б* – А-2; *в* – А-3; *г* – А-Г

Стоит отметить, что среди всех образцов не выявлено четких концентрических структур с закругленными краями. Подобные структуры характерны для асфальтенов нефтяных образцов, которые не подвергались термическому воздействию. Считается, что причиной их образования, а также структур, напоминающих форму цветной капусты, являются боковые алкильные заместители, препятствующие укладке ароматических листов и быстро подвергающиеся крекингу из-за низкой энергии связей С–С в алифатических цепочках [13]. Структурные изменения, связанные с вероятным разрушением алкильных цепочек, могут происходить даже при воздействии электронного пучка микроскопа на образец [13, 21]. Так, при анализе методом ПЭМ и облучении образца С₇-асфальтенов нефти в течение 10 мин изначально переплетенная структура с краями, напоминающими цветную капусту, претерпе-

вала перестройку, приводя к формированию более сжатой структуры с хорошо различимыми ровными и резкими краями [13].

В табл. 2 представлены усредненные структурные параметры исследуемых образцов асфальтенов, полученные в результате анализа микрофотографий. Показатели были рассчитаны исходя из обработки порядка десяти изображений с выявлением и измерением более 350 линий для каждого образца.

Несмотря на широкое количественное распределение, среднее число ароматических слоев в упаковках образцов асфальтенов составляло примерно 3, что хорошо согласуется с представлениями об асфальтенов как о классе соединений растворимых в толуоле. Данная классификация диктует требования к молекулярной структуре, накладывая ограничение на количество слоев, которое должно соответствовать 2–3 молекулам в упаковке [14]. Более прочное

Таблица 2

Параметр	Образец			
	А-Г	А-1	А-2	А-3
Среднее число слоев в «упаковке»	3,24	3,11	3,07	2,97
Среднее межслоевое расстояние, нм	0,39	0,41	0,38	0,39
Средняя длина слоя, нм	1,99	2,51	1,53	2,31

межмолекулярное взаимодействие и формирование более упорядоченной структуры с увеличением размеров кристаллитов приводило бы к отсутствию ее растворимости в толуоле. Несмотря на близкое процентное распределение числа слоев в упаковках, наблюдаемое для всех образцов, можно проследить закономерность в изменении средних значений данного параметра. В частности, среднее число слоев снижается при переходе от C_7 -асфальтенов к CO_2 -асфальтенам. Это можно объяснить увеличением доли водорода и алифатического углерода в результате роста содержания смол в составе CO_2 -асфальтенов. Как следствие, увеличение количества и/или размеров алкильных цепочек уменьшает размеры образующихся упаковок молекул из-за возрастающего пространственного отталкивания между ними.

В свою очередь, среди CO_2 -асфальтенов по мере увеличения доли толуола в составе разбавителя и переходе от образца А-1 к образцу А-3, соответственно, также происходит некоторое снижение усредненного количества слоев (см. табл. 2). Данное снижение может быть вызвано тем, что энергия ассоциации асфальтенов в гептане выше, чем в толуоле вследствие ароматических взаимодействий между молекулами толуола и асфальтенов [22], препятствующих стэкингу последних при осаждении.

Межслоевое расстояние для CO_2 -асфальтенов слабо зависит от типа используемого разбавителя и изменяется в узком диапазоне 0,38–0,41 нм для образцов А1–А3, находясь при этом на достаточном удалении от значений, характерных для хорошо упорядоченных слоев углеродных структур. Структура асфальтенов может приближаться к графитоподобной структуре (межслоевое расстояние около 0,335 нм) только в результате воздействия на нефтяное сырье повышенных температур и протекания реакций деалкидирования молекул, благоприятствующих стэкингу при осаждении асфальтенов. Например, такая перестройка структуры различных фракций асфальтенов нефти наблюдалась в результате ее гидроочистки, проводимой при температурах 400–420°C [13]. Необходимо отметить, что среднее межслоевое расстояние для CO_2 -асфальтенов было сопоставимо, а в случае использования толуола в качестве разбавителя (А-3) идентично расстоянию

между слоями для C_7 -асфальтенов (А-Г), составляющему 0,39 нм. Такое же расстояние между графеноподобными слоями в структуре C_7 -асфальтенов нефти, предварительно очищенных от смол, наблюдали в работе [21].

Длина ароматических слоев также, как и количество слоев в упаковках имела широкое распределение. Причем средние значения существенно превышали длину ПАФ, наблюдаемую для молекул типичных нефтяных асфальтенов и составляющую порядка 1 нм, что соответствует приблизительно 7 конденсированным кольцам в ароматической системе [14, 23]. Это может быть связано со структурными изменениями, происходящими при термическом воздействии в процессе первичной атмосферно-вакуумной перегонки нефти, о чем упоминалось ранее. Отрыв/разрушение алкильных цепей в молекулах асфальтенов в результате мягкого термического крекинга может инициировать протекание реакций конденсации ароматических колец, приводящих к образованию ПАФ большего размера.

Важно отметить, что если число слоев и межслоевое расстояние являются сопоставимыми для всех образцов асфальтенов, то длина слоев изменится в значительной степени в зависимости от условий осаждения. Так, CO_2 -асфальтены, полученные с разбавлением образца гудрона гептаном (А-1), имеют наибольшую длину, превышающую среднюю длину слоя для C_7 -асфальтенов приблизительно на 0,5 нм (см. табл. 2). Поскольку в условиях процесса GAS практически исключены термические превращения, данные структурные различия можно попытаться обосновать соосаждением смол. Известно, что асфальтены и смолы за счет прочного межмолекулярного взаимодействия могут образовывать гетерогенные мицеллы в составе нефтяных систем, причем взаимодействия между смолами и асфальтенами предпочтительнее по сравнению с взаимодействиями между асфальтенами [18]. Как следствие, можно допустить, что их совместное осаждение в присутствии гептана создает предпосылки для возникновения в составе структуры слоев ПАФ с большим количеством колец и увеличенными размерами при визуализации методом ПЭМ.

Использование гептола наоборот приводит к уменьшению средней длины слоя относительно C_7 -асфальтенов примерно на 0,5 нм. Можно предположить, что в данном случае присутствие толуола в составе гептола ослабляет межмолекулярное взаимодействие смол и асфальтенов таким образом, что смолы, присутствующие в наибольшем количестве в образце А-2, отдельно/наряду с асфальтенами участвуют в формировании слоистой структуры. При этом меньшие размеры ПАФ у данных молекул

приводят к заметному уменьшению среднего размера слоев образующихся кристаллитов. В свою очередь, чистый толуол препятствует активному соосаждению смол из раствора, что приводит к схожести с C_7 -асфальтенами распределению длин слоев в наблюдаемых структурах и наименьшей разнице между средними длинами слоя для образцов А-Г и А-3 (см. табл. 2).

Можно заключить, что CO_2 -асфальтены, несмотря на меньшую ароматичность и полярность по сравнению с C_7 -асфальтенами, имеют схожую с ними нерегулярную слоистую внутреннюю структуру, а также близкое распределение числа ароматических слоев и расстояние между слоями в упаковках кристаллитов. Тип используемого

разбавителя гудрона влияет не только на выход и состав осаждаемых в присутствии CO_2 фракций, но и на структурные характеристики частиц, главным образом размеры слоев ПАФ. Значительная доля смол в составе CO_2 -асфальтенов, образующихся при использовании гептола, приводит к формированию менее упорядоченной структуры с наименьшей средней длиной ароматических листов. В свою очередь толуол в качестве разбавителя обеспечивает получение CO_2 -асфальтенов, которые по своей молекулярной структуре и структурным параметрам сопоставимы с частицами C_7 -асфальтенов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00345).

The method of transmission electron microscopy (TEM) was used to study the structure of particles of CO_2 -asphaltenes precipitated from a vacuum residue sample in the gas anti-solvent (GAS) process using heptane, toluene and their mixture (heptol) as diluents. It has been shown that CO_2 -asphaltenes, despite less aromaticity and polarity compared to C_7 -asphaltenes, have a similar irregular layered internal structure, as well as a close distribution of the stacking number and the interlayer spacing. The type of the diluent used affects not only the yield and composition of the precipitated CO_2 -asphaltenes, but also the degree of order and the size of layers of aromatic cores in the molecules forming their structure. In this regard, toluene as a diluent provides the formation of CO_2 -asphaltenes, which in their molecular structure and structural parameters are comparable to C_7 -asphaltenes particles.

Key words: *asphaltenes, vacuum residue, carbon dioxide anti-solvent, transmission electron microscopy (TEM).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mullins O. C., Sabbah H., Eyssautier J. et al. – Energy Fuels. – 2012. – V. 26. – P. 3986–4003.
2. Rashida Z., Wilfreda C. D., Gnanasundaram N. et al. – Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – V. 176. – P. 249–268.
3. Alimohammadi S., Zendehboudi S., James L. – Fuel. – 2019. – V. 252. – P. 753–791.
4. Luo P., Wang X., Gu Y. – Fluid Phase Equilibria. – 2010. – V. 291. – P. 103–110.
5. Ancheyta J., Centeno G., Trejo F. et al. – Energy & Fuels. – 2002. – V. 16. – P. 1121–1127.
6. Pudenzi M. A., Santos J. M., Wisniewski A. et al. – Energy Fuels. – 2018. – V. 32. – P. 1038–1046.
7. Rogel E., Moir M. – Fuel. – 2017. – V. 208. – P. 271–280.
8. Alboudwarej H., Beck J., Svrcek W. Y. et al. – Energy & Fuels. – 2002. – V. 16. – P. 462–469.
9. Магомедов Р. Н., Припахайло А. В., Фомеева Л. С. и др. – Химия и технология топлив и масел. – 2019. – №3. – С. 49–56.
10. Magbool T., Srikiratiwong P., Fogler H. S. – Energy Fuels. – 2011. – V. 25. – P. 694–700.
11. Lawal K. A., Crawshaw J. P., Boek E. S. et al. – Energy Fuels. – 2012. – V. 26. – P. 2145–2153.
12. Sanchez Berna A. C., Camacho Moran V., Romero Guzman E. T. et al. – Petroleum Science and Technology. – 2006. – V. 24. – P. 1055–1066.
13. Trejo F., Ancheyta J., Rana M. S. – Energy & Fuels. – 2009. – V. 23. – № 1. – P. 429–439.
14. Sharma A., Groenzin H., Tomita A. et al. – Energy & Fuels. – 2002. – V. 16. – № 2. – P. 490–496.
15. Magomedov R. N., Pripakhaylo A. V., Maryutina T. A. – J. Supercrit. Fluids. – 2017. – V. 119. – P. 150–158.
16. Schneider C. A., Rasband W. S., Eliceiri K. W. – Nature Methods. – 2012. – V. 9. – № 7. – P. 671–675.
17. Wang X., Gu Y. – Energy Fuels. – 2011. – V. 25. – P. 5232–5241.
18. Andersen S. I., Speight J. G. – Petroleum Science and Technology. – 2001. – V. 19 (1–2). – P. 1–34.
19. Wang S., Liu J., Zhang L., Masliyah J., Xu Z. – Langmuir. – 2010. – V. 26 (1). – P. 183–190.
20. Perez-Hernandez R., Mendoza-Anaya D., Mondragon-Galicia G. et al. – Fuel. – 2003. – V. 82. – P. 977–982.
21. Camacho-Bragado G. A., Santiago P., Marin-Almazo M. et al. – Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 2761–2766.
22. Sedghi M., Goual L., Welch W., Kubelka J. – J. Phys. Chem. B. – 2013. – V. 117. – P. 5765–5776.
23. Zheng C., Zhu M., Zhang D. – Energy Procedia. – 2017. – V. 105. – P. 143–148.