

УДК 665.6.03:665.7.033.28:543.42

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БИТУМИНОЗНЫХ НЕФТЕЙ

© 2023 г. Е. Ю. Коваленко^{1,*}, Т. А. Сагаченко^{1,**}, Р. С. Мин^{1,***}, В. Д. Огородников^{1,****}, С. А. Перевезенцев^{1,*****}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: kovalenko@ipc.tsc.ru

**e-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

***e-mail: rsm@ipc.tsc.ru

****e-mail: ogorodvd@ipc.tsc.ru

*****e-mail: slay@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Показано, что усредненные молекулы асфальтенов битуминозных нефтей включают не более четырех структурных блоков, скелет которых различается по количеству ароматических и нафтеновых колец и числу атомов углерода в алкильном замещении. Кристаллическая часть макромолекул исследуемых асфальтенов имеет слоистое строение. По количеству слоев пачечной структуры, толщине ее упаковки и среднему диаметру, а также по числу ароматических колец в слое исследуемые асфальтены различаются незначительно.

Ключевые слова: битуминозные нефти, асфальтены, структурно-групповые характеристики

DOI: 10.31857/S0023117723020081, EDN: BGZXGK

ВВЕДЕНИЕ

Острая необходимость в повышении степени рационального использования тяжелых нефтей и тяжелых нефтяных остатков, богатых смолисто-асфальтеновыми веществами, стимулирует рост исследований в области химии высокомолекулярных соединений нефти, в частности асфальтенов.

Одной из причин повышенного интереса к изучению асфальтеновых компонентов является их негативное влияние на процессы переработки нефтяных дисперсных систем. Асфальтены играют существенную роль в образовании твердых продуктов уплотнения, отложение которых на катализаторах приводит к снижению их активности и, как следствие, к снижению эффективности процессов нефтепереработки и облагораживания нефтяного сырья [1, 2]. Решение существующих проблем в значительной степени зависит от объема и глубины информации о химической природе асфальтеновых компонентов различных типов тяжелого углеводородного сырья.

В рамках данного сообщения обсуждаются особенности состава и структуры асфальтенов битуминозных нефтей месторождений Ашальчинское ($\rho = 978.0 \text{ кг/м}^3$, I), Усинское ($\rho = 972.0 \text{ кг/м}^3$, II)

и Нурлатское ($\rho = 964.0 \text{ кг/м}^3$, III), которые различаются по содержанию целевых компонентов и их физико-химическим характеристикам (табл. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Асфальтены (А) осаждали 40-кратным избытком *n*-гексана. Для детализации структуры исходных А их разделяли на фракции высокомолекулярных (ВМА) и низкомолекулярных компонентов (НМА) и фракцию мальтенов (МА), представленную соединениями, адсорбированными/окклюдируемыми молекулами исходных асфальтенов, используя методику, подробно описанную в работах [3, 4].

Строение выделенных образцов изучали методами рентгенодифракционного фазового анализа (РФА) и структурно-группового анализа (СГА), которые в последнее время широко применяются в практике исследования макроорганизации асфальтеновых веществ [4–9]. РФА позволяет получить информацию о геометрических размерах и количественном содержании квазикристаллических пачечных образований в макромолекулах асфальтенов. Метод СГА [10], в основу которого положены сведения о молекулярных массах, элементном составе веществ и распределении прото-

Таблица 1. Характеристика асфальтенов битуминозных нефтей

Образец	Доля в нефти, мас. %	ММ, а.е.м.	Содержание, мас. %			Н\С
			N	S	O	
Асфальтены нефти I	6.40	1655	1.52	5.41	5.58	1.04
Асфальтены нефти II	7.60	1405	1.23	3.77	8.01	1.06
Асфальтены нефти III	11.09	1226	1.65	7.38	3.60	1.18

нов между различными фрагментами их молекул, установленном с помощью спектроскопии ядерно-магнитного резонанса, позволяет оценить общие размеры и степень ароматичности усредненных молекул асфальтенов, определить число ароматических и нафтеновых колец в их нафтоароматической системе и среднее число атомов углерода в боковых алкильных заместителях.

РФА исходных А и их фракций проводили с использованием рентгеновского дифрактометра *Discover D8* фирмы *Bruker* ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.154184$ нм), оборудованном 2D детектором. Дифракционные картины ($2\theta = 5-80^\circ$) регистрировались при комнатной температуре. На основе полученных дифрактограмм с использованием пакетов программ *EVA V.1.3* и *TOPAS V.4.2* были рассчитаны следующие параметры макроструктуры изученных веществ: d_m – расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке; d_r – расстояние между насыщенными структурными фрагментами (близлежащими алифатическими цепями или нафтеновыми кольцами) в пачках; L_a – средний диаметр ароматического слоя; L_c – средняя высота пачки ароматических слоев; M – число ароматических слоев в пачке; N_a – среднее число ароматических колец в слое; f_a – степень ароматичности молекул асфальтенов; ϕ_a – доля атомов углерода в пачечных структурах [11–13].

Спектры ^1H ЯМР снимали на ЯМР–Фурье спектрометре *AVANCE AV 400* фирмы *Bruker*, используя в качестве растворителя CDCl_3 , а в качестве стандарта – тетраметилсилан. Элементный состав образцов определяли на автоматическом анализаторе С, Н, S, N “*Vario EL Cube*”. Молекулярные массы (ММ) измеряли методом криоскопии в бензоле.

Расчет структурно-групповых параметров усредненных молекул образцов А, ВМА, НМА и МА осуществляли по программе, зарегистрированной в Роспатенте (Федеральная служба России по интеллектуальной собственности) [14]. В ходе проведенных расчетов определены: m_a – число структурных блоков в усредненной молекуле; K_o^* , K_a^* и K_n^* – общее число, число ароматических и нафтеновых циклов в структурном блоке; C^* и C_n^* – общее число углеродных атомов и число атомов углерода в парафиновых фрагмен-

тах структурного блока; C_α^* и C_γ^* – количество атомов углерода, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам и количество атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая характеристика асфальтенов. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, содержание А в ряду нефтей I–II–III возрастает, при этом снижается средняя молекулярная масса асфальтеновых компонентов и уменьшается степень ароматичности их макромолекул, на что указывает увеличение атомного отношения Н/С. Наблюдаются различия и в распределении гетероатомов. Так, А нефтей I и III характеризуются повышенным содержанием азота и серы, а А нефти II – повышенным содержанием кислорода.

Результаты фракционирования исследуемых А свидетельствуют о сходном характере распределения их соединений по ММ (табл. 2). Основной вклад в состав асфальтеновых компонентов вносят ВМА (92.2–95.0 отн. %). Доля НМА и МА во всех образцах значительно ниже. При этом А нефтей I и II практически не различаются по содержанию этих фракций (НМА = 3.4 и МА = 3.4 отн. % для нефти I, НМА = 3.1 и МА = 2.8 отн. % для нефти II). Особенности А нефти III являются более высокое содержание НМА (4.9 отн. %) и очень низкое содержание фракции МА (0.09 отн. %). Средние ММ фракций ВМА колеблются от 1247 до 1700 а.е.м. ММ фракций НМА почти в два раза меньше. Фракции МА самые низкомолекулярные. Следует отметить снижение значений средних ММ одноименных фракций А в ряду нефтей I–II–III.

Что касается содержания гетероатомов в продуктах фракционирования, то во всех случаях атомы серы распределяются в них практически равномерно, атомы азота в большей степени концентрируются в ВМА, а атомы кислорода – в НМА и МА.

Рост атомного отношения Н/С для фракций ряда ВМА–НМА–МА свидетельствует о том, что в структуре их макромолекул снижается доля ароматических фрагментов.

Таблица 2. Характеристика продуктов фракционирования асфальтенов битуминозных нефтей

Фракция	Доля в нефти, %		ММ, а.е.м.	Содержание, мас. %					Н\С
	мас.	отн.		С	Н	N	S	O	
ВМА нефти I	6.02	94.1	1700	80.17	7.68	1.56	5.38	5.21	1.15
НМА нефти I	0.20	3.1	1000	78.12	7.51	0.87	6.42	7.08	1.15
МА нефти I	0.18	2.8	910	76.13	7.82	0.92	5.12	10.01	1.23
ВМА нефти II	7.0	92.2	1500	78.92	6.86	1.14	3.42	9.66	1.04
НМА нефти II	0.26	3.4	770	73.27	7.42	0.75	2.82	15.74	1.21
МА нефти II	0.26	3.4	700	77.02	7.15	0.84	2.75	12.24	1.11
ВМА нефти III	10.54	95.0	1247	79.69	7.82	1.68	7.45	3.36	1.18
НМА нефти III	0.54	4.9	826	76.19	7.57	1.07	7.00	8.17	1.19
МА нефти III	0.01	0.09	688	77.31	9.20	1.21	5.80	6.48	1.43

Рентгенодифракционный фазовый анализ асфальтенов битуминозных нефтей и продуктов их фракционирования. Известно, что А представляют собой полимолекулярные кластеры, включающие пачечное ядро и окружающие его фрагменты, которые образуют сольватную оболочку, тем более развитую и плотную, чем выше степень замещенности ароматических ядер и чем больше сконденсировано с ними нафтеновых колец [5, 7, 13].

Согласно данным РФА, приведенным в табл. 3, пачечное ядро макромолекул исследуемых А имеет схожую толщину упаковки ($L_c = 11.16-14.37 \text{ \AA}$), при этом в пачке сконденсировано четыре – пять ароматических слоев ($M = 3.77-4.98$), средний диаметр (L_a) которых варьирует от 8.46 до 12.64 \AA . Расстояние между ароматическими слоями не превышает 4 \AA ($d_m = 3.61-4.03 \text{ \AA}$). Один слой вмещает в себя от трех до пяти ароматических колец ($N_a = 3.17-4.74$). Насыщенные фрагменты, окаймляющие полиароматические ядра, расположены друг от друга на большем расстоянии ($d_r = 4.63-5.30 \text{ \AA}$), чем ароматические слои. Следует отметить, что минимальные значения параметров L_c , L_a , M , N_a и максимальные значения параметра d_m и d_r характерны для макромолекул А нефти II. Также для них определены и максимальные значения параметров, характеризующих степень ароматичности ($f_a = 0.71$) их молекул и степень пачечной организованности углеродных атомов ($\varphi_a = 0.44$). Величины этих параметров свидетельствуют о большой степени кристалличности макромолекул А нефти II, по сравнению с макромолекулами А нефтей I и III.

При фракционировании А макроструктура их молекул изменяется незначительно. Расчетные параметры L_c , L_a , M , d_m , d_r , N_a для молекул ВМА, НМА и МА всех нефтей по своим величинам близки к значениям одноименных параметров исходных А. В то же время, при практически равном расстоянии между ароматическими слоями в

пачечных структурах молекул ВМА, НМА и МА всех нефтей, молекулы НМА нефтей I и III имеют минимальные значения толщины упаковки (L_c), среднего диаметра (L_a), количества слоев пачечной структуры (M) и числа ароматических колец в слое (N_a) по сравнению с молекулами ВМА и МА.

Для параметров f_a и φ_a наблюдается тенденция к росту их значений, которая наиболее ярко проявляется в случае молекул НМА и МА нефтей I и III. Увеличение ароматичности и уплотнение их молекул могут быть связаны с разрушением в процессе фракционирования углеводородных или гетероатомных цепочек, связывающих полициклоароматические блоки в макроструктуре исходных А.

Таблица 3. Параметры макроструктуры асфальтенов битуминозных нефтей и их фракций по данным рентгенофазового анализа

Образец	Показатель							
	$d_m, \text{ \AA}$	$d_r, \text{ \AA}$	$L_c, \text{ \AA}$	M	$L_a, \text{ \AA}$	N_a	$f_{a.p.}$	φ_a
А нефти I	3.61	4.66	14.37	4.98	12.64	4.74	0.49	0.15
ВМА нефти I	3.72	4.92	10.50	3.83	10.52	3.94	0.40	0.31
НМА нефти I	4.10	5.71	8.51	3.07	7.97	2.99	0.87	0.57
МА нефти I	4.05	4.99	11.33	3.80	13.70	5.14	0.67	0.39
А нефти II	4.03	5.30	11.16	3.77	8.46	3.17	0.71	0.44
ВМА нефти II	4.03	5.4	8.48	3.11	14.23	5.33	0.84	0.57
НМА нефти II	3.88	4.81	10.61	3.73	13.91	5.21	0.70	0.47
МА нефти II	3.95	5.04	9.3	3.35	8.43	3.16	0.69	0.45
А нефти III	3.65	4.63	12.47	4.42	10.61	3.98	0.54	0.38
ВМА нефти III	3.66	4.74	13.47	4.69	16.17	6.06	0.34	0.19
НМА нефти III	3.87	4.81	10.92	3.82	9.07	3.40	0.64	0.42
МА нефти III	3.86	4.67	11.68	4.02	10.43	3.91	0.64	0.42

Таблица 4. Средние структурные параметры асфальтенов битуминозных нефтей и их фракций

Образец	Показатель							
	m_a	K_o^*	K_a^*	K_n^*	C^*	C_n^*	C_α^*	C_γ^*
А нефти I	3.35	9.39	3.37	6.02	33.13	1.59	5.57	1.59
ВМА нефти I	3.07	9.39	3.40	5.99	37.05	3.62	3.70	3.62
НМА нефти I	2.07	7.98	2.73	5.25	31.44	2.90	3.70	2.90
МА нефти I	1.96	5.93	2.64	3.29	29.41	5.90	3.57	2.83
А нефти II	3.08	7.28	3.41	3.86	30.40	1.49	4.65	1.49
ВМА нефти II	3.21	7.45	3.47	3.98	30.72	1.48	4.70	1.48
НМА нефти II	1.95	3.54	2.66	0.87	24.06	10.11	3.81	1.46
МА нефти II	1.83	5.63	2.43	3.19	24.55	1.55	4.48	1.28
А нефти III	2.61	6.54	3.07	3.47	31.17	5.32	4.84	1.83
ВМА нефти III	2.72	6.77	3.15	3.62	30.40	3.54	4.88	1.62
НМА нефти III	2.13	4.50	2.76	1.75	24.60	6.83	4.66	1.34
МА нефти III	1.69	3.24	2.27	0.97	26.18	13.38	4.27	2.09

Структурно-групповой анализ асфальтенов битуминозных нефтей и продуктов их фракционирования. Из анализа данных СГА, приведенных в табл. 4, следует, что усредненные молекулы исследуемых А преимущественно трехблочные ($m_a = 3.35, 3.08$ и 2.61 для нефтей I, II и III соответственно). При этом в состав А нефтей I и II попадают молекулы, построенные из четырех блоков (35 и 8 отн. %), а в составе А нефти III могут присутствовать двублочные молекулы (39 отн. %).

Скелет средних структурных блоков во всех случаях построен из полициклического ядра, содержащего ароматические и нафтеновые кольца, и алкильных фрагментов. Однако по общей цикличности (K_o^*) и содержанию углеродных атомов в алкильных фрагментах (C_n^*) структурные блоки усредненных молекул исследуемых А различаются. Так, средний структурный блок молекул А нефти III характеризуется самым низким общим числом колец в нафтеноароматической системе ($K_o^* = 6.54$ против 9.39 и 7.28) и самым высоким числом атомов углерода в алкильных заместителях ($C_n^* = 5.32$ против 1.59 и 1.49). Наблюдаются различия и в составе полициклической системы средних структурных блоков. При практически равном количестве ароматических колец ($K_a^* = 3.37, 3.41$ и 3.07 в средних структурных блоках молекул А нефтей I, II и III соответственно), в структурном блоке усредненной молекулы А нефти I содержится почти в два раза больше нафтеновых циклов, чем в структурном блоке усредненных молекул А нефтей II и III ($K_n^* = 6.02$ против 3.47 и 3.86).

С ароматическим ядром в структурных блоках усредненных молекул исследуемых А связано более четырех алифатических атомов углерода ($C_\alpha^* = 5.57, 4.65$ и 4.84), что предполагает его внутреннее расположение в нафтеноароматической системе.

Парафиновые атомы углерода в средних структурных блоках молекул А нефтей I и II входят в состав терминальных метильных групп ($C_\gamma^* = C_n^*$). Это указывает на преимущественное содержание в молекулах А этих нефтей коротких алкильных заместителей (метильных, этильных). Среднее число атомов углерода в парафиновых фрагментах средних структурных блоков молекул А нефти III ($C_n^* = 5.32$) намного больше их числа в терминальных метильных группах ($C_\gamma^* = 1.83$), что может свидетельствовать о значительной доле в структуре асфальтенов этой нефти длинных линейных или слабо разветвленных алкильных заместителей.

Фракционирование исходных А по молекулярной массе сопровождается изменением их структуры. Согласно данным СГА, приведенным в табл. 3, при переходе от фракций ВМА к фракциям МА происходит уменьшение общих размеров усредненных молекул асфальтеновых компонентов, обусловленное снижением числа средних структурных блоков, которые становятся более компактными за счет снижения общего числа циклических фрагментов в их составе.

Усредненные молекулы ВМА преимущественно трехблочные ($m_a = 3.07$ и 3.21 и 2.72 , для ВМА нефтей I, II и III соответственно), а усредненные молекулы НМА и МА – двублочные ($m_a = 2.07, 1.95$ и 2.13 для НМА и $1.96, 1.83$ и 1.69 для МА нефтей I, II и III соответственно). Для структурных блоков усредненных молекул А одноименных фракций наблюдается снижение общей цикличности, обусловленное, главным образом уменьшением числа нафтеновых колец в нафтеноароматической системе. Наиболее ярко эти изменения проявляются для структурных блоков усредненных молекул А одноименных фракций нефтей I и III. Так, средний структурный блок молекул ВМА нефти I состоит из девяти или десяти циклов ($K_o^* = 9.39$), шесть из которых приходятся на нафтеновые ($K_n^* = 5.99$), а три или четыре – на ароматические ($K_a^* = 3.40$). В структурных блоках ВМА нефти III преимущественно три ароматических цикла ($K_a^* = 3.15$) сконденсированы с тремя или четырьмя нафтеновыми ($K_n^* = 3.62$) и образуют нафтеноароматическую систему, состоящую лишь из шести или семи колец ($K_o^* = 6.77$). Общее число колец в структурных блоках НМА и МА нефти I – 7.98 и 5.93, в структурных блоках

НМА и МА нефти III – 4.50 и 3.24. В полициклических образованиях средних структурных блоков молекул НМА нефти I сконденсированы 2.73 ароматических и 5.25 нафтеновых кольца, в средних структурных блоках молекул МА – 2.64 ароматических и 3.29 нафтеновых колец. Гибридную систему средних структурных блоков молекул НМА нефти III образуют 2.76 ароматических и 1.75 нафтеновых циклов, а гибридную систему средних структурных блоков молекул МА – 2.27 ароматических и 0.97 нафтеновых циклов.

Существенно различаются средние структурные блоки молекул фракционированных А нефтей I и III и по расположению ароматического ядра в их нафтоароматической системе. Так, число атомов углерода, непосредственно связанных с ароматическим ядром структурных блоков (C_{α}^*) усредненных молекул А всех фракций нефти III, больше четырех. Это указывает на то, что ароматические кольца находятся внутри гибридных полициклических образований. Значения C_{α}^* для средних структурных блоков молекул А высоко- и низкомолекулярных фракций нефти I колеблются в пределах 3.6–3.7, что предполагает преимущественное крайнее расположение ароматических ядер.

Особенностью средних структурных блоков молекул А нефтей I и III является сходное распределение алкильных атомов углерода в структурных блоках усредненных молекул ВМА обеих нефтей ($C_n^* = 3.62$ и 3.54 для ВМА нефтей I и III соответственно), наличие более развитых алкильных фрагментов в средних структурных блоках молекул НМА и МА нефти III ($C_n^* = 6.83$ и 13.38 против $C_n^* = 2.90$ и 5.90) и существенное различие в строении алкильных заместителей. Так, в структурных блоках усредненных молекул ВМА и НМА нефти I парафиновые атомы углерода входят в состав только метильных заместителей ($C_{\gamma}^* = C_n^*$), а в структурных блоках усредненных молекул ВМА и НМА нефти III в составе метильных заместителей их находится менее половины ($C_{\gamma}^*/C_n^* \times 100 = 46$ и 20%). Парафиновые атомы углерода в структурных блоках МА обеих нефтей формируют и короткие, и длинные заместители. Однако доля последних в средних структурных блоках молекул МА нефти III существенно выше ($100 - (C_{\gamma}^*/C_n^* \times 100) = 84\%$) их доли в среднем структурном блоке молекул МА нефти I ($100 - (C_{\gamma}^*/C_n^* \times 100) = 52\%$).

Средние структурные блоки молекул ВМА и МА нефти II по основным структурно-групповым характеристикам занимают промежуточное положение между средними структурными блоками одноименных фракций А нефтей I и III

(табл. 4). Особенностью строения выделяются средние структурные блоки молекул НМА нефти II. Они беднее циклическими структурами ($K_o^* = 3.54$ против 7.98 и 4.50 для НМА нефтей I и III соответственно), за счет пониженного содержания нафтеновых фрагментов ($K_n^* = 0.87$ против 5.25 и 1.75 для НМА нефтей I и III соответственно) и богаче длинными алкильными заместителями линейного или слабозветвленного строения ($100 - (C_{\gamma}^*/C_n^* \times 100) = 86\%$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методов РФА и СГА изучены состав и структура асфальтеновых веществ битуминозных нефтей Ашальчинского (I), Усинского (II) и Нурлатского (III) месторождений, различающихся по содержанию асфальтенов и их физико-химическим характеристикам. Показано, что:

- в ряду нефтей I–II–III средняя молекулярная масса асфальтенов снижается, становятся меньше общие размеры их усредненных молекул, что связано со снижением в их составе количества структурных блоков, которые становятся более компактными за счет снижения общего числа колец, главным образом нафтеновых, в нафтоароматической системе. При этом число атомов углерода в парафиновых фрагментах структурных блоков усредненных молекул асфальтенов возрастает;

- в составе изученных асфальтенов присутствуют высоко- (ВМА) и низкомолекулярные асфальтены (НМА) и соединения, адсорбируемые и/или окклюдируемые молекулами асфальтеновых компонентов – мальтены (МА). Основной вклад в состав асфальтеновых компонентов нефтей I–III вносят высокомолекулярные компоненты;

- общие размеры усредненных молекул асфальтеновых фракций битуминозных нефтей уменьшаются в ряду ВМА – НМА – МА. Это происходит за счет снижения вклада в их структуру атомов углерода в ароматических и нафтеновых фрагментах. Так же в этом ряду уменьшаются содержание и общая цикличность структурных блоков в усредненных молекулах асфальтеновых фракций;

- по данным РФА пачечное ядро кристаллической составляющей макромолекул А, ВМА, НМА и МА битуминозных нефтей представляет собой хорошо упорядоченную структуру, состоящей из трех – пяти слоев, толщина и диаметр которых не превышает 14.3 Å. В основе каждого слоя, расположенного друг от друга, как правило, на расстоянии 4 Å, может находиться до шести ароматических колец. Наиболее существенно разнятся макромолекулы А, ВМА, НМА и МА по степени

ароматичности и степени пачечной организованности углеродных атомов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору, внс лаборатории гетероорганических соединений нефти ИХН СО РАН Антипенко Владимиру Родионовичу за ценные советы при обсуждении результатов РФА.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Минобрнауки РФ (НИОКТР 121031200185-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кадиев Х.М., Зайцева О.В., Магомадов Э.Э., Чернышева Е.А., Окнина Н.В., Батов А.Е., Кадиева М.Х., Капустин В.М., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 4. С. 337. [Petroleum Chemistry, 2015, vol. 55, no. 6, p. 487. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060067>. <https://doi.org/10.7868/S0028242115040061>
2. *Zuo P., Qu S., Shen W.* // J. Energy Chem. 2019. V. 34. P. 186. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.10.004>
3. *Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strauaz O.P.* // Energy Fuels. 1997. V. 11. No. 6. P. 1171. <https://doi.org/10.1021/ef970027c>
4. *Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S.* // Energy Fuels. 2019. V. 33. No. 9. P. 7971. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
5. *Kayukova G.P., Gubaidullin A.T., Romanov G.V., Petrov S.M., Vakhin A.V., Petrukchina N.N.* // Energy Fuels. 2016. V. 30. No. 2. P. 773. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01328>
6. *Созинов С.А., Сотникова Л.В., Попова А.Н., Хицова Л.М., Колмыков Р.П., Мальшева В.Ю., Лырциков С.Ю., Краснов С.А., Исмаилов З.Р.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 6. С. 603. <https://doi.org/10.15372/KhUR20180606>
7. *Антипенко В.Р., Федяева О.Н., Востриков А.А.* // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 4. С. 547. [Petroleum Chemistry, 2021, vol. 61, no. 7, p. 787. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070069>. <https://doi.org/10.31857/S0028242121040109>
8. *Уразов Х.Х., Свириденко Н.Н.* // ХТТ. 2022. № 2. С. 46. [Solid Fuel Chemistry, 2022, vol. 56, no. 2, p. 128. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020100>. <https://doi.org/10.31857/S0023117722020104>
9. *Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Grin'ko A.A.* // Petroleum Chemistry, 2020. V. 60. No. 6. P. 668. <https://doi.org/10.1134/S096554412006002X>
10. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 450.
11. *Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S.* // Anal. Chem., 1961, vol. 33, p. 1587. <https://doi.org/10.1021/ac60179a039>
12. *Dickie J.P., Yen T.F.* // Anal. Chem., 1967, vol. 39, p. 1847. <https://doi.org/10.1021/ac50157a057>
13. *Камьянов В.Ф., Бодрая Н.В., Сивиролов П.П., Унгер Ф.Г., Филимонова Т.А., Чернявский В.Н.* // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 1. С. 3. [Petroleum Chemistry U.S.S.R., 1989, vol. 29, no. 1, p. 1. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(89\)90001-4](https://doi.org/10.1016/0031-6458(89)90001-4)].
14. *Дмитриев Д.Е., Головки А.К.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ QMR № 2010612415 от 06.04.10 г.