
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 665.61.543

Исследование стабильности нефтяных асфальтенов методом термической деструкции

А. А. ГРИНЬКО, А. К. ГОЛОВКО

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)**E-mail: grinco@ipc.tsc.ru*

(Поступила 08.11.10; после доработки 14.12.10)

Аннотация

Проведен термолиз образцов асфальтенов усинской нефти при температурах 160, 200, 250, 300, 450 и 650 °С. Образцы асфальтенов после термолиза проанализированы методом ИК-спектроскопии; определен их элементный состав, молекулярные массы, структурно-групповые характеристики; построены гипотетические структуры средних молекул. Образующиеся в результате термолиза асфальтенов жидкие и газообразные продукты проанализированы методами ГЖХ и ГЖХ/ГАХ. На основании данных о термической устойчивости насыщенных алифатических и циклических сернистых фрагментов и изменении общего содержания серы в термолизованных асфальтенах рассчитаны количества алкил- и тиациклановой серы, входящей в состав молекул асфальтенов.

Ключевые слова: нефтяные асфальтены, термолиз, состав продуктов, структура асфальтенов

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается тенденция к утяжелению перерабатываемого нефтяного сырья на нефтеперерабатывающих заводах. Одна из важнейших проблем, связанных с переработкой тяжелых нефтей, заключается в высоком содержании в них высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов (до 30 и 15 мас. % соответственно). Для разработки новых способов переработки данного типа сырья необходима информация о составе и структуре асфальтенов и смол, которую получают с использованием различных методов химической и термической деструкции (термолиза).

Метод термолиза широко применяется для исследования состава и строения асфальтенов [1–9]. Так, авторами работы [1] проведен

сравнительный анализ устойчивости различных асфальтенов в процессе изотермического термолиза. В работе [2] изучена термостабильность асфальтенов различных остатков атмосферной перегонки тяжелого нефтяного сырья месторождений Кувейта. Авторы работ [3] проводили пиролиз асфальтенов, исследовали образующиеся продукты методом ГЖХ-МС, в результате чего им удалось идентифицировать тиофеновые, алкилтиофеновые, бензотиофеновые и алкилбензотиофеновые структурные фрагменты в молекулах асфальтенов. В работе [5] осуществлялся термолиз асфальтенов и анализировалась фаза, растворимая в *n*-пентане; авторы работ [6, 7] проводили пиролиз при 600 °С в течение 20 с и анализировали пиролизат методом ГХ-МС; в работе [8] асфальтены подвергали термодеструкции

при 350 °С в течение 15 ч. Авторы работы [9] проводили термолиз мальтенов и асфальтенов при 350 °С и выше и исследовали продукты реакции методами ЯМР, ИК, масс-спектрологии. Ими был сделан вывод о том, что в центре асфальтеновой молекулы содержится металлопорфириновый фрагмент, а ароматические и гетероциклические соединения, связанные через алкильные цепи, составляют каркас. Однако практически во всех упомянутых работах не проводилась оценка количественного содержания тех или иных типов гетероатомных фрагментов, входящих в состав молекул асфальтенов (в частности, серосодержащих), не исследовались асфальтены – продукты термодеструкции, не определялось количество сернистых соединений в жидких продуктах термолиза. В то же время на основании информации о виде и количестве гетероатомов, входящих в состав высокомолекулярной части нефти, можно будет предлагать новые подходы к подготовке и переработке тяжелого нефтяного сырья.

Цель настоящей работы – исследование термической стабильности асфальтенов тяжелой нефти и продуктов их термической деструкции, в частности, определение содержания в асфальтенах различных типов серы.

Для изучения реакционной способности нефтяных асфальтенов и их изменения в процессе термодеструкции нами построены гипотетические структуры средних молекул на основе данных структурно-группового анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили асфальтены тяжелой высокосернистой нефти Усинского месторождения ($\rho = 966.7 \text{ кг/м}^3$). Физико-химические характеристики нефти: молекулярная масса 365 а.е.м., плотность 966.7 кг/м^3 ; элементный состав, мас. %: С 84.94, Н 11.98, S 1.98, N 0.63, О 0.47; содержание, мас. %: масла 73.9, смолы 18.0, асфальтены 8.1; фракционный состав: температура начала кипения 140 °С, при температуре до 200 °С выкипает 5.0 об. %, при 200–350 °С – 33.0 об. %.

Асфальтены выделялись из нефти осаждением избытком гексана (40 : 1) в течение 1 сут и последующей очисткой от смол и масел (углеводородов) в аппарате Сокслета в течение 16–18 ч (рис. 1).

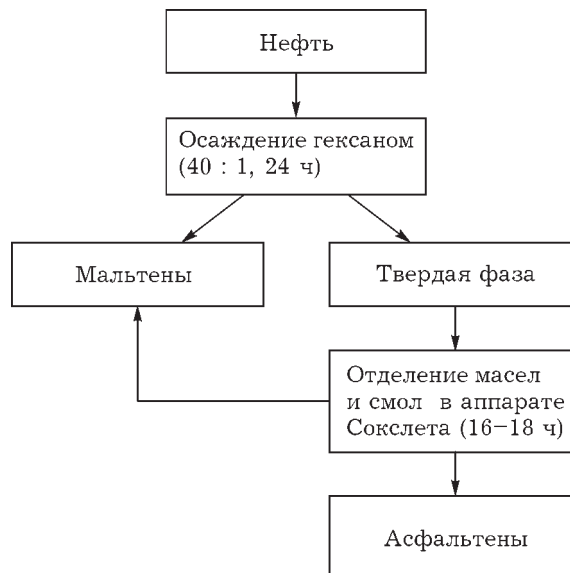


Рис. 1. Схема выделения асфальтенов из нефти.

Термолиз асфальтенов проводился в закрытых стальных реакторах вместимостью 12 см³, выдерживающих давление до 150 атм, в течение 1 ч при заданной температуре в среде аргона. Температура процесса варьировалась в пределах 160–650 °С от начала деструкции асфальтенов до практически полного их разложения.

В данном температурном интервале происходит деструкция смол и асфальтенов за счет разрыва наиболее слабых связей углерод – сера, где атом серы находится в разном функциональном состоянии. В диапазоне 160–250 °С происходит преимущественно разрыв связей сульфидной серы с парафиновыми неразветвленными цепочками небольшой длины, в области температур 300–450 °С – разрушение связей сульфидной серы с длинными и/или разветвленными алкильными цепочками, а при 450–500 °С разрушаются тиациклановые связи.

Наиболее полная деструкция асфальтенов и смол происходит в интервале температур 450–500 °С, что соответствует разрушению сульфидных алифатических связей и интенсивному распаду тиациклановых связей. Сера, входящая в состав бензо- и дибензотиофенов, не претерпевает значительных изменений при повышении температуры термолиза до 800 °С при атмосферном давлении и до 700 °С при давлении 100 атм и выше. Сера, связанная с двумя ароматическими ядрами (арилсульфидная), при данных температурах переходит в ароматическое состояние [10, 11].

ТАБЛИЦА 1

Состав продуктов термолита асфальтенов

Температура термолита, °С	Массовая доля, %					Степень конверсии асфальтенов, %
	Масла	Смолы	Асфальтены	Кокс	Газ	
160	6.88	0.80	90.83	0.06	1.43	9.17
200	2.96	0.74	92.56	0.04	3.70	7.44
250	0.81	0.60	94.14	0.07	4.38	5.86
300	2.28	1.97	93.42	0.04	2.29	6.58
450	12.82	1.97	28.35	36.70	20.18	71.65
650	0.00	2.20	0.00	39.57	58.23	100

В табл. 1 приведен состав продуктов термолита исходных асфальтенов.

При повышении температуры процесса выходы газа, кокса и смол увеличиваются и достигают максимума при 650 °С; максимальные выходы масел наблюдаются при 160 °С (начало деструкции, разрыв мостиковых связей С-S, С-O) и 450 °С (крекинг). Интенсивный процесс коксо- и газообразования начинается при 450 °С, так как при более низких температурах процессы деструкции основного каркаса молекул асфальтенов протекают слабо. Минимальный выход смол, масел и минимальная степень деструкции асфальтенов наблюдаются при 250 °С.

Анализ состава газовой фазы продуктов термолита (углеводородный состав, углекислый газ) проводился с помощью хроматографа "Хроматон" путем сочетания газожидкостной

и газоадсорбционной хроматографии с использованием детектора по теплопроводности. Сероводород, метил- и этилмеркаптаны определяли на газожидкостном хроматографе "Кристалл 2000М" с использованием пламенно-фотометрического детектора и кварцевой капиллярной колонки (30 м × 0.25 мм) со стационарной фазой (полидиметилсилоксан SE-54) при линейном повышении температуры от 80 до 290 °С (скорость подъема температуры 15 °С/мин). Результаты анализа приведены в табл. 2.

Видно, что максимальное разложение асфальтенов наблюдается при 450 °С с образованием примерно одинакового количества метана, этана и пропана. В малых количествах образуются сероводород, этил- и метилмеркаптаны, так как содержание сульфидной серы в исходных асфальтенах невелико. Деструкция

ТАБЛИЦА 2

Состав газовой фазы продуктов термолита асфальтенов

Компоненты	Выход, об. %					
	при температуре термолита, °С					
	160	200	250	300	450	650
CO ₂	0.10	0.09	0.09	0.35	1.35	0.13
CH ₄	–	–	–	–	10.61	4.8
C ₂ H ₆	–	0.01	–	0.05	11.01	0.18
C ₃ H ₈	–	–	–	–	14.31	–
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	–	–	–	–	2.02	–
C ₄ H ₁₀	–	–	–	–	5.11	–
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	–	–	–	–	0.49	–
C ₅ H ₁₂	–	–	–	–	0.29	–
C ₆₊	–	–	–	–	3.82	–
H ₂ S	–	1.60 · 10 ⁻¹⁰	4.72 · 10 ⁻⁸	6.069 · 10 ⁻⁹	1.07 · 10 ⁻¹⁰	1.04 · 10 ⁻¹⁰
CH ₃ SH	–	2.26 · 10 ⁻¹⁰	2.55 · 10 ⁻¹⁰	–	2.01 · 10 ⁻¹⁰	–
C ₂ H ₅ SH	–	2.53 · 10 ⁻¹⁰	1.57 · 10 ⁻¹⁰	–	2.70 · 10 ⁻¹⁰	–

Примечание. В анализируемых пробах газа остальное – аргон.

ТАБЛИЦА 3

Элементный анализ образцов исходных асфальтенов и после термолиза

Образцы	Выход, мас. %	ММ*, а.е.м.	Массовая доля, %									
			С	С'	Н	Н'	Н	Н'	С	С'	О	О'
A0	—	1633	78.99	100.00	6.33	100.00	1.13	100.00	3.95	100.00	9.60	100.00
A160	90.83	2761	80.61	99.14	7.89	99.00	0.51	44.49	3.69	92.08	7.30	74.95
A200	92.56	3007	79.09	96.42	8.60	99.00	1.81	100.00	3.85	93.86	6.65	66.71
A250	94.14	1887	82.63	93.61	8.40	99.50	1.02	86.31	3.35	81.10	4.60	45.82
A300	93.42	1257	80.89	100.00	8.91	99.56	1.62	100.00	3.12	77.18	5.46	55.57
A450	28.35	512	82.94	86.70	10.35	99.90	2.53	100.00	3.05	63.76	1.13	9.72
A650	Полная деструкция асфальтенов											

Примечания. 1. A0 – исходные асфальтены, A160–A650 – остаточные асфальтены после термолиза при температурах 160–650 °С соответственно. 2. С', Н', N', S', O' – содержание, рассчитанное относительно исходных асфальтенов до термолиза.

* Молекулярная масса.

связей серы в асфальтеновых молекулах начинается с 200 °С (образуются сероводород и меркаптаны), при 300 и 650 °С меркаптаны отсутствуют в газовой фазе термолиза.

Результаты элементного анализа асфальтенов и кокса после термолиза приведены в табл. 3.

Для образцов кокса K_{450}^A и K_{650}^A , полученных при термолизе образцов асфальтена A450 и A650, содержание серы составляет 7.39 и 1.78 мас. % соответственно. Количество серы в коксе, полученном при термолизе асфальтенов при 450 и 650 °С, составило 36 и 17.83 отн. % соответственно от содержания в исходных асфальтенах A0. Повышенное относительно образца K_{650}^A содержание серы в образце K_{450}^A связано с тем, что при 450 °С не происходит полного разрушения тиацикловых фрагментов в молекулах асфальтенов, и часть их переходит в кокс. Кроме того,

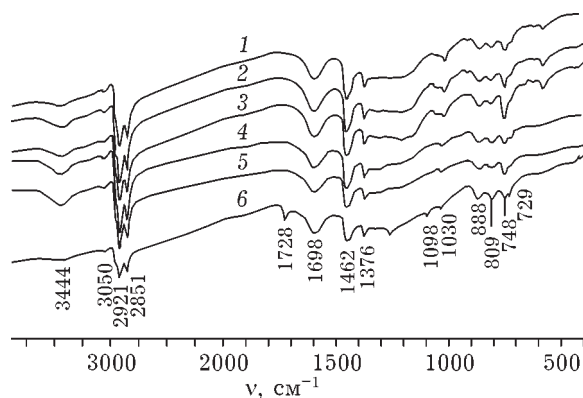


Рис. 2. ИК-спектры асфальтенов – исходных и продуктов термолиза. Образцы: A0 (1), A160 (2), A200 (3), A250 (4), A300 (5), A450 (6).

видно (см. табл. 3), что общее относительное содержание серы S' уменьшается с повышением температуры термолиза. По разности содержания серы в исходных асфальтенах и в продуктах термолиза при 450 и 650 °С –

ТАБЛИЦА 4

Данные по относительной оптической плотности полос поглощения Δ

ν, см ⁻¹	Образцы					
	A0	A160	A200	A250	A300	A450
578	—	0.203	0.219	—	—	—
619	—	0.124	0.129	—	—	—
677	—	0.132	0.151	—	0.147	—
751	0.330	0.420	0.558	0.345	0.450	0.456
810	0.338	0.314	0.326	0.309	0.313	0.439
862	0.475	0.325	0.344	0.296	0.303	0.402
915	—	0.187	0.188	—	—	—
1030	0.964	0.418	0.435	0.303	0.297	0.485
1211	—	0.697	0.390	—	0.588	—
1248	—	0.685	0.751	—	—	0.949
1282	—	—	—	—	—	0.823
1307	0.655	0.680	0.625	0.674	—	—
1375	0.754	0.769	0.781	0.779	0.804	—
1409	—	—	—	—	—	0.700
1600	0.568	0.563	0.565	0.538	0.570	0.717
1726	—	—	—	—	—	0.321
2851	—	1.660	1.639	1.620	1.615	1.219
2921	—	2.248	2.130	2.144	2.068	1.574
2949	—	—	—	—	—	0.928
3052	—	0.124	0.123	—	—	0.318
3430	—	0.297	0.278	0.358	0.502	0.351

остаточных асфальтенах и коксе – можно оценить содержание сульфидных и тиацикловых связей серы соответственно в образце исходных асфальтенов А0 [10, 11].

Расчеты показали, что количество алкилсульфидной серы от общего ее содержания в исходных асфальтенах составляет 0.24 отн. %, тиацикловую серы – 81.93 отн. %, арилсульфидной, бензо- и дибензотиофеновой серы – 17.83 отн. %.

ИК-спектры исходных асфальтенов и после термодеструкции в области 400–4000 см⁻¹ (рис. 2) сняты на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 в смеси с KBr с соотношением асфальтены/бромид калия = 2/300 (в мг/мг). Обработку ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения Omnic 7.2 Thermo Nicolet Corp.

Относительные оптические плотности (табл. 4) наиболее интенсивных полос погло-

ТАБЛИЦА 5

Данные структурно-группового анализа образцов асфальтенов исходных и после термолиза

Параметры	Образцы					
	A0	A160	A200	A250	A300	A450
Молекулярная масса, а.е.м.	1620	2761	3007	1887	1257	512
Число атомов в средней молекуле:						
С	106.64	185.47	198.19	129.94	84.73	35.39
Н	101.73	216.11	256.55	157.25	111.11	52.57
N	1.31	1.01	3.89	1.37	1.45	0.93
S	2.00	3.18	3.62	1.98	1.23	0.49
O	9.72	12.60	12.50	5.43	4.29	0.36
H/C	0.96	1.17	1.29	1.21	1.31	1.49
Кольцевой состав:						
K _o	31.08	31.27	24.66	24.50	9.96	2.37
K _a	11.67	21.30	22.61	12.97	9.53	2.32
K _{нас}	19.41	9.97	2.05	11.53	0.43	0.05
Доля пятичленных колец q	0.18	0.18	0.25	0.16	0.22	0.30
Распределение атомов С, % :						
f _a	42.71	46.58	43.45	40.56	45.20	44.35
f _н	52.36	21.16	4.49	36.19	2.37	0.00
f _п	4.39	32.26	52.06	23.25	52.43	55.65
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:						
C _a	45.55	86.40	86.12	52.70	38.30	15.69
C _н	40.82	39.24	8.89	47.03	2.01	0.05
C _п	25.82	59.83	103.18	30.21	44.42	19.69
C _α	16.55	27.27	29.22	19.06	13.07	7.35
C _γ	5.26	9.22	9.68	7.87	4.81	1.65
Число блоков в молекуле m _a	3.35	5.30	5.61	3.68	2.87	3.80
Число углеродных атомов разного типа в среднем структурном блоке молекулы и их кольцевой состав:						
C*	31.79	34.98	35.30	35.34	29.52	9.32
C _п *	8.77	11.29	18.38	8.22	15.48	5.19
C _α *	4.94	5.14	5.20	5.18	4.55	1.94
C _γ *	1.57	1.74	1.72	2.14	1.68	0.43
K _o *	9.27	5.90	4.39	6.66	3.47	0.62
K _a *	3.48	4.02	4.03	3.53	3.32	0.61
K _н *	5.79	1.88	0.36	3.14	0.15	0.01

Примечание. C_a – углерод ароматический; C_н – углерод в нафтеновых кольцах; C_п – углерод в алифатических цепях; C_α – углерод в α-положении к циклам; C_γ – углерод в терминальных метильных группах; K_o – общее количество колец; K_a – количество ароматических колец; K_{нас} – количество нафтеновых колец; * – структурные фрагменты в блоках.

щения асфальтенов до и после термолиза рассчитаны относительно полосы 1452 см^{-1} , соответствующей поглощению связи С–Н в алифатических цепочках [12, 13].

Во всех спектрах присутствует полоса поглощения ароматических соединений (1600 см^{-1}), относительная оптическая плотность Δ которой максимальна для спектра образца А450. Поглощение в области 1726 см^{-1} , соответствующее кислородсодержащим группам, наблюдается только на спектре образца асфальтенов А450. Относительная разветвленность парафиновых цепей (Δ для $\nu = 1375\text{ см}^{-1}$) для всех образцов, полученных при термолизе в интервале температур $160\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, выше по сравнению с таковой для исходных асфальтенов. Относительная опти-

ческая плотность полосы поглощения 1030 см^{-1} , соответствующая сульфоксидным группам, максимальна для спектра исходных асфальтенов и минимальна для спектра образца А300 [14].

Образцы исходных асфальтенов и полученных после проведения термолиза изучены методом структурно-группового анализа (СГА) [15] с использованием данных анализов элементного состава, средней молекулярной массы и ПМР-спектроскопии (табл. 5).

Приведенные данные о количестве фрагментов средних гипотетических молекул свидетельствуют о том, что при термолизе асфальтенов до $300\text{ }^\circ\text{C}$ протекают реакции агрегации (возрастают молекулярная масса, число атомов углерода в насыщенных и ароматических структурах), с температуры

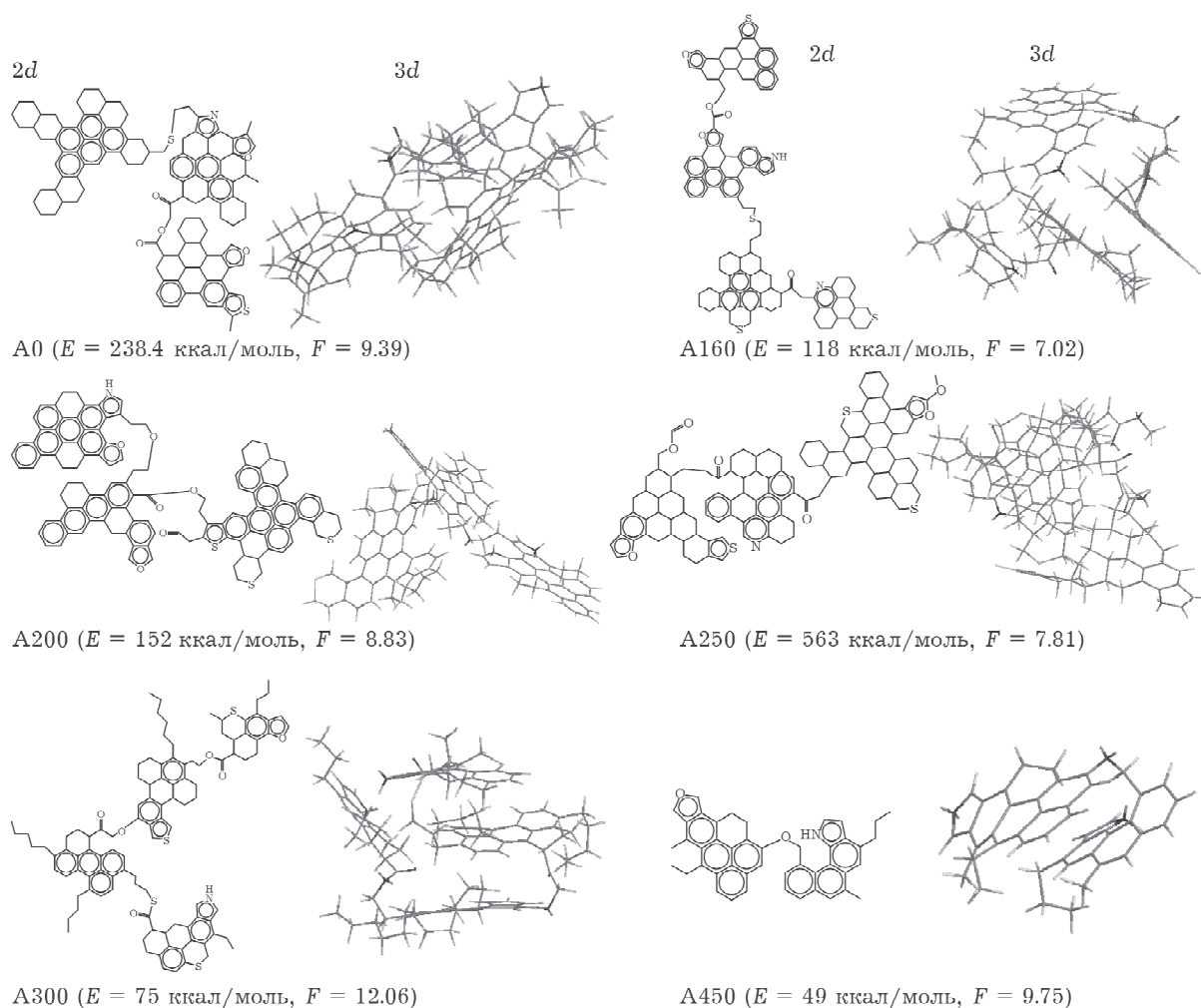


Рис. 3. Гипотетические структуры средних молекул асфальтенов исходных и после термолиза (2d- и 3d-изображения). E – полная (стерическая) энергия молекулы, F – коэффициент отклонения характеристик построенной структурной модели молекулы асфальтенов от экспериментальных данных.

300 °С начинаются процессы деструкции (снижается количество ароматических циклов, практически полностью исчезают насыщенные кольца, уменьшаются содержание углерода в алифатических цепочках и молекулярная масса). Минимальная степень конверсии наблюдается при 250 °С (см. табл. 1), содержание в образцах асфальтенов А250 насыщенных и ароматических колец и атомов углерода в структуре молекулы сопоставимо.

Построение средних структур молекул асфальтенов и расчет их минимальной стерической энергии проводились с помощью разработанной в ИХН СО РАН программы [16], в основе которой лежит подход, изложенный в работе [17]. Построены порядка 1000 гипотетических структур средних молекул, рассчитаны (методом молекулярной динамики) их полные стерические энергии E . Из большого набора построенных структур отобраны структуры с наименьшим расхождением (величина F) расчетных и экспериментальных параметров.

На рис. 3 приведены построенные структуры молекул исходных асфальтенов и полученных после термолиза с минимальными энергиями и наименьшими отклонениями ($2d$ - и $3d$ -изображения).

Видно, что с уменьшением числа нефтяных колец в молекулах асфальтенов снижается стерическая энергия молекул, причем наименьшую стерическую энергию имеют молекулы асфальтенов (А450) с пачечным пространственным расположением структурных блоков. Наименее устойчива средняя молекула образца асфальтенов А250.

Жидкие продукты термолиза асфальтенов – масла – анализировали с использованием хромато-масс-спектрометрической квадра-

льной системы GSMS-QP5050 Shimadzu, по методу MIM (multiple ion monitoring), сканируя масс-хроматограммы по характеристичным ионам в режиме программирования температуры, на капиллярной кварцевой колонке DB5-MS (30 м × 0.32 мм). Полученные результаты обрабатывались с помощью программы GCMS Postrun Analysis.

В образующихся в процессе термолиза маслах определялось содержание бензо-, дибензотиофенов и бензонафтотиофенов методом внутреннего стандарта (в качестве добавки использовался дейтерийнафталин) по соответствующим характеристичным ионам (m/z 134–175 для бензотиофенов, 184–240 для дибензотиофенов и 234 для бензонафтотиофенов) (табл. 6).

Голоядерный бензотиофен отсутствует во всех образцах масел термолиза, но его алкильные производные обнаружены в образце, полученном при 450 °С, тогда как дибензотиофены образуются в следовых количествах в маслах уже при 250 °С. При температуре 450 °С наблюдается максимальный выход масел, содержание дибензотиофенов в которых превышает содержание бензотиофенов в 3.4 раза; в небольшом количестве образуются бензонафтотиофены. Анализ масел термолиза методом ГЖХ с пламенно-фотометрическим детектором также показал отсутствие бензотиофеновых структур, кроме образцов, полученных при 450 °С.

Методом ГЖХ-МС в маслах термолиза асфальтенов обнаружены C_4 и выше алкилнафталины, фенантрен и алкилфенантрены, C_{12} и выше алкилбензолы, содержание которых увеличивается с ростом температуры термолиза. В маслах, полученных при 450 °С, обнаружены пиреновые, бензопиреновые

ТАБЛИЦА 6

Данные по содержанию ароматических сернистых соединений в маслах, полученных термолизом асфальтенов

Температура термолиза, °С	Суммарное содержание ароматических сернистых структур, мас. %		
	Бензотиофеновые	Дибензотиофеновые	Бензонафтотиофеновые
160			
200			
250		0.00170	
300		0.0169	
450	0.0303	0.104	0.00340

и периленовые структуры. Парафины присутствуют во всех маслах термолитиза, начиная с C_{12} до C_{30} и выше. Олефины обнаружены в маслах термолитиза в интервале 160–300 °С (от C_{12} до C_{30} и выше) в количествах, не превышающих 2.02 мас. %. В маслах, полученных при 450 °С, содержание олефинов минимально (0.13 мас. %). Образующиеся парафиновые структуры входят в состав алифатических алкильных цепочек, соединенных с нафтеноароматическим каркасом молекул асфальтенов, который содержит трех- и четырехъядерные конденсированные ароматические фрагменты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в процессе термолитиза асфальтенов наблюдаются два интервала температур, соответствующих максимумам конверсии асфальтенов: 160–200 °С и 450–650 °С. В интервале температур до 300 °С происходит деструкция по связям С–S и С–О (в том числе мостиковым) и образуются радикалы, в результате рекомбинации которых, вероятно, молекулы асфальтенов укрупняются (агрегация) и увеличивается молекулярная масса. При температуре 300 °С начинается интенсивный процесс деструкции более прочных связей углерод – гетероатом и связей С–С, что приводит к снижению молекулярной массы, а начиная с температуры 650 °С осуществляется полное разложение асфальтенов. Разрушение сернистых структур, входящих в состав молекул асфальтенов, начинается при 200 °С с разрыва алкилсульфидных связей. Основная доля серы (81.93 отн. %) находится в структуре молекул асфальтенов в тиацикловых фрагментах и меньшая часть (17.83 отн. %) – в ароматических. По данным хроматографического анализа масел, образующихся при

термолитизе асфальтенов, содержание дибензотиофеновых структур в асфальтенах выше по сравнению с содержанием в них бензотиофеновых и бензонафтоотиофеновых структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Магарил Р. З., Свитницких Л. Е. // *Химия и технология топлив и масел*. 1973. Т. 8. С. 16–19.
- 2 Hauser Andre, Bahzad Dawoud, Stanislaus Antoni, Behbahani Montana // *Energy and Fuels*. 2008. Vol. 22. P. 449–454.
- 3 Sinnighe Damsté Jaap S., Eglinton Timothy I., Rijpstra W. Irene C., and Leeuw Jan W. de // *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuel* / W. L. Orr, C. M. White (Eds). Vol. 429, Chapter 26. ACS, 1990. P. 486–528.
- 4 Gugliemetti Chiaberge S., Montanari Luciano, Salvalaggiot Mario, Santolini Luciano, Sperat Silvia and Cesti Pietro // *Energy and Fuels*. 2009. Vol. 23 (9). P. 4486–4495.
- 5 Rubinstein I., Strausz O. P. // *Geochim. Cosmohim. Acta*. 1979. Vol. 43. P. 1887–893.
- 6 Philp R. P., Bakel A., Galvez-Sinibaldi A. and Lin H. // *Organ. Geochem.* 1988. Vol. 13. P. 915–926.
- 7 Garg A. K., Philp R. P. // *Organ. Geochem.* 1994. Vol. 21, No. 3/4 P. 383–392.
- 8 Magner C., Huc A. Y. // *Organ. Geochem.* 1995. Vol. 23, No. 10. P. 963–967.
- 9 Douda J., Alvarez R., Navarrete Bolanos J. // *Energy and Fuels*. 2008. Vol. 22. P. 2619–2628.
- 10 Воронков М. Г., Дерягина Э. Н. // *Усп. химии*. 2000. Т. 69., № 1. С. 90–104.
- 11 Dartigue C., Behar F., Budzinski H., Scacchi G., Marquaire P. M. // *Organ. Geochem.* 2006. Vol. 37. P. 98–116.
- 12 Глебовская Е. А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л.: Недра, 1971. 140 с.
- 13 Инструментальные методы исследования нефти / под ред. Г. В. Иванова. Новосибирск: Наука, 1987. 42 с.
- 14 Калугина Н. П., Глебовская Е. А., Бабаев Ф. Р., Мухаммедов П. Р. Инфракрасная спектроскопия нефтей и конденсатов. Ашхабад: Ылым, 1990. 240 с.
- 15 Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. // *Нефтехимия*. 1984. № 4. С. 450–459.
- 16 Дмитриев Д. Е., Головки А. К. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010612415 от 06.04.10.
- 17 Boek E. S., Yakovlev D. S., Headen T. F. // *Energy and Fuels*. 2009. Vol. 23, No. 3. P. 1209–1219.