
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 665.642:547.9

DOI: 10.15372/KhUR2020238

К вопросу о термической стабильности и реакционной способности асфальтенов тяжелых нефтей в условиях воздействия умеренных температур

Д. С. КОРНЕЕВ^{1,2}, Г. С. ПЕВНЕВА¹¹Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: korneevds90@mail.ru

²Югорский государственный университет,
Ханты-Мансийск (Россия)

Аннотация

Проведена оценка термической стабильности и реакционной способности асфальтенов тяжелых нефтей при температурах ниже 300 °С. В работе использовался оригинальный метод последовательного ступенчатого термолитиза асфальтенов при температурах 120, 230 и 290 °С в токе инертного газа с выносом образующихся продуктов из реакционной зоны на каждой ступени процесса. Такой подход позволяет минимизировать протекание вторичных реакций для оценки истинной реакционной способности асфальтенов, а также учитывать различия энергий связи в их молекулах для определения реальной термической стабильности асфальтенов в разных температурных интервалах. Установлено, что при нагревании асфальтенов до 300 °С наряду с фазовыми переходами происходит их интенсивная термодеструкция с образованием газа, масел, смол и нерастворимых коксоподобных веществ. В процессе последовательного ступенчатого термолитиза до 290 °С конверсия асфальтенов тяжелых нефтей превышает 90 %. При 120 °С степень превращения асфальтенов может достигать 13 % с образованием преимущественно смолистых веществ (более 10 мас. %). Повышение температуры термолитиза до 230 °С приводит к увеличению конверсии асфальтенов до 40 % за счет их способности генерировать в данных условиях значительные количества газа и масел (14–18 мас. %), а также коксоподобных продуктов (2–10 мас. %). В процессе последующего термолитиза асфальтенов при 290 °С образуется максимальное количество коксоподобных веществ (29–37 мас. %), при этом выход низкомолекулярных продуктов также значителен и составляет около 20 мас. %. Показано, что при температурах ниже 300 °С асфальтены тяжелых нефтей характеризуются низкой термической стабильностью и чрезвычайно высокой реакционной способностью в термических процессах. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке новых и модернизации существующих технологий переработки углеводородного сырья.

Ключевые слова: тяжелая нефть, асфальтены, состав, структура, термолитиз, деструкция, превращения, термическая стабильность, реакционная способность

ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных тенденций изменения ресурсной базы углеводородного сырья – неуклонный рост добычи тяжелых высоковязких нефтей [1], обогащенных асфальтеновыми веществами. Асфальтены представляют собой

сложную смесь высокомолекулярных гетероорганических соединений, имеющих в своем составе высокое содержание S, N, O, V, Ni, а также характеризующихся различным строением, молекулярной массой и физико-химическими свойствами [2–7]. Асфальтены в отличие от прочих компонентов нефти склонны к межмо-

лекулярным взаимодействиям с образованием в нефтяной системе агрегатов – надмолекулярных коллоидных частиц различных размеров [8, 9]. Совокупность особенностей химической природы асфальтеновых молекул обуславливает ряд проблем при переработке тяжелых нефтей, для решения которых необходимо получение систематизированных данных о термической стабильности и реакционной способности асфальтенов в различных условиях. Считается, что до 350 °С молекулы асфальтенов обладают высокой устойчивостью к деструкции [10, 11], тогда как превышение данного температурного порога приводит к их интенсивному разрушению [12–14]. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показано, что в интервале температур 50–350 °С асфальтены подвержены процессам стеклования и плавления с образованием промежуточных жидкокристаллических фаз [15–18], однако в большинстве своем фазовые переходы оказались необратимы, что ставит под сомнение правильность интерпретации наблюдаемых тепловых эффектов. В то же время установлено, что термическая деструкция молекул асфальтенов за счет распада ковалентных связей возможна при температурах 100–300 °С с образованием широкого набора продуктов [19–23]. Таким образом, остается открытым вопрос об истинной термической стабильности и реакционной способности асфальтенов, а также о зависимости данных характеристик от химической природы исходного сырья.

Цель данной работы – оценка термической стабильности и реакционной способности асфальтенов тяжелых нефтей в процессе термолиза при температурах ниже 300 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводилось на примере асфальтенов природного битума Мордово-Кармального месторождения (Республика Татарстан), тяжелой нефти Зюзеевского месторождения (Республика Татарстан) и тяжелой нефти Усинского месторождения (Республика Коми).

Асфальтены выделялись из нефтей путем добавления *n*-гексана к навеске образца в массовом соотношении 40 : 1 и фильтрования полученного раствора по истечении 24 ч. Асфальтеновый осадок очищался от деасфальтенизата *n*-гексаном в аппарате Сокслета в течение 18 ч. Очищенные асфальтены извлекались из фильтра хлороформом и сушились до постоянной

массы. Полученное сухое вещество дополнительно растворялось в минимальном количестве хлороформа и пересаждалось *n*-гексаном с целью высвобождения низкомолекулярных компонентов, соосажденных в процессе выделения асфальтенов. Процедура очистки пересажденных асфальтенов соответствовала методике, описанной выше. Путем многократного пересаживания асфальтенов установлено, что доля соединений, “захваченных” ими в процессе образования осадка, составляет не более 3 мас. %.

Предварительный термический анализ асфальтенов проводился методом ДСК с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449F3 (Германия) при температурах 25–750 °С в потоке инертного газа (N₂), движущегося со скоростью 20 мл/мин. Скорость нагрева образцов составляла 25 °С/мин.

Термолиз асфальтенов проводился последовательно при температурах 120 (30 мин), 230 (15 мин), 290 °С (5 мин) в токе инертного газа (N₂) с отбором, разделением и анализом образующихся продуктов после каждой температурной ступени процесса. Масса навески исходного образца составляла 7 г. Остаточные асфальтены, выделенные из продуктов термолиза первой ступени при 120 °С, снова помещались в реактор и подвергались термолизу на второй ступени и так далее до 290 °С. Выбор температур термолиза обусловлен результатами ДСК асфальтенов, свидетельствующими об их возможной термодеструкции в данных условиях. Приведенная выше продолжительность термолиза на каждой ступени обеспечивает полноту протекания термических превращений, так как при увеличении продолжительности процесса выше указанных значений состав продуктов деструкции не изменяется.

При проведении термолиза асфальтенов в токе инертного газа с выносом образующихся продуктов из реакционной зоны минимизируется протекание вторичных реакций, что важно для оценки истинной реакционной способности асфальтенов при низких температурах. Ступенчатость процесса позволяет учитывать различия энергий связи в молекулах асфальтенов. Это обеспечивает возможность достоверно определить их термическую стабильность в различных температурных условиях.

Продукты термолиза, находящиеся в газовой фазе, выносились из реакционной зоны, после чего жидкие при нормальных условиях компоненты конденсировались в водяном холодильнике. Продукты термолиза, оставшиеся в реакто-

ре, количественно переносились в бумажный патрон, который далее помещался в аппарат Сокслета и последовательно обрабатывался *n*-гексаном и хлороформом для выделения соответственно мальтенов (смолы + масла) и остаточных асфальтенов. Нерастворимые в хлороформе коксоподобные вещества механически извлекались из бумажного патрона. Полученные мальтены и жидкие продукты термолитиза, сконденсировавшиеся в водяном холодильнике, объединялись и разделялись на масла и смолы методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии. Элюирование масел проводилось смесью *n*-гексана и бензола в объемном соотношении 4 : 1. Смолистые вещества выделялись смесью этанола и бензола в объемном соотношении 1 : 1. Выход газообразных продуктов термолитиза определялся по разности с учетом содержания всех образующихся компонентов.

Для характеристики исходных асфальтенов рассчитывались усредненные структурные параметры их макромолекул методом структурно-группового анализа (СГА) [24, 25], разработанного в Институте химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН). Методом СГА определялось содержание углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых фрагментах асфальтеновых молекул. Затем рассчитывалось относительное содержание атомов углерода (%) в ароматических (f_a), нафтеновых (f_n) и парафиновых (f_p) структурных фрагментах.

Определение элементного состава асфальтенов проводилось с использованием СНNS-анализатора Vario el Cube (Германия) методом сжигания образца при 1200 °С.

Средние молекулярные массы (СММ) асфальтенов измерялись криоскопическим методом в нафталине с использованием прибора "Крион", разработанного в ИХН СО РАН. Концентрация асфальтеновых веществ в нафталине составляла 0,5 мас. %.

Спектры ЯМР ^1H асфальтенов регистрировались с помощью Фурье-спектрометра AVANCE-AV-400 (США), растворитель – CDCl_3 , внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Концентрация асфальтенов в CDCl_3 составляла 1 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления температур, при которых асфальтены склонны к термическим превращениям, использовался метод ДСК, позволяющий фиксировать тепловые эффекты при нагревании

образца, свидетельствующие о фазовых переходах и/или деструктивных процессах.

При нагревании асфальтенов до 300 °С на кривых ДСК наблюдается несколько эндотермических тепловых эффектов. Для асфальтенов кармального битума (АКБ) и асфальтенов усинской нефти (АУН) характерно наличие трех температурных интервалов, в которых зафиксировано поглощение теплоты (рис. 1). Максимумы эндотермических эффектов приходятся на температуры, °С: 106 и 105 (первый эффект), 226 и 230 (второй эффект), 273 и 280 (третий эффект) соответственно. Кардинальные отличия имеет кривая ДСК асфальтенов зюзеувской нефти (АЗН), на которой наблюдается один широкий эндотермический эффект с температурным пиком 127 °С. Возможно, АЗН имеют низкую термическую стабильность до 300 °С, что приводит к образованию на кривой ДСК одной уширенной области за счет наложения нескольких мощных тепловых эффектов. Результаты ДСК свидетельствуют о том, что при нагревании асфальтены тяжелых нефтей могут обладать схожим набором эндотермических тепловых эффектов. Наличие таких общих свойств указывает на присутствие в составе молекул асфальтенов схожих структурных фрагментов, определяющих их стабильность и реакционную способность в термических процессах.

На основании данных ДСК асфальтенов температуры 120, 230, 290 °С выбраны для проведения их последовательного ступенчатого термолитиза с анализом образующихся продуктов.

Анализ состава и структуры исходных асфальтенов показал, что они существенно различаются по средней молекулярной массе (СММ), которая в ряду АЗН → АКБ → АУН

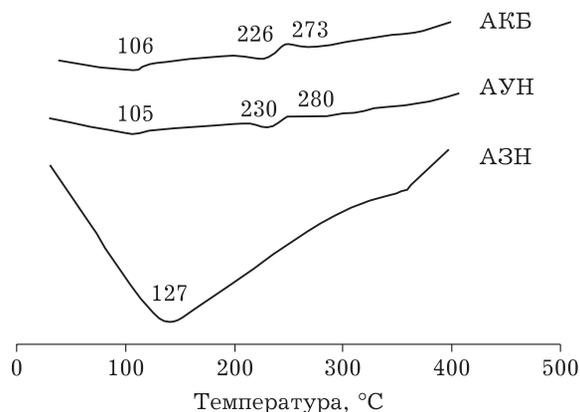


Рис. 1. Вид кривых ДСК асфальтенов: природного битума Мордово-Кармального месторождения (АКБ), тяжелой нефти Усинского месторождения (АУН) и тяжелой нефти Зюзеувского месторождения (АЗН).

снижается с 2565 до 1600 а.е.м. По данным элементного состава асфальтенов, их значения $H/C_{ат}$ весьма близки и находятся в интервале 1.11–1.13 (табл. 1). В ряду АЗН → АКБ → АУН снижается содержание атомов N с 1.76 до 1.16 мас. %. Наибольшим содержанием S (>5 мас. %) характеризуются АЗН и АКБ, тогда как для АУН оно составляет 3 мас. %. Содержание атомов O в АЗН и АКБ также высокое (6–7 мас. %) в отличие от АУН, в которых доля O не превышает 4.5 мас. %. Обращает на себя внимание распределение атомов C в структурных фрагментах молекул асфальтенов. Значения f_n во всех исследуемых объектах находятся в узком диапазоне 57.5–59.3 %, т. е. содержание нафтеновых структур в них практически равно. Однако отличия наблюдаются в относительном содержании углерода, входящем в состав ароматических и парафиновых фрагментов. Так, зна-

чение f_a минимально для АКБ и составляет 26.3 отн. %, тогда как АУН обладают повышенным фактором ароматичности: $f_a = 34.0$ отн. %. Доля углерода в парафиновых фрагментах, напротив, максимальна в АКБ и минимальна в АУН и составляет 16.2 и 6.7 отн. % соответственно. Следует отметить, что АЗН и АУН подобны по распределению атомов углерода в различных фрагментах, разница в значениях каждого из структурных параметров их средних молекул не превышает 2 отн. %. Таким образом, установлено, что асфальтены имеют значительные различия по структурно-групповым параметрам, что может оказывать влияние на их реакционную способность и направленность превращений в термических процессах.

Ранее в [21] было показано, что в процессе термолиза асфальтенов на первой ступени при 120 °С наблюдается образование газа, масел и

ТАБЛИЦА 1

Структурно-групповой состав асфальтенов

Параметр	Объект исследования		
	АЗН	АКБ	АУН
СММ, а.е.м.	2565	2040	1600
Элементный состав, мас. %:			
$H/C_{ат}$	1.11	1.13	1.12
N	1.76	1.39	1.16
S	5.05	5.35	3.00
O	6.87	6.02	4.41
Распределение атомов углерода по структурным фрагментам, отн. %:			
f_a	32.8	26.3	34.0
f_n	58.7	57.5	59.3
f_p	8.5	16.2	6.7

Примечание. f_a, f_n, f_p – относительное содержание атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах соответственно.

ТАБЛИЦА 2

Состав продуктов ступенчатого термолиза асфальтенов, мас. %

Компонент	Объект исследования								
	АЗН			АКБ			АУН		
	Температура термолиза, °С								
	120	230	290	120	230	290	120	230	290
Газ	1.2	2.6	5.2	0.7	3.9	5.1	0.6	3.9	7.7
Масла	2.0	13.6	15.8	2.4	14.7	14.8	1.6	11.2	10.9
Смола	2.8	4.9	1.4	10.1	8.7	1.5	11.2	8.7	1.5
Асфальтены	94.0	62.3	2.8	86.8	57.4	7.0	86.6	56.3	0.6
“Кокс”	0.0	10.6	37.1	0.0	2.1	29.0	0.0	6.5	35.6

Примечание. Суммарное содержание продуктов термолиза на каждой ступени соответствует содержанию асфальтенов на предыдущей ступени.

смола (табл. 2). Наличие газообразных веществ в составе продуктов термолитического разложения однозначно указывает на протекание деструктивных процессов с разрывом ковалентных связей в асфальтеновых молекулах при этой температуре. Наибольшая степень превращения, превышающая 13 %, характерна для АКБ и АУН с образованием преимущественно смолистых веществ (10.1–11.2 мас. %). Конверсия АЗН не превышает 6 %, при этом доля смол в продуктах их термолитического разложения в 3–4 раза ниже, чем в термолитических продуктах АКБ и АУН. Количество газа и масел, образующихся в процессе деструкции асфальтенов при 120 °С, составляют 0.6–1.2 и 1.6–2.4 мас. % соответственно.

Последующий термолитический разложение остаточных асфальтенов при 230 °С характеризуется интенсивной деструкцией их молекул, на что указывает образование значительных количеств как газообразных и жидких продуктов, так и высокомолекулярных коксоподобных веществ (“кокс”). При этом степень превращения асфальтенов может превышать 40 мас. % относительно исходных образцов. Выход газообразных продуктов термолитического разложения составляет 2.6–3.9 мас. %, тогда как содержание масел существенно выше – 11.2–14.7 мас. % (см. табл. 2). В продуктах термодеструкции асфальтенов при 230 °С содержится 4.9–8.7 мас. % смолистых веществ, в то время как содержание “кокса” колеблется в более широком диапазоне (2.1–10.6 мас. %).

Дальнейшие термические превращения асфальтенов при температуре 290 °С приводят к практически полной их конверсии, причем основными продуктами являются коксоподобные вещества, нерастворимые в CHCl_3 . Содержание остаточных АЗН и АКБ после третьей ступени термолитического разложения составляет 2.8 и 7.0 мас. % соответственно, тогда как для АУН это значение не превышает 1 мас. % (см. табл. 2). Следует отметить, что в процессе термолитического разложения асфальтенов при 290 °С образуется малое количество смол, составляющее 1.4–1.5 мас. %. Предположительно, термодеструкция асфальтенов на третьей ступени настолько интенсивна, что фрагменты их молекулярной структуры, по способу выделения относящиеся к смолам и имеющие низкую термическую стабильность, сравнимую с асфальтенами, претерпевают мгновенные превращения в низкомолекулярные (газ и масла) и коксоподобные продукты. В связи с этим процесс термолитического разложения асфальтенов при 290 °С сопровождается образованием преимущественно газа, масел и “кокса”, тогда как содержание смолисто-асфальтеновых продуктов термолитического разложения минимально. Содержание газа в продуктах третьей

ступени термолитического разложения АЗН и АКБ составляет 5.2 и 5.1 мас. %, а доля масел – 15.8 и 14.8 мас. % соответственно. При этом содержания газа и масел в продуктах термодеструкции АУН равны 7.7 и 10.9 мас. % соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования установлено, что при нагревании асфальтенов до 300 °С наряду с фазовыми переходами происходит их интенсивная термодеструкция с образованием широкого набора продуктов. Показано, что вне зависимости от состава и структуры асфальтенов разрушение их молекул начинается при температурах немногим выше 100 °С. Установлено, что в процессе последовательного ступенчатого термолитического разложения при температурах 120, 230 и 290 °С в токе инертного газа с выносом образующихся продуктов конверсия асфальтенов тяжелых нефтей достигает более 90 %. При 120 °С степень превращения асфальтенов может превышать 13 % с образованием преимущественно смолистых веществ (более 10 мас. %). Повышение температуры термолитического разложения до 230 °С приводит к увеличению конверсии асфальтенов до 40 % за счет их способности генерировать в данных условиях значительные количества низкомолекулярных компонентов – газа и масел (14–18 мас. %). Термические превращения асфальтенов при 230 °С также способствуют образованию нерастворимых коксоподобных продуктов, содержание которых может достигать 10 мас. %. В процессе последующего термолитического разложения асфальтенов при температуре 290 °С образуется максимальное количество коксоподобных веществ (29–37 мас. %), при этом выход низкомолекулярных продуктов также значителен и составляет около 20 мас. %. Таким образом, при температурах ниже 300 °С асфальтены тяжелых нефтей характеризуются низкой термической стабильностью и чрезвычайно высокой реакционной способностью в термических процессах. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке новых и модернизации существующих технологий переработки углеводородного сырья.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-33-00478.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Абукова Л. А., Шустер В. Л. Перспективы развития нефтегазового комплекса России // Экспозиция Нефть Газ. 2016. № 7. С. 12–15.

- 2 Mullins O. C. The modified Yen model // *Energy & Fuels*. 2010. Vol. 24, No. 4. P. 2179–2207.
- 3 Schuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O. C., Gross L. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy // *Journal of the American Chemical Society*. 2015. Vol. 137, No. 31. P. 9870–9876.
- 4 Sabbah H., Morrow A. L., Pomerantz A. E., Zare R. N. Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes // *Energy & Fuels*. 2011. Vol. 25, No. 4. P. 1597–1604.
- 5 Сергун В. П., Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин П. С. Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56, № 1. С. 13–18.
- 6 Гринько А. А., Головки А. К. Фракционирование смол и асфальтенов и исследование их состава и структуры на примере тяжелой нефти Усинского месторождения // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51, № 3. С. 204–213.
- 7 Дмитриев Д. Е., Головки А. К. Моделирование молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов и расчет их термодинамической устойчивости // *Химия уст. разв.* 2010. Т. 18, № 2. С. 177–187.
- 8 Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Романов Г. В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // *Успехи химии*. 2011. Т. 80, № 10. С. 1034–1050.
- 9 Ghosh A. K., Chaudhuri P., Kumar B., Panja S. S. Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies // *Fuel*. 2016. Vol. 185. P. 541–554.
- 10 Yasar M., Akmaz S., Gurkaynak M. A. Investigation of glass transition temperatures of Turkish asphaltenes // *Fuel*. 2007. Vol. 86, No. 12. P. 1737–1748.
- 11 Antipenko V. R., Grin'ko A. A., Melenevskii V. N. Composition of products of analytical pyrolysis of resin and asphaltene fractions of USA oil // *Petroleum Chemistry*. 2014. Vol. 54, No. 3. P. 178–186.
- 12 Leon A. Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R. V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J. J. Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a Colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltenes fractions in toluene // *Energy & Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 4. P. 3868–3877.
- 13 Kayukova G. P., Kiyamova A. M., Romanov G. V. Hydrothermal transformations of asphaltenes // *Petroleum Chemistry*. 2012. Vol. 52, No. 1. P. 5–14.
- 14 Chacon-Patino M. L., Blanco-Tirado C., Orrego-Ruiz J. A., Gomez-Escudero A., Combariza M. Y. Tracing the compositional changes of asphaltenes after hydroconversion and thermal cracking processes by high-resolution mass spectrometry // *Energy & Fuels*. 2015. Vol. 29, No. 10. P. 6330–6341.
- 15 Охотникова Е. С., Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Морозов В. И., Фролов И. Н., Романов Г. В. Высокомолекулярная фракция асфальтенов и ее влияние на структуру и устойчивость окисленных битумов // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51, № 3. С. 199–203.
- 16 Fulem M., Becerra M., Hasan M. D. A., Zhao B., Shaw J. M. Phase behavior of Maya crude oil based on calorimetry and rheometry // *Fluid Phase Equilibria*. 2008. Vol. 272, No. 1. P. 32–41.
- 17 Bagheri S. R., Masik B., Arboleda P., Wen Q., Michaelian K. H., Shaw J. M. Physical properties liquid crystals in Athabasca bitumen fractions // *Energy & Fuels*. 2012. Vol. 26, No. 8. P. 4978–4987.
- 18 Zhang Y., Takanoashi T., Sato S., Saito I., Tanaka R. Observation of glass transition in asphaltenes // *Energy & Fuels*. 2004. Vol. 18, No. 1. P. 283–284.
- 19 Naghizada N., Prado G. H. C., de Klerk A. Uncatalyzed hydrogen transfer during 100–250 °C conversion of asphaltenes // *Energy & Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 7. P. 6800–6811.
- 20 Grin'ko A. A., Golovko A. K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions // *Petroleum Chemistry*. 2014. Vol. 54, No. 1. P. 42–47.
- 21 Korneev D. S., Pevneva G. S., Golovko A. K. Thermal transformations of asphaltenes at a temperature of 120 °C // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2019. Vol. 12, No. 1. P. 101–117.
- 22 Korneev D. S., Melenevskii V. N., Pevneva G. S., Golovko A. K. Group composition of hydrocarbons and hetero compounds in stepwise-thermolysis products of asphaltenes from Usa oil // *Petroleum Chemistry*. 2018. Vol. 58, No. 3. P. 179–185.
- 23 Корнеев Д. С., Певнева Г. С., Головки А. К. Изменения состава и структуры асфальтенов нефти Усинского месторождения в процессе последовательного ступенчатого термического разложения // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 2. С. 225–230.
- 24 Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // *Нефтехимия*. 1984. Т. 24, № 4. С. 450–459.
- 25 Patrakov Y. F., Kamyayov V. F., Fedyaeva O. N. A structural model of the organic matter of Barzas liptobiolith coal // *Fuel*. 2005. Vol. 84, No. 2–3. P. 189–199.