

УДК 665.6:(547.2+547.5+547.7+547.8)

DOI: 10.15372/ChUR20190113

Смолы и асфальтены нефтей различной химической природы

Т. В. ЧЕШКОВА, Е. Ю. КОВАЛЕНКО, В. П. СЕРГУН, Н. Н. ГЕРАСИМОВА, Т. А. САГАЧЕНКО, Р. С. МИН

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск (Россия)**E-mail: cheshkova@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Обобщены результаты исследования состава и структуры смолисто-асфальтеновых веществ малосмолистой и тяжелой высокосмолистой нефтей комплексом физико-химических методов исследования (экстракция, жидкостно-адсорбционная хроматография, элементный анализ, криоскопия в бензоле, ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопия, структурно-групповой анализ, селективная химическая деструкция сульфидных, эфирных и сложнэфирных связей, хромато-масс-спектрометрия). Выявлены сходства и различия структурно-группового состава смол и асфальтенов и азотистых оснований смол. Исследованы составы фрагментов, связанных в молекулах смол и асфальтенов через эфирные и сульфидные мостики, а также соединений, адсорбированных/окклюдированных молекулами асфальтенов. Установлено, что особенности состава и строения молекул смол и асфальтенов зависят от химической природы исходных нефтей.

Ключевые слова: асфальтены, смолы, структурные фрагменты, азотсодержащие основания, структурно-групповой и индивидуальный состав

ВВЕДЕНИЕ

Смолисто-асфальтеновые компоненты нефтей составляют значительную долю добываемого и перерабатываемого нефтяного сырья [1, 2]. В этой связи информация о составе и структуре смол и асфальтенов нефтей различной химической природы имеет значение с точки зрения генезиса, добычи, транспорта, хранения и переработки нефтей [3–5]. Каркас молекул смол и асфальтенов состоит из нафтеновых, ароматических и гетероароматических циклов с алкильными боковыми заместителями [6, 7]. Содержание гетероатомов в структуре смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) достаточно высоко, причем до 90 % гетероэлементов, присутствующих в нефтях, сосредоточено в смолах [8]. Высокая концентрация гетеро- и микроэлементов в составе САВ значительно осложняет протекание каталитических процессов переработки нефтяного

сырья, отрицательно влияет на качество товарных нефтепродуктов, окружающую среду и здоровье человека [9]. Соответственно, актуальными становятся исследования, результаты которых позволяют оценить функциональное состояние гетероатомов (S, N, O) в смолах и асфальтенах.

В работе приведены результаты сравнительного анализа состава и структуры асфальтеновых и смолистых компонентов легкой и тяжелой нефтей. Обобщены данные по составу: 1) структурных фрагментов, связанных в молекулах САВ эфирными и сульфидными мостиками; 2) соединений, адсорбированных/окклюдированных молекулами асфальтенов; 3) азотистых оснований (АО) смол. Единый подход к структурному исследованию смол и асфальтенов позволил выявить особенности строения молекул нефтяных компонентов нефтей различной химической природы, установить их сходства и различия. Результаты проведенного анализа имеют важное

фундаментальное и прикладное значение в связи с неуклонным ростом в общем балансе разведанных и извлекаемых запасов тяжелых нефтей, которые характеризуются высоким содержанием высокомолекулярных гетероорганических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – смолисто-асфальтеновые компоненты легкой нефти Крапивинского месторождения (I) (Западно-Сибирский нефтегазоносный бассейн, Россия) и тяжелой нефти Усинского месторождения (II) (Тимано-Печорский нефтегазоносный бассейн, Россия), которые существенно различаются по плотности, содержанию САВ и гетероатомов (табл. 1).

Для выделения асфальтенов и смол использовали стандартную методику [10]. Асфальтены дифференцировали на высоко- (ВМА) и низкомолекулярные (НМА) компоненты и соединения, адсорбированные/окклюдируемые их молекулами – мальтены [12]. Из мальтенов колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографией на силикагеле АСК выделяли фракции малополярных и полярных соединений, элюируемые смесями *n*-гексана с бензолом (1 : 1 по объему) и метанола с хлороформом (1 : 4 по объему) соответственно.

Концентрирование АО проводили из гексанового раствора смол в соответствии со схемой, включающей стадии осаждения высокомолекулярных оснований газообразным хлористым водородом (К-1), доосаждения растворимых в углеводородной среде хлороводородных солей высокомолекулярных АО с помощью диэтиламина (К-2) и экстракции низкомолекулярных АО уксуснокислым раствором серной кислоты (К-3) [13].

Образцы смол, асфальтенов, высоко- и низкомолекулярных АО подвергали структурно-групповому анализу по методике [14], основанной на совместном использовании сведений об

элементном составе (С-, Н-, N-, S-анализатор Vario EL Cube), средних молекулярных массах (ММ, метод криоскопии в бензоле) и данных ЯМР ¹H-спектроскопии (ЯМР-Фурье спектрометр AVANCE AV 300 фирмы Bruker при 300 МГц в растворах CDCl₃). В ходе расчетов определены следующие параметры: m_a – число структурных единиц в средней молекуле; K_o^* , K_a^* , K_n^* – общее число циклов, число ароматических и нафтеновых циклов в структурной единице соответственно; C^* и C_n^* – общее число и число атомов углерода в парафиновых фрагментах структурной единицы соответственно, C_γ – количество атомов углерода в несвязанных с ароматическим ядром терминальных метильных группах.

Разрыв сульфидных связей и связей простых и/или сложных эфиров в молекулах асфальтенов и смол осуществляли с помощью бориды никеля и трибромида бора соответственно. Условия проведения селективных реакций описаны в [12].

Анализ жидких продуктов химической деструкции САВ, малополярных фракций мальтенов и низкомолекулярных АО выполнен методом газовой хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией (ГХ-МС) на приборе DFS фирмы Thermo Scientific. Условия получения спектров, их обработки и подходы к идентификации соединений приведены в работе [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Асфальтены

Содержание асфальтенов в нефти II в 4.3 раза превышает их содержание в нефти I (см. табл. 1). По сравнению с асфальтенами нефти I они характеризуются большими значениями средней ММ (1405 против 940 а.е.м.) и большими размерами средних молекул за счет большего числа структурных единиц в их составе ($m_a = 3.0$ против 2.2). При этом структурные единицы молекул асфальтенов тяжелой и легкой нефтей практически не различаются по общей цикличности ($K_o^* = 8.0$ и 7.9), числу ароматических ($K_a^* = 3.3$ и 2.8), нафтеновых ($K_n^* = 4.7$ и 5.1) и алкильных ($C_n^* = 1.7$ и 1.5) фрагментов.

Независимо от типа нефти, асфальтены имеют сходный характер распределения соединений по ММ. Основной вклад в состав асфальтеновых компонентов вносят ВМА (ММ 1009 и 1500 а.е.м. для нефтей I и II соответственно). Доля НМА (ММ 550 и 770 а.е.м.) и мальтенов (ММ 500 и 700 а.е.м.) значительно ниже. Нефть II отличается от нефти I более высоким содержанием ВМА (92.2 против 87.1 % отн.). Особенно-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика объектов исследования

Образцы	Выход, %	Плотность, кг/м ³	Содержание, % мас.			
			S	N	N _{осн} [*]	O
Нефть I		867	1.05	0.35	0.03	4.42
Смолы	8.8		3.78	0.56	0.25	5.45
Асфальтены	2.6		2.34	0.89	–	3.86
Нефть II		1008	1.98	0.62	0.19	3.24
Смолы	19.1		2.96	1.08	0.55	6.34
Асфальтены	11.2		3.42	1.14	–	9.66

* Определено методом неводного потенциометрического титрования [11].

стью нефти I является более высокое содержание НМА (5.4 против 3.7 % отн.) и почти в два раза большее содержание мальтенов (6.7 против 3.4 % отн.). Наиболее отличающиеся по выходу фракции асфальтенов (ВМА и мальтены) были использованы для сравнительной характеристики асфальтеновых компонентов нефтей различной природы.

Высокомолекулярные асфальтены

Установлено, что в молекулах исследуемых ВМА фрагменты, связанные через сульфидные (“серосвязанные”) и эфирные (“эфирсвязанные”) мостики, представлены насыщенными и ароматическими углеводородами (УВ) и гетероорганическими соединениями (ГОС). В обоих случаях в составе “связанных” фрагментов идентифицированы нормальные и разветвленные алканы, алкилциклопентаны, алкилциклогексаны, стераны, терпаны, алкилбензолы, алкилтолуолы [12, 15]. При этом одни и те же представители насыщенных и ароматических УВ в структуре ВМА нефти I характеризуются большим числом атомов углерода в основной цепи или в алкильных заместителях. В качестве примера на рис. 1, а, б приведено распределение *n*-алканов в составе продуктов деструкции эфирных связей в молекулах ВМА нефтей I и II.

Отличительной чертой молекул ВМА нефти I является также присутствие в составе “серосвязанных” фрагментов 1-алкенов от C_{16} до C_{34} с четным числом атомов углерода в молекуле (рис. 2, а), непредельных гопанов состава C_{30} , C_1-C_4 нафталинов, C_0-C_1 антраценов, C_0-C_4 фенантронов, C_0-C_2 флуорантонов, пиренов, C_0-C_2 трифениленов, хризенов, C_0-C_2 периленов, бензофлуорантонов, бензо[а]пиренов, C_0-C_2 бензо[*g,h,i*]периленов, дибензохризенов и C_0-C_1 дибензопиренов [15].

Среди ГОС продуктов деструкции S–C и C–O-связей в молекулах ВМА нефти I идентифицированы C_0-C_3 дибензотиофены и алифатические спирты состава C_{13} , C_{15} . Среди ГОС продуктов деструкции S–C- и C–O-связей в молекулах ВМА нефти II определены $C_{14}-C_{22}$ алкилтиофены, дибензотиофен, ряд алифатических кислот от C_{14} до C_{18} и этиловые эфиры алифатических кислот состава $C_{16}-C_{20}$. Присутствие алкилтиофенов в структуре асфальтенов установлено авторами [16] в продуктах термолитического распада асфальтеновых компонентов Атабаски. Идентифицированные этиловые эфиры, вероятнее всего, окклюдируются ВМА, так как химическая деструкция может приводить не только к разрушению ковалентных связей, но и высвобождению соединений, находящихся внутри асфаль-

теновых структур [17]. Следует отметить, что при достаточно высоком содержании в асфальтенах общего азота (см. табл. 1), в продуктах деструкции C–S- и C–O-связей в молекулах исследуемых ВМА не были обнаружены азоторганические соединения нейтрального (производные карбазола) и основного характера (производные пиридина). Поэтому можно предположить, что перечисленные компоненты не связаны с ядром молекул исследуемых асфальтенов сульфидными или эфирными мостиками, а находятся главным образом в их конденсированных полициклических блоках.

Мальтены

ГХ-МС исследование соединений малополярных фракций мальтенов асфальтеновых компонентов I и II нефтей показало, что в их составе присутствуют нормальные и разветвленные алканы, алкилциклопентаны, алкилциклогексаны, стераны, терпаны, *n*-алкилбензолы, фитанилбензолы, алкилтолуолы, алкилсилолы, нафталины, фенантроны, бензо- и дибензотиофены, бензокарбазолы и дибензофураны. Одноименные типы соединений имеют сходное молекулярно-массовое распределение. Отличительной особенностью малополярной фракции мальтенов нефти II является присутствие в ее составе более широкого набора трициклических терпанов, фенилалканов с различным положением фенильного заместителя в алкильной цепи, тетра- и пентациклических ароматических углеводородов (АУ), в том числе фенил- и нафтенпроизводных, а также нафтобензотиофенов, карбазолов, флуоренонов и этиловых эфиров высших жирных кислот, содержащих четное число углеродных атомов. Малополярная фракция мальтенов нефти I отличается присутствием 1- и 2-алкенов с четным числом атомов углерода в молекуле (см. рис. 2, б) и дибензокарбазолов. Результаты сравнительного анализа показывают, что часть соединений, идентифицированных в малополярных фракциях мальтенов, главным образом *n*-алканы, нафтены, АУ, входит также в структуру молекул ВМА. Одноименные соединения имеют сходное молекулярно-массовое распределение, но различаются по характеру концентрационного распределения.

Смолы

Исследуемые смолы характеризуются достаточно высокими концентрациями гетероатомов (см. табл. 1). Содержание S, N и O в смолах нефти I, соответственно, в 3.6, 2.7 и 1.2 раза выше, чем в сырой нефти. В смолах нефти II содержа-

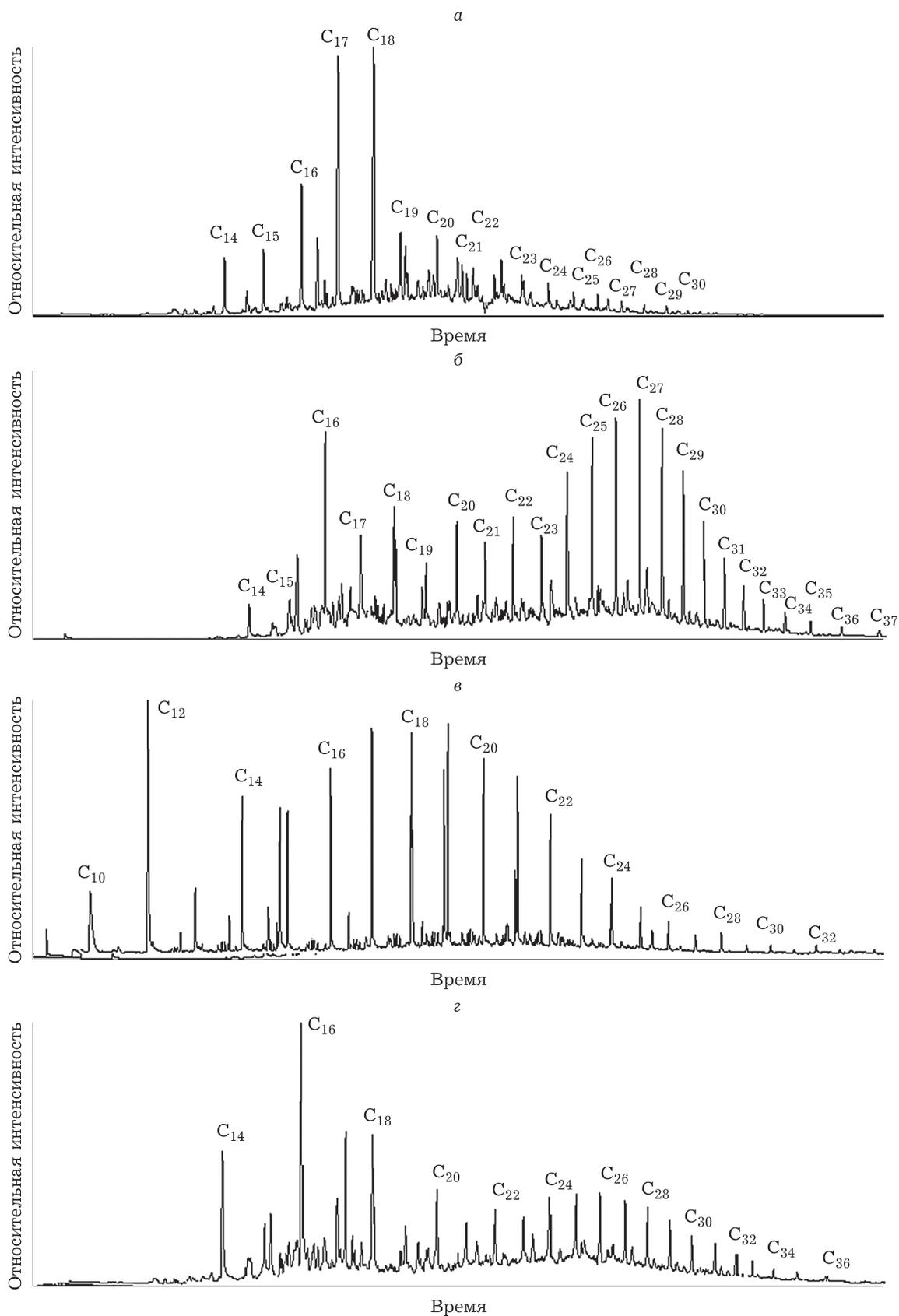


Рис. 1. Масс-хроматограммы продуктов деструкции эфирных связей по иону m/z 71: а, б – в молекулах ВМА тяжелой (а) и легкой (б) нефтей; в, г – в молекулах смол тяжелой (в) и легкой (г) нефтей.
 C_{14} – C_{37} – число парафиновых атомов углерода.

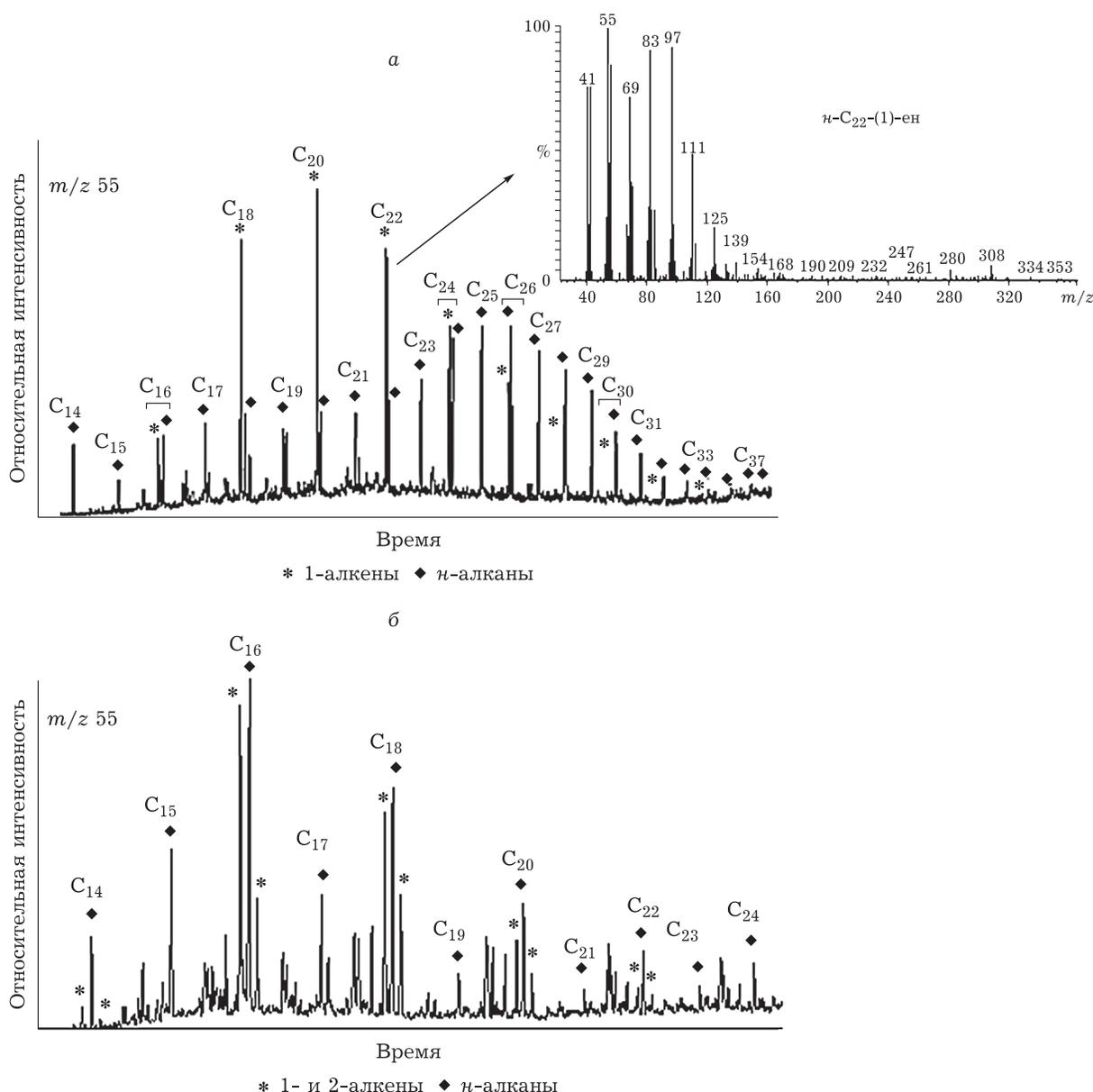


Рис. 2. Масс-хроматограммы продуктов деструкции сульфидных связей в молекулах ВМА (а) и мальтенов (б) легкой нефти по иону m/z 55.

ние этих гетероатомов соответственно в 1,5, 1,7 и 2,0 раза выше, чем в сырой нефти. Следовательно, на долю смол нефти I приходится 32 % атомов S, 14 % атомов N и 11 % атомов O, а на долю смол нефти II – 29 % атомов S, 33 % атомов N и 37 % атомов O, определяемых в сырых нефтях. В смолах нефти I соединения, содержащие атом N, на 45 % представлены АО, в смолах нефти II – на 51 %. Измеренные значения ММ смол нефти II выше, чем значения ММ смол нефти I (877 и 480 а.е.м. соответственно). В средних молекулах смол нефти I атомы С образуют одну, а в средних молекулах смол нефти II – две структурные единицы ($m_a = 1.2$ и 1.8). При этом средние молекулы более крупные за счет боль-

шого развития в них ароматических ($K_a^* = 2.4$ против 1.5) и нафтеновых ($K_n^* = 3.1$ против 2.5) структур и алкильных фрагментов ($C_n^* = 10.8$ против 8.5). В обоих случаях большая часть C_n^* находится в длинных слабо разветвленных алкильных заместителях ($C_\gamma^* = 2.0$ и 2.6).

По данным ГХ-МС анализа, в растворимых продуктах химической деструкции эфирных связей в молекулах смол нефтей обоих типов присутствуют *n*-алканы, монометилзамещенные алканы с различным положением замещающего радикала, изопреноиды (2,6,10-триметилалканы, пристан, фитан), алкилциклопентаны, алкилциклогексаны, стераны, гопаны, фитанилбензолы, моно-, би-, три- и тетраалкилбензолы [6, 13].

При сходном качественном составе насыщенных и ароматических УВ смолы нефтей I и II различаются по молекулярному составу отдельных представителей “эфиросвязанных” фрагментов. На рис. 1, в, г в качестве примера приведено распределение *n*-алканов в продуктах разрушения С–О-связей в молекулах изученных смол. Различия наблюдаются и в молекулярно-массовом распределении “связанных” моноаренов. В молекулах смол нефти I эти фрагменты характеризуются большим числом атомов углерода в алкильном заместителе *n*-алкилбензолов, алкилметилбензолов, алкилдиметилбензолов и алкилтетраметилбензолов. Особенностью молекул смол нефти II является присутствие в составе их “эфиросвязанных” фрагментов прегнанов (низкомолекулярные стераны) и хейлантанов (трициклические терпаны), C₀–C₄ нафталинов и C₀–C₂ фенантронов, C₂–C₅ бензотиофенов, C₀–C₄ дибензотиофенов и алифатических спиртов нормального строения состава C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈ [6]. Среди “эфиросвязанных” фрагментов молекул смол нефти I полициклические АУ и ГОС не обнаружены.

Едиными “серосвязанными” фрагментами в молекулах смол I и II нефтей являются *n*-алканы, монометилзамещенные алканы с различным положением замещающего радикала, изопреноиды (2,6,10-триметилалканы, пристан, фитан), алкилциклопентаны, алкилциклогексаны, фенилалканы, моноарены и одноосновные алифатические кислоты. Как и в случае “эфиросвязанных” структур, выделяются “серосвязанные” фрагменты смол нефти I. Так, *n*-алканы и моноциклоалканы характеризуются более широким молекулярно-массовым распределением, а моноарены – большим числом атомов углерода в алифатическом заместителе. Особенностью молекул смол нефти I является также присутствие в составе “серосвязанных” фрагментов стеранов, три- и пентациклических терпанов, близких по составу к “эфиросвязанным” аналогам, этиловых эфиров *n*-алкановых кислот, алифатических спиртов и бициклических сульфидов [13].

Азотистые основания смол

Анализ результатов, приведенных в табл. 2, показал, что тип нефти влияет на количество выделенных из смол АО и характер их распределения по соответствующим концентратам. Так, суммарный выход АО из смол нефти II существенно выше (40.8 % мас.), чем из смол нефти I (26.1 % мас.). В обоих случаях большую часть выделенных соединений составляют компоненты К-1 и К-2. Однако в смолах нефти II преобладают компоненты К-1, а в смолах нефти I количе-

ства высокомолекулярных компонентов К-1 и К-2 сопоставимы. Содержание экстрагируемых соединений К-3 в составе смол обеих нефтей незначительно. Нефти практически не различаются по относительному содержанию N_{осн} в структуре соединений, выделенных из смол (84.3 % отн. для смол нефти I и 85.9 % отн. для смол нефти II). Однако в случае смол нефти II основное его количество (79.9 % отн.) входит в структуру компонентов К-1. На долю компонентов К-2 и К-3 приходится лишь 3.6 и 2.4 % отн. соответственно. В случае смол нефти I доля N_{осн} в структуре компонентов К-1 существенно ниже (31.8 % отн.), а доля N_{осн} в структуре компонентов К-2 и К-3 существенно выше (38.1 и 14.4 % отн.).

При общей тенденции изменения ММ в ряду выделенных концентратов (К-1 > К-2 > К-3) АО смол нефти I различаются большими значениями средних ММ, обусловленных особенностями структуры средних молекул АО исследуемых смолистых компонентов. Средние молекулы АО смол легкой нефти содержат больше структурных единиц (*m_a*), чем АО смол тяжелой нефти (см. табл. 2). При этом структурные единицы одноименных концентратов близки по общему числу циклов (K_о^{*}), но различаются строением полициклической системы, количеством атомов углерода в парафиновых фрагментах структурных единиц (C_п^{*}) и характеру их распределения по алифатическим фрагментам. Нафтеноароматические образования структурных единиц средних молекул АО смол нефти I содержат больше ароматических циклов (K_а^{*}), а нефти II – нафтеновых циклов (K_н^{*}).

Оказалось, что в средних структурных единицах высокомолекулярных АО смол нефти I

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические характеристики и средние структурные параметры молекул азотистых оснований

Параметры	Образцы					
	Смолы нефти I			Смолы нефти II		
	К-1	К-2	К-3	К-1	К-2	К-3
Выход, %	10.93	13.21	1.94	38.6	2.2	2.3
ММ, а.е.м.	1018	607	383	844	519	365
N	1.29	1.73	2.20	1.36	1.36	1.30
N _{осн}	0.73	0.72	1.86	1.86	0.90	1.22
<i>m_a</i>	2.3	1.6	1.2	1.9	1.3	1.0
K _о [*]	5.8	4.7	3.4	6.0	5.4	3.5
K _а [*]	2.8	2.2	1.4	2.5	1.6	1.1
K _н [*]	3.0	2.5	2.0	3.5	3.8	2.4
C [*]	30.6	25.0	20.9	29.7	27.6	24.1
C _п [*]	6.8	5.6	6.6	5.0	5.0	9.2
C _а [*]	4.7	4.0	3.7	4.3	3.6	3.2
C _н [*]	1.7	1.5	1.8	2.4	2.4	2.9

число парафиновых атомов углерода выше, чем в средних структурных единицах АО концентратов К-1 и К-2 смол нефти II. Особенностью АО смол нефти II является большее количество парафиновых атомов углерода в структурных единицах средних молекул низкомолекулярных соединений К-3. Из сравнения значений параметра C_7^* следует, что в средних структурных единицах молекул АО смол нефти I меньше количество относительно длинных или разветвленных парафиновых цепей, чем в структурных единицах молекул АО смол нефти II.

Низкомолекулярные азотистые основания смол

По данным ГХ-МС анализа, в составе низкомолекулярных АО концентратов К-3 присутствуют C_2-C_3 хинолины и C_2-C_5 бензохинолины. Характер масс-спектров интенсивных пиков на масс-хроматограммах (максимальная интенсивность пика молекулярного иона, низкое отношение ионов $[M-H]^+/M^+$, отсутствие пиков перегруппировочных ионов) свидетельствует о том, что идентифицированные азаарены преимущественно представлены метилзамещенными структурами [18]. Среди алкилхинолинов присутствуют 2,3,4-триметил- и 2,4,6-триметилхинолины. Среди бензохинолинов однозначно установлены 2,4-диметилбензо(h)- и 2,4,6-триметилбензо(h)хинолины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования состава и структуры смолисто-асфальтеновых компонентов легкой и тяжелой нефти показал, что особенностями асфальтенов и смол тяжелой нефти являются более высокие значения средних молекулярных масс, числа связанных структурных единиц и средних размеров полиареновых ядер. При этом отмечается меньшая развитость алициклических фрагментов, сконденсированных с ароматическим ядром молекул, и распространенность крупных алифатических заместителей.

Тяжелая нефть характеризуется повышенным содержанием ВМА, легкая нефть – более высоким содержанием НМА и мальтенов. Установлено, что в молекулах исследуемых ВМА “серосвязанные” и “эфирсвязанные” фрагменты представлены насыщенными и ароматическими УВ и ГОС. При этом одни и те же представители насыщенных и ароматических УВ в структуре ВМА легкой нефти содержат большее число атомов углерода в основной цепи или в алкильных заместителях. В составе малополярных соедине-

ний мальтенов установлены те же классы УВ, что и в составе “связанных” фрагментов. Особенностью мальтенов тяжелой нефти является присутствие в их составе более широкого набора полициклических нафтенных и АУ.

Среди соединений, связанных в молекулах смол обоих типов нефтей как эфирными, так и сульфидными мостиками, присутствуют нормальные и разветвленные алканы, фенилалканы, алкилциклопентаны, алкилциклогексаны, моно-, би-, три- и тетраалкилбензолы. Отличительной чертой молекул смол тяжелой нефти является наличие в составе их “эфирсвязанных” фрагментов полициклических АУ и ГОС, а смол легкой нефти – “серосвязанных” фрагментов полициклоалканов, этиловых эфиров *n*-алкановых кислот, алифатических спиртов и бициклических сульфидов.

Азотистые соединения в молекулах исследуемых САВ не связаны сульфидными и эфирными мостиками с ядром молекул, а находятся в их конденсированных полициклических блоках. В смолах обоих типов нефтей АО представлены высоко- и низкомолекулярными компонентами, суммарное содержание которых в смолах тяжелой нефти выше, чем в смолах легкой. При этом АО смол легкой нефти отличаются большими значениями средних ММ. В структуре их средних молекул более выражен вклад ароматических фрагментов, а в структуре средних молекул АО смол тяжелой нефти – нафтенных фрагментов. В составе низкомолекулярных АО исследуемых смол присутствуют сходные наборы алкилзамещенных хинолинов и бензохинолинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Demirbas A. // Energy Convers. Manage. 2002. Vol. 43. P. 1091–1097.
- 2 Li T., Xu J., Zou R., Feng H., Li L., Wang J. Y., Stuart M. A. C., Guo X. H. // Energy Fuels. 2018. Vol. 32, No. 1. P. 306–313.
- 3 Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A., Marshall A. G., Rodgers R. P., Mullins O. C., Solbakken T. // Oilfield Review. 2007. Vol. 19, No. 2. P. 22–43.
- 4 Snowdon L. R., Volkman J. K., Zhang Z., Tao G., Liu P. // Org. Geochem. 2016. Vol. 91, No. 1. P. 3–15.
- 5 Нелюбов Д. В., Семихина Л. П., Важенин Д. А., Меркульев И. А. // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 2. С. 143–148.
- 6 Чешкова Т. В., Коваленко Е. Ю., Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин П. С. // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 1. С. 33–40.
- 7 Chacón-Patiño M. L., Rowland S. M., Rodgers R. P. // Energy Fuels. 2018. Vol. 32, No. 1. P. 9106–9120.
- 8 Гордадзе Г. Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, 2015. 559 с.
- 9 Prado G. H. C., Rao Y., de Klerk A. // Energy Fuels. 2017. Vol. 31, No. 1. P. 14–36.

- 10 Современные методы исследования нефтей (справ. метод. пособ.) / под ред. Богомолова А. И., Темьянко М. Б., Хотынцевой Л. И. Л.: Недра, 1984. 431 с.
- 11 Okuno I., Latham D. R., Haines W. E. // *Analytical Chemistry*. 1965. Vol. 37, No 1. P. 54–57.
- 12 Сергун В. П., Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56, № 1. С. 13–18.
- 13 Чешкова Т. В., Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. // *Изв. Том. политех. ун-та Инжиниринг георесурсов*. 2017. Т. 328, № 8. С. 6–15.
- 14 Головкин А. К., Камьянов В. Ф., Огородников В. Д. // *Геология и геофизика*. 2012. Т. 53, № 12. С. 1786–1795.
- 15 Сергун В. П., Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. // *Изв. Том. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2017. Т. 328, № 7. С. 59–66.
- 16 Strausz O. P., Mojelsky T. W., Faraji F., Lown E. M., Peng P. // *Energy Fuels*. 1999. Vol. 13, No. 2. P. 207–227.
- 17 Liao Z., Geng A., Graciaa A., Creux P., Chrostowska A., Zhang Y. // *Energy Fuels*. 2006. Vol. 20, No. 3. P. 1131–1136.
- 18 Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. *Масс-спектрометрия органических соединений*. М.: Химия, 1986. 312 с.