

УДК 665.61:661.715

DOI: 10.15372/KhUR2020229

## Изменения структурных параметров смол и асфальтенов при депарафинизации нефти сжиженным газом

М. В. МОЖАЙСКАЯ, Г. С. ПЕВНЕВА, В. Г. СУРКОВ

*Институт химии нефти СО РАН,  
Томск (Россия)**E-mail: Mozhayskaya@ipc.tsc.ru*

### Аннотация

Изучено изменение структурных параметров молекул смол и асфальтенов осадков, полученных после депарафинизации нефти сжиженным углеводородным газом при температурах 0, –5, –15 и –25 °С. Показано, что с понижением температуры процесса количество выделившегося осадка увеличивается от 10.9 до 13.4 мас. %, а также происходит более глубокая депарафинизация, полная деасфальтенизация и частичное обессмоливание. Установлено, что снижение температуры депарафинизации от 0 до –25 °С приводит к изменению структурно-групповых характеристик молекул асфальтенов и смол: молекулярной массы, количества ароматических и нафтеновых циклов, алкильных заместителей и структурных блоков в молекуле.

**Ключевые слова:** асфальтены, смолы, депарафинизация сжиженным газом

### ВВЕДЕНИЕ

Интенсивность формирования и состав асфальтено-смоло-парафиновых отложений (АСПО) при добыче и транспортировке нефти определяются, в основном, содержанием в ней твердых углеводородов, смол, асфальтенов и их соотношением [1–3]. Воздействие внешних факторов (температуры, давления) приводит к изменению физико-химических свойств нефтяных систем. В результате снижения температуры и давления уменьшается потенциальная растворяющая способность нефтяной системы по отношению к высокомолекулярным соединениям, что и приводит к образованию АСПО [4, 5].

Асфальтены – наиболее высокомолекулярные компоненты нефти. Их молекулы представляют собой сложные полициклические образования, содержащие ароматические, нафтеновые и гетероароматические циклы с алифатическими боковыми заместителями. Такие особенности строения асфальтенов определяют их способность к образованию ассоциатов [5–7]. В нефти асфальтены обычно содержатся в форме колло-

идных частиц, а смолы – в виде соединений, растворенных в углеводородной среде или сорбированных на поверхности асфальтеновых коллоидов [8]. Изменения состава дисперсионной среды, давления и температуры способствуют структурным преобразованиям не только асфальтеновых агрегатов, но и смолистых компонентов [9, 10].

В настоящее время предлагается и используется множество методов, позволяющих предотвращать или удалять отложения с поверхностей нефтяного оборудования, однако все они или экономически затратны, или недостаточно эффективны [1, 2, 11–13]. Одним из экономически наиболее привлекательных способов предотвращения образования АСПО может выступать низкотемпературная очистка (депарафинизация) нефти природным сжиженным газом непосредственно на промысле [2, 11, 13]. Этот способ позволяет существенно снизить содержание твердых парафинов и асфальтенов в сырой нефти, а также улучшить ее физико-химические характеристики.

Решение фундаментальных и прикладных проблем, связанных с АСПО, разработка рациональных технологий борьбы с их образованием требуют значительного увеличения объема и глубины информации о составе компонентов этих отложений (твердых парафинов, смол, асфальтенов). Это придает актуальность работам по комплексному изучению состава и строения высокомолекулярных соединений нефти.

Цель данного исследования – изучение структурных характеристик молекул смол и асфальтенов при депарафинизации нефти сжиженным газом в зависимости от температуры процесса.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбрана нефть Харьягинского месторождения с высоким содержанием твердых парафинов (10.2 мас. %), смол (5.4 мас. %) и асфальтенов (1.6 мас. %). По физико-химическим характеристикам нефть отличается высокой температурой застывания (16.0 °С), ее плотность составляет 844 кг/м<sup>3</sup>, вязкость (при 25 °С) – 16.2 мм<sup>2</sup>/с. В качестве депарафинирующего агента использовали сжиженный газ (пропан-бутановую смесь).

Обработку нефти сжиженным газом проводили при соотношении нефть/сжиженный газ, равном 1 : 3, и различных отрицательных температурах (0, –5, –15, –25 °С) с получением осадка (смеси твердых парафинов, смол и асфальтенов) и очищенной нефти – рафината.

Методика депарафинизации нефти сжиженным газом описана в работе [11]. Эксперименты проводились на лабораторной установке, состоящей из баллона со сжиженным газом, стального экстрактора объемом 280 см<sup>3</sup>, оснащенного датчиками температуры и давления, фильтром для отделения выделившихся осадков, термостатом для охлаждения смеси. В экстрактор помещали около 50 см<sup>3</sup> нефти и вводили самотеком из баллона расчетное количество сжиженного газа. Количество введенной смеси контролировали весовым методом. Скорость охлаждения в интервалах температур от +20 до –20 °С составляла 5 °С/мин, а от –20 до –25 °С – около 4 °С/мин. Продолжительность выдержки экстрактора при заданных температурах составляла 10 мин. Температуру процесса контролировали с помощью термометра, помещенного во входной патрубков фильтра.

Состав *n*-алканов осадков анализировали с использованием высокотемпературного газового хроматографа “Хромос 1000” (Россия) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой НТ-5 длиной 15 м с внутренним диаметром 0.22 мм. Хроматограммы получали в режиме линейного программирования температуры от 80 до 390 °С со скоростью нагрева 15 °С/мин.

Вещественный состав нефти – содержание асфальтенов, смол и масел – определяли по методике [14]. Нефть разбавляли 40-кратным избытком гексана, выдерживая раствор в течение 1 сут. Выпавший осадок асфальтенов отфильтровывали, отмывали гексаном от масел и смол. Мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (1 : 15 по массе) и в экстракторе Сокслета последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (1 : 1 по объему).

Вещественный состав осадков, полученных при депарафинизации, определяли по методике, описанной выше. Осадки переводили в жидкое состояние, предварительно нагревая их до 40–50 °С, затем добавляли 40-кратный избыток *n*-гексана для выделения асфальтенов. Мальтены разделяли на масла и смолы.

Структурно-групповой анализ (СГА) высокомолекулярных соединений основан на данных спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, элементного состава и молекулярной массы [15]. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали с помощью Фурье-спектрометра AVANCE AV 300 (Bruker, Германия, растворитель – CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан) при концентрации образца в CDCl<sub>3</sub> 1 мас. %. Средние молекулярные массы (СММ) асфальтенов измеряли криоскопическим методом в нафталине. Элементный состав определяли на CHNS-анализаторе Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия) [15].

Построение средних структур молекул асфальтенов и смол, расчет их минимальной стericкой энергии проводили с помощью разработанной в Институте химии нефти СО РАН программы [16], основанной на подходе Монте-Карло, предложенном в работе [17]. При построении структур средних молекул смол и асфальтенов использовали данные СГА: количество ароматических и нафтеновых колец, парафиновых фрагментов, содержание углерода, водорода, серы, азота и кислорода, количество структурных блоков в молекуле.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Депарафинизация нефти сжиженным газом с последующим выделением осадков АСПО проведена при температурах 0, -5, -15 и -25 °С (табл. 1). Видно, что с понижением температуры от 0 до -25 °С количество образующегося осадка возрастает с 10.9 до 13.4 мас. % за счет увеличения содержания в нем твердых парафинов и смол. Количество твердых парафинов в осадке, полученном при -25 °С, в 2.4 раза, а смол – в 1.3 раза выше, чем в осадке, полученном при 0 °С. В процессе депарафинизации при всех температурах асфальтены полностью переходят в осадок. Рафинаты представляют собой депарафинизированную нефть. По мере сниже-

ния температуры процесса депарафинизации улучшаются физико-химические характеристики очищенной нефти: уменьшается вязкость в 2.5 раза, снижается температура застывания с +14 до -14 °С (см. табл. 1).

В полученных после депарафинизации осадках *n*-алканы представлены гомологическим рядом соединений с числом атомов углерода до 57 включительно (рис. 1). Наряду с твердыми *n*-алканами  $C_{17+}$ , в осадках присутствуют и низкомолекулярные гомологи  $C_{11}-C_{16}$ . Наличие последних связано с проведением процесса при отрицательных температурах. Так, на долю низкомолекулярных гомологов  $C_{11}-C_{16}$  в осадках, полученных при температурах 0, -15 и -25 °С, приходится 3.9 – 6.7 отн. %. Исключением явля-

ТАБЛИЦА 1

Состав и физико-химические характеристики продуктов депарафинизации

| Температура процесса, °С | Выход, мас. % |         | Физико-химические характеристики очищенной нефти |                            | Содержание в осадке, мас. % |       |            |
|--------------------------|---------------|---------|--|----------------------------|-----------------------------|-------|------------|
|                          | Осадок        | Рафинат | Вязкость при 25 °С, мм <sup>2</sup> /с           | Температура застывания, °С | Парафины                    | Смолы | Асфальтены |
| 0                        | 10.9          | 89.1    | 14.9   | +14                        | 1.4                         | 1.8   | 1.6        |
| -5                       | 12.2          | 87.8    | 13.8   | +9                         | 1.8                         | 1.7   | 1.6        |
| -15                      | 12.9          | 87.1    | 5.7  | 0                          | 2.4                         | 1.8   | 1.6        |
| -25                      | 13.4          | 86.6    | 6.3  | -14                        | 3.4                         | 2.3   | 1.6        |

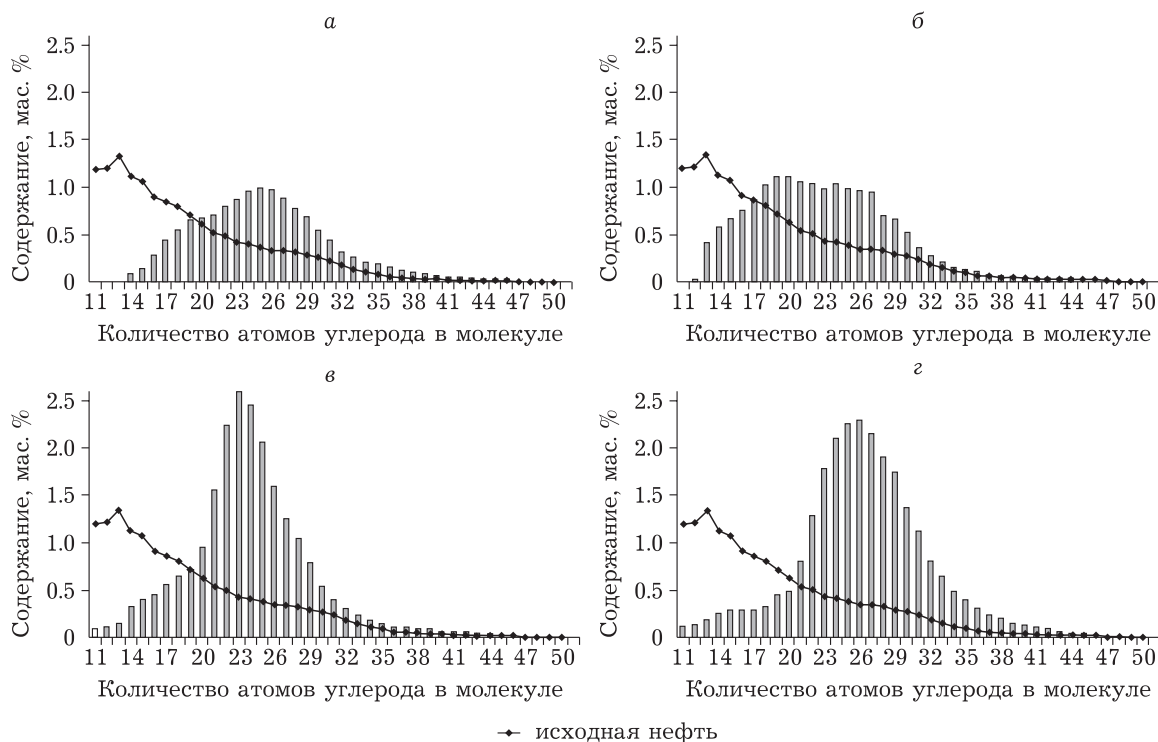


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в осадках, полученных при различных температурах депарафинизации нефти, °С: 0 (а), -5 (б), -15 (в), -25 (г).

ТАБЛИЦА 2

Общая характеристика и средние структурные параметры молекул асфальтенов осадков

| Показатель                                    | Асфальтены осадков |  |       |       |       |
|---|--------------------|--|-------|-------|-------|
|   | Исходные           | Выделенные при температуре депарафинизации, °С |       |       |       |
|   |                    | 0  | -5    | -15   | -25   |
| Средняя молекулярная масса, а.е.м.            | 1132               | 1737   | 1771  | 1262  | 1520  |
| Элементный состав, мас. %:                    |                    |  |       |       |       |
| С   | 84.17              | 85.05  | 85.32 | 84.94 | 86.29 |
| Н   | 8.33               | 7.89   | 7.78  | 7.80  | 7.29  |
| N   | 0.68               | 1.18   | 0.99  | 1.16  | 1.02  |
| S   | 2.79               | 3.3  | 2.95  | 3.39  | 2.37  |
| O   | 4.03               | 2.58   | 2.96  | 2.71  | 2.67  |
| Число атомов в молекуле:                      |                    |  |       |       |       |
| С   | 79.40              | 123.11   | 125.9 | 89.33 | 109.3 |
| С <sub>а</sub>                                | 31.55              | 54.28  | 52.5  | 36.36 | 45.26 |
| С <sub>н</sub>                                | 39.65              | 63.18  | 66.7  | 47.84 | 59.28 |
| С <sub>п</sub>                                | 8.20               | 5.65   | 6.7   | 5.13  | 4.76  |
| С <sub>α</sub>                                | 11.28              | 16.60  | 16.5  | 12.03 | 15.14 |
| С <sub>γ</sub>                                | 3.92               | 5.65   | 6.7   | 5.13  | 4.76  |
| Распределение атомов углерода, %:             |                    |  |       |       |       |
| f <sub>а</sub>                                | 39.74              | 44.09  | 41.7  | 40.70 | 44.41 |
| f <sub>н</sub>                                | 49.93              | 51.32  | 53.0  | 53.56 | 54.23 |
| f <sub>п</sub>                                | 10.33              | 4.59   | 5.3   | 5.74  | 4.36  |
| Кольцевой состав:                             |                    |  |       |       |       |
| К <sub>о</sub>                                | 17.04              | 28.42  | 31.6  | 22.87 | 32.14 |
| К <sub>а</sub>                                | 7.41               | 13.17  | 12.6  | 8.76  | 10.81 |
| К <sub>н</sub>                                | 9.62               | 15.25  | 18.9  | 14.11 | 21.31 |
| Количество структурных блоков, m <sub>а</sub> | 2.47               | 3.62   | 3.6   | 2.74  | 3.19  |

*Примечание.* Здесь и в табл. 3: С<sub>а</sub>, С<sub>н</sub>, С<sub>п</sub>, С<sub>α</sub>, С<sub>γ</sub> – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах молекул, в α-положениях к гетерофункциональным и ароматическим ядрам и в не связанных с последними терминальных метильных группах соответственно; f<sub>а</sub>, f<sub>н</sub> и f<sub>п</sub> – доли углеродных атомов в соответствующих структурных фрагментах; К<sub>общ</sub> – общее число колец, К<sub>а</sub> и К<sub>н</sub> – количества ароматических и нафтеновых циклов в средней молекуле соответственно.

ется осадок, полученный при -5 °С, в котором доля n-алканов C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub> составляет 14.1 отн. %. При этой температуре в процессе депарафинизации образуется мелкодисперсная взвесь, что приводит к сосаждению большого количества низкомолекулярных углеводородов.

Смолы и асфальтены, выделенные из осадков, проанализированы методом СГА, который позволяет рассчитать среднее распределение атомов между структурными элементами молекул смол и асфальтенов [14].

Анализ данных изменения структурно-группового состава средних молекул асфальтенов осадков, образующихся в процессе депарафинизации при различных температурах, показал, что их СММ значительно выше, чем у исходных асфальтенов (табл. 2). Это происходит за счет увеличения количества нафтеновых и ароматических колец в молекулах асфальтенов.

Однако четко выраженной закономерности изменения СММ асфальтенов в зависимости от температуры процесса депарафинизации не выявлено. Так, с понижением температуры от 0 до -15 °С СММ асфальтенов осадков снижается с 1771 до 1262 а.е.м., затем при понижении температуры до -25 °С увеличивается до 1520 а.е.м. Установлено, что молекулы асфальтенов осадков, образованных при температурах от 0 до -15 °С, являются четырехблочными. Тогда как молекулы исходных асфальтенов и выделенных при -25 °С состоят из трех структурных блоков. Алифатическое обрамление молекул асфальтенов (С<sub>п</sub>), полученных в процессе депарафинизации, при понижении температуры уменьшается по сравнению с исходными асфальтенами, в то время как количество ароматических (К<sub>а</sub>) и нафтеновых колец (К<sub>н</sub>), наоборот, увеличивается (см. табл. 2). Это можно связать с изменениями

ТАБЛИЦА 3

Общая характеристика и средние структурные параметры молекул смол осадков

| Показатель                                    | Смолы осадков |  |       |       |       |
|---|---------------|--|-------|-------|-------|
|   | Исходные      | Выделенные при температуре депарафинизации, °С |       |       |       |
|   |               | 0  | -5    | -15   | -25   |
| Средняя молекулярная масса, а.е.м.            | 652           | 848  | 861   | 852   | 719   |
| Элементный состав, мас. %:                    |               |  |       |       |       |
| С   | 84.44         | 83.86  | 85.41 | 84.87 | 84.85 |
| Н   | 7.86          | 9.22   | 8.29  | 9.49  | 8.29  |
| N   | 1.12          | 1.21   | 0.74  | 1.49  | 1.04  |
| S   | 2.40          | 3.53   | 2.37  | 2.44  | 2.44  |
| O   | 4.18          | 2.18   | 3.19  | 1.71  | 3.38  |
| Число атомов в молекуле:                      |               |  |       |       |       |
| С   | 45.88         | 59.26  | 61.28 | 60.26 | 50.84 |
| С <sub>а</sub>                                | 13.94         | 20.88  | 17.77 | 19.28 | 14.61 |
| С <sub>н</sub>                                | 29.21         | 24.05  | 40.05 | 28.38 | 33.52 |
| С <sub>п</sub>                                | 2.73          | 14.33  | 13.45 | 12.60 | 2.71  |
| С <sub>α</sub>                                | 6.39          | 7.42   | 7.65  | 6.78  | 6.07  |
| С <sub>γ</sub>                                | 2.73          | 3.67   | 3.45  | 3.72  | 2.71  |
| Распределение атомов углерода, %:             |               |  |       |       |       |
| f <sub>а</sub>                                | 30.37         | 35.24  | 29.01 | 32.00 | 28.74 |
| f <sub>н</sub>                                | 63.67         | 40.59  | 65.36 | 47.09 | 65.93 |
| f <sub>п</sub>                                | 5.96          | 24.17  | 5.63  | 20.90 | 5.33  |
| Кольцевой состав:                             |               |  |       |       |       |
| К <sub>о</sub>                                | 14.05         | 10.83  | 17.53 | 11.43 | 14.59 |
| К <sub>а</sub>                                | 3.23          | 3.39   | 3.50  | 4.59  | 4.05  |
| К <sub>н</sub>                                | 10.82         | 5.88   | 13.44 | 6.84  | 10.54 |
| Количество структурных блоков, m <sub>а</sub> | 1.55          | 1.93   | 1.76  | 1.95  | 1.59  |

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

сил межмолекулярного взаимодействия молекул асфальтенов как друг с другом, так и с другими нефтяными компонентами, которые происходят при изменении состава дисперсионной среды за счет разбавления сжиженным газом и проведения процесса при отрицательных температурах. Среди возможных следует отметить, например, π-взаимодействие ароматических фрагментов асфальтенов и смоляных молекул, совместно формирующих блочную структуру; взаимодействие между двумя неспаренными электронами, а также между радикалами и системой π-электронов соседних молекул асфальтенов; взаимодействия за счет водородных связей с участием гетероатомов [18].

В изменениях структурных параметров средних молекул смол осадков в зависимости от температуры процесса так же, как и для асфальтенов, четкая закономерность не прослеживается. Средняя молекулярная масса смол осадков увеличивается при снижении температуры процесса депарафинизации (табл. 3), что

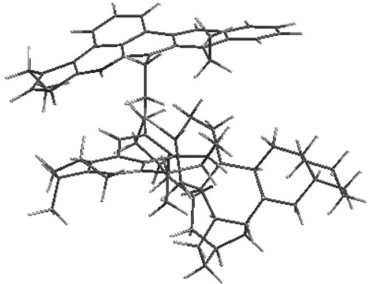
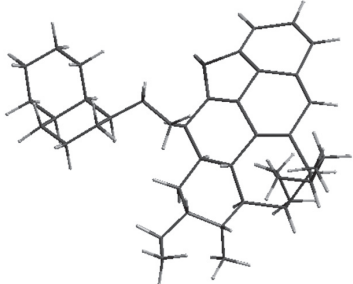
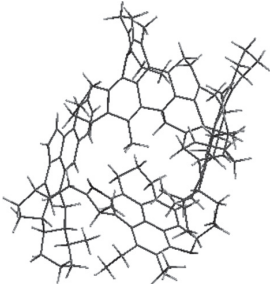
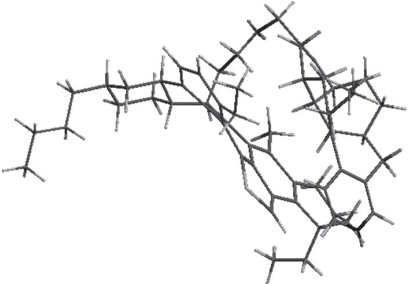
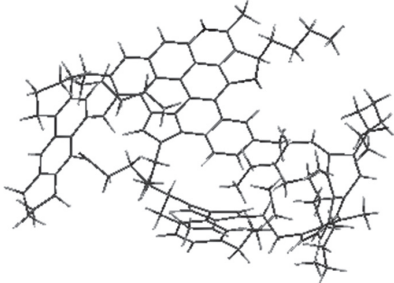
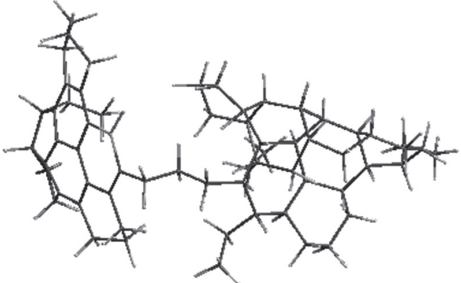
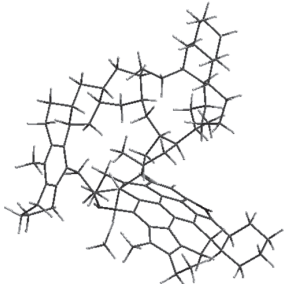
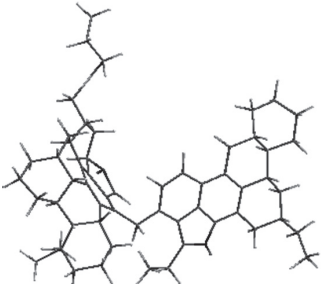
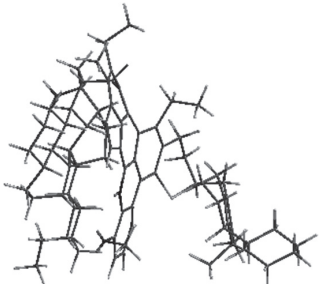
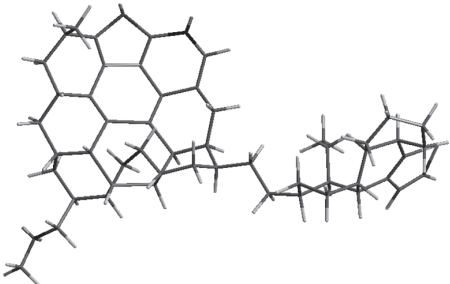
связано с увеличением числа ароматических циклов. Однако количество нафтеновых циклов с понижением температуры изменяется скачкообразно. Молекулы смол как исходные, так и из осадков, выделенных при низких температурах, представляют собой двухблочные структуры. В отличие от асфальтенов, смолы не обладают способностями к самоассоциации и образованию крупных агрегатов. Алифатическое обрамление средних молекул исходных смол незначительно ( $C_n \approx 3$ ), тогда как в молекулах смол осадков при понижении температуры от 0 до -15 °С наблюдается увеличение количества алкильных атомов углерода до 13–14, а при -25 °С содержание периферийных углеродных цепочек молекул смол снова резко снижается до исходного значения (см. табл. 3).

На основании данных СГА построены гипотетические структуры средних молекул асфальтенов и смол, методом молекулярной динамики рассчитаны их полные стерические энергии. Среди построенных структур отображены те, кото-



ТАБЛИЦА 4

Гипотетические структуры молекул смол и асфальтенов

| Температура процесса депарафинизации, °С | Асфальтены  | Смолы  |
|--|---|--|
| Исходные                                 |    |    |
| 0  |    |    |
| -5                                       |  |  |
| -15                                      |  |  |
| -25                                      |  |  |

рые имеют наименьшее расхождение с параметрами, вычисленными по данным СГА (табл. 4).

По пространственным структурам можно наглядно проследить за изменениями структурных

параметров молекул асфальтенов и смол в процессе депарафинизации нефти. По сравнению с исходными молекулами, изменяются количества их структурных блоков, ароматических колец, алкильных фрагментов и возможное расположение гетероатомов. Объемные четырехблочные молекулы асфальтенов, занимающие большие пространства, стремясь к наиболее термодинамически устойчивому состоянию, упаковываются в более плотные “клубки”, чем молекулы с меньшим числом блоков в молекуле (см. табл. 4).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показали, что при депарафинизации нефти сжиженным газом в ней значительно снижается содержание твердых парафинов, происходит деасфальтенизация и частичное обессмоливание, существенно улучшаются физико-химические характеристики.

Установлено, что изменение химического состава дисперсионной среды за счет разбавления сжиженным газом и проведение процесса депарафинизации нефти при различных отрицательных температурах влияет на структуры нано- и микроагрегатов асфальтенов, их самопроизвольную сборку и выпадение в осадок. Показано, что снижение температуры депарафинизации приводит к изменению структурных параметров молекул асфальтенов и смол, выделенных из осадков: средней молекулярной массы, доли ароматических и нафтеновых фрагментов, общего количества алкильных заместителей и их разветвленности.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Rogel E. Simulation of interactions in asphaltene aggregates // *Energy & Fuels*. 2000. Vol. 14. P. 566–574.
- 2 Ластовкина Г. А., Радченко Е. Д., Рудина М. Г. Справочник нефтепереработчика. Л.: Химия, 1986. 648 с.
- 3 Sabbagh O., Akbarzadeh K., Badamchi-Zadeh A., Svrcek W. Y., Yarranton H. W. Applying the PR-EoS to asphaltene precipitation from *n*-alkane diluted heavy oils and bitumens // *Energy & Fuels*. 2006. Vol. 20. P. 625–634.
- 4 Nyadong L., Lai J., Thompsen C., LaFrancois C. J., Cai X., Song C., Wang J., Wang W. High-field Orbitrap mass spectrometry and tandem mass spectrometry for molecular characterization of asphaltenes // *Energy & Fuels*. 2018. Vol. 32. P. 294–305.
- 5 Santos Silva H., Alfara A., Vallverdu G., Bégué D., Bouysiere B., Baraille I. Sensitivity of asphaltene aggregation toward the molecular architecture under desalting thermodynamic conditions // *Energy & Fuels*. 2018. Vol. 32. P. 2681–2692.
- 6 Safieva J. O., Likhatsky V. V., Filatov V. M., Syunyaev R. Z. Composition of asphaltene solvate shell at precipitation onset conditions and estimation of average aggregate sizes in model oils // *Energy & Fuels*. 2010. Vol. 24. P. 2266–2274.
- 7 Sirota E. B. Physical structure of asphaltenes // *Energy & Fuels*. 2005. Vol. 19. P. 1290–1296.
- 8 Mostowfi F., Indo K., Mullins O. C., McFarlane R. Asphaltene nanoaggregates studied by centrifugation // *Energy & Fuels*. 2009. Vol. 23. P. 1194–1200.
- 9 Камьянов В. Ф., Аксенов В. С., Титов В. И. Гетероатомные компоненты нефти. Новосибирск: Наука, 1983. 240 с.
- 10 Wiehe I. A., Yarranton H. W., Akbarzadeh K., Rahimi P. M., Teclemariam A. The paradox of asphaltene precipitation with normal paraffins // *Energy & Fuels*. 2005. Vol. 19. P. 1261–1267.
- 11 Фатыхов М. А., Багаутдинов Н. Я., Валеев А. М. Способ механического разрушения отложений парафина в НКТ нефтедобывающих скважин // *Нефтепромысловое дело*. 2007. № 6. С. 50–52.
- 12 Строганов В. М., Турукалов М. Б., Ясьян Ю. П. Некоторые аспекты удаления асфальтено-смоло-парафиновых отложений с применением углеводородных растворителей // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2006. № 12. С. 25–28.
- 13 Можайская М. В., Певнева Г. С., Сурков В. Г., Головки А. К. Моделирование процесса осадкообразования в зависимости от состава асфальтено-смоло-парафиновых компонентов // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2007. № 12. С. 32–35.
- 14 Певнева Г. С., Воронецкая Н. Г., Гринько А. А., Головки А. К. Влияние смол и асфальтенов на термические превращения углеводородов тяжелой нефти на основе парафина // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56, № 8. С. 690–696.
- 15 Головки А. К., Камьянов В. Ф., Огородников В. Д. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна // *Геология и геофизика*. 2012. Т. 53, № 12. С. 1786–1795.
- 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. Quantitative molecular representation of asphaltenes and molecular dynamics simulation of their aggregation // *Energy & Fuels*. 2009. Vol. 23, No. 3. P. 1209–1219.
- 18 Сюняев Р. З., Сафиева Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия. 1990. 224 с.