

УДК 544.77.03:543.4

АГРЕГАЦИЯ АСФАЛЬТЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ ПРИСАДКИ С5А

© 2017 г. Е. В. Мальцева^{1,*}, А. М. Горшков², Н. В. Юдина¹, Ю. В. Лоскутова¹,
Л. В. Чеканцева², Л. В. Шишмина²

¹Институт химии нефти СО РАН, Томск

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Институт природных ресурсов

*E-mail: maltseva2@gmail.com

Поступила в редакцию 14.12.2015 г.

Методом фотонной корреляционной спектроскопии изучен процесс агрегирования асфальтенов во времени в присутствии диспергирующей присадки (ДП) С5А. Добавление присадки в толуольные растворы асфальтенов уменьшает размеры агрегатов, стабилизирует их рост и снижает скорость агрегирования в течение значительного промежутка времени. Стабилизация роста достигается при соотношении асфальтенов и присадки в пределах 0.2–4.

Ключевые слова: высоковязкая нефть, агрегация, асфальтены, толуол, присадка, диспергирование, фотонная корреляционная спектроскопия.

DOI: 10.7868/S0028242116050129

В условиях пониженных температур нефтяные дисперсные системы (НДС) проявляют свойства неньютоновских жидкостей и характеризуются высокими вязкостно-температурными показателями. Для регулирования их реологических свойств необходимо учитывать как степень изменения дисперсности системы, баланс сил межмолекулярного взаимодействия, так и перераспределение между компонентами дисперсной фазы и дисперсионной среды. Для решения такой задачи необходимо установить закономерности изменения коллоидных и структурно-механических свойств НДС в области критических температур фазообразования, позволяющие разработать новые способы химического и физического воздействия на структурированные микрогетерогенные системы.

Для ассоциативных НДС обычно характерно многообразие структурных состояний, фазовые превращения которых происходят при определенных “критических” значениях параметров системы, зависящих от концентрации, температуры и давления [1, 2]. Характерная их особенность заключается в самоорганизации молекул смолисто-асфальтеновых веществ в надмолекулярные агрегаты различных размеров [3–5].

Наибольшей склонностью к образованию агрегатов в нефтяных средах обладают молекулы асфальтенов, представляющие собой нерегулярные полициклические системы, в углеводородный скелет которых входят ароматические и наф-

теновые циклы, содержащие гетероатомы, различные алифатические радикалы и ионы металлов (V, Ni, Fe, Mo и т.д.). Наличие функциональных групп в асфальтенах определяет их поверхностную активность [6, 7].

Известно, что молекулы асфальтенов склонны к агрегированию даже при очень низких концентрациях. По мнению авторов [3, 4, 8] агрегация асфальтенов уже при минимальных концентрациях от 1.7 до 3.0 мг/л сопровождается образованием наноагрегатов, состоящих из 4–6 молекул размером от 0.5 до 4 нм. Повышение концентрации асфальтенов в растворе до 0.1–5 г/л приводит к формированию нанокластеров величиной более 300 нм [4, 9].

Изучение закономерностей фазовых переходов асфальтенов в основном проводится по концентрационным зависимостям содержания высокомолекулярных компонентов нефти в растворе от физико-химических параметров дисперсионной среды. При этом показано, что свойства нефтяной системы скачкообразно изменяются на концентрационных границах, соответствующих различным стадиям агрегирования асфальтенов [10, 11].

Один из способов регулирования фазовых переходов асфальтенов и дисперсного состояния нефтяных систем — применение присадок поверхностного действия, дополнительно обладающих диспергирующим действием [12]. ДП на основе сукцинимидов переводят асфальтеновые отложения

Таблица 1. Элементный состав и количество парамагнитных центров в асфальтенах высоковязкой высокосмолистой нефти Таймурзинского месторождения (скв. 792)

Содержание, мас. %					Количество парамагнитных центров, 10^{18} сп/г	
С	Н	N	S	O	CP	BK
81.5	8.2	1.9	6.2	2.2	3.1	5.3

в суспендированное состояние и удерживают мелкодисперсные частицы в растворе, препятствуя укрупнению и оседанию. Цель данной работы — изучение особенности динамики агрегирования асфальтенов высоковязкой высокосмолистой нефти в гептан-толуольном растворе в присутствии ДП методом фотонной корреляционной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбраны асфальтены высоковязкой высокосмолистой нефти Таймурзинского месторождения (скв. 792), содержащей порядка 28.0 мас. % смол и 5.8 мас. % асфальтенов. В работе использовалась промышленно-производимая полимерная присадка С5А (ДП), обладающая диспергирующим действием, мономером которой является имид янтарной кислоты. Присадку готовили в толуоле в соотношении 1 : 1.

Структуру асфальтенов изучали методом ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet 5700 в диапазоне частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы асфальтенов готовили в таблетках с КВг. При обработке ИК-спектров с помощью программного обеспечения “OMNIC 7.2” рассчитывали значения нормированных оптических плотностей относительно оптической плотности полосы поглощения 1460 см^{-1} валентных колебаний СН-связей в алифатических цепочках.

Количество парамагнитных центров (ПМЦ) в асфальтенах определяли на ЭПР-спектрометре с использованием квазивнутреннего стандарта — рубинового стержня [13].

Изучение процесса агрегации асфальтенов из раствора проводили на рабочих концентрациях в толуоле: 0.2 и 0.6 г/л. Пороговая концентрация *n*-гептана модельных систем, при которой начинается агрегация асфальтенов из раствора, была определена в работе [14] и составила для раствора асфальтенов 0.2 г/л — 47 об. %, 0.6 г/л — 44 об. %

Регулирование процесса агрегации проводили введением присадки ДП в количестве 0.05, 0.1 и 1.0 мас. % в толуольный раствор асфальтенов. Образование асфальтеновых агрегатов из системы

(асфальтены + ДП) изучали при добавлении объема *n*-гептана выше пороговой величины. При концентрации *n*-гептана ниже пороговой, агрегация асфальтенов не фиксируется методом фотонной корреляционной спектроскопии.

Измерение среднего радиуса частиц *R* асфальтенов в растворе во времени проводили методом фотонной корреляционной спектроскопии на приборе Photocor Complex [15–18]. Метод основан на определении коэффициента диффузии коллоидных частиц путем измерения спектрального состава (или корреляционной функции) рассеянного света. Если форму частиц принять сферической, то их радиус может быть рассчитан по формуле Стокса–Эйнштейна [19]. Все эксперименты проводились при температуре 27°C и атмосферном давлении. Рассеяние света наблюдалось под углом 90° . Ранее в проведенных исследованиях, было установлено, что процесс агрегации асфальтенов рассматриваемого типа описывается уравнением Смолуховского и соответствует режиму диффузионно-лимитированной агрегации (ДЛА) [15, 19, 20]. Для режима ДЛА зависимость среднего радиуса агрегата *R* от времени *t* имеет вид [8]:

$$R = R_0 \left(1 + \frac{t}{\tau_D} \right)^{\frac{1}{d_f}},$$

где d_f — фрактальная размерность; R_0 — характерный начальный размер; τ_D — характерное время диффузии. Величина d_f находится в диапазоне $1 \leq d_f \leq 3$ [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В элементном составе асфальтенов высоковязкой высокосмолистой нефти Таймурзинского месторождения (скв. 792) среди гетероатомов преобладает сера (6.2 мас. %), также отмечено высокое содержание атомов кислорода (2.2 мас. %) (табл. 1). Парамагнитные свойства асфальтенов обусловлены наличием концентрирующихся в смолисто-асфальтеновых компонентах (САК) нефти свободных стабильных радикалов (CP) и различных комплексных соединений четырехвалентного ванадия, как правило в форме иона ванадила VO^{2+} , входящего в состав различных парамагнитных комплексов. Ванاديловые комплексы (BK) нефтей существуют в виде порфириновых, псевдопорфириновых и непорфириновых структур. Известно, что САК являются наиболее химически активной частью нефти и обладают сильными парамагнитными свойствами [13, 21].

Данные ИК-спектроскопии приведены в виде нормированных оптических плотностей полос поглощения отдельных функциональных групп (табл. 2). Наиболее интенсивными в ИК-спектрах являются валентные колебания алифатиче-

ских радикалов (2922 и 2852 см⁻¹). Азотсодержащие соединения представлены в виде амидных групп (3053, 1693 см⁻¹); сульфоксидные группы фиксируются при длине волны 1031 см⁻¹, атомы серы могут также входить в состав аренотиофенов. При отсутствии карбонилсодержащих групп в составе асфальтенов атомы кислорода можно отнести к фенольным группам и ароматическим амидам.

Процесс агрегации асфальтенов из толуольного раствора при добавлении различного объема *n*-гептана выше пороговой величины представлен на рис. 1. Как видно из рисунка, скорость формирования агрегатов зависит от концентрации асфальтенов в растворе. Так, в системе асфальтены (0.2 г/л + *n*-гептан) начальный *R* составляет 100–150 нм, при этом в растворе асфальтены (0.6 г/л + *n*-гептан) радиус частиц увеличивается в 3 раза.

В табл. 3 приведены уравнения аппроксимации данных по изменению во времени среднего радиуса частиц *R*, полученные при математической обработке методом наименьших квадратов (МНК). Показано, что характер агрегации асфальтенов подчиняется степенной зависимости с высокой степенью достоверности. На основании уравнения Смолуховского в работе рассчитано характерное время диффузии τ_D и определено время агрегации τ_{agr} частиц асфальтенов. При расчете времени диффузии был зафиксирован начальный размер асфальтенов $R_0 = 2.5$ нм.

Изменение фрактальной размерности d_f от 2.15 до 3.0 указывает на формирование при увеличении концентрации *n*-гептана от 47 об. % до

Таблица 2. Нормированная оптическая плотность по лос поглощения отдельных функциональных групп в асфальтенах

λ , см ⁻¹	3053	2922	2852	1693	1600	1031
<i>D</i> , отн. ед.	0.147	2.21	1.53	0.48	0.51	0.34

61 об. % агрегатов разной структуры (от более рыхлой к более плотно упакованной).

Согласно результатам, приведенным в табл. 3, время агрегации асфальтенов из толуольного раствора ($c = 0.2$ г/л) с увеличением содержания *n*-гептана от 49 до 61 об. % снижается в 20 раз. Зависимость характерного времени диффузии τ_D асфальтенов в исходном растворе от количества *n*-гептана имеет вид экспоненциальной функции. При этом скорость агрегации асфальтенов из толуольного раствора с увеличением концентрации *n*-гептана возрастает.

Добавка 0.05 мас. % ДП в толуольный раствор асфальтенов ($c = 0.2$ г/л) с содержанием 51 об. % *n*-гептана приводит к росту среднего радиуса частиц до 300–350 нм и стабилизации дальнейшего роста на протяжении всего эксперимента (рис. 2а).

Увеличение концентрации присадки в растворе асфальтенов до 0.1 и 1.0 мас. % снижает начальную величину *R* до 290 и 250 нм соответственно, обеспечивая высокую агрегативную устойчивость системы в течение всего периода измерения. Отмечено, что процесс агрегации асфальтенов в системе уже при добавлении 0.05 мас. % ДП не подчиняется режиму ДЛА: $Y = 279.21x^{0.04}$, $\chi^2 = 0.31$.

Введение 0.05 мас. % ДП в толуольный раствор с большим содержанием асфальтенов ($c = 0.6$ г/л)

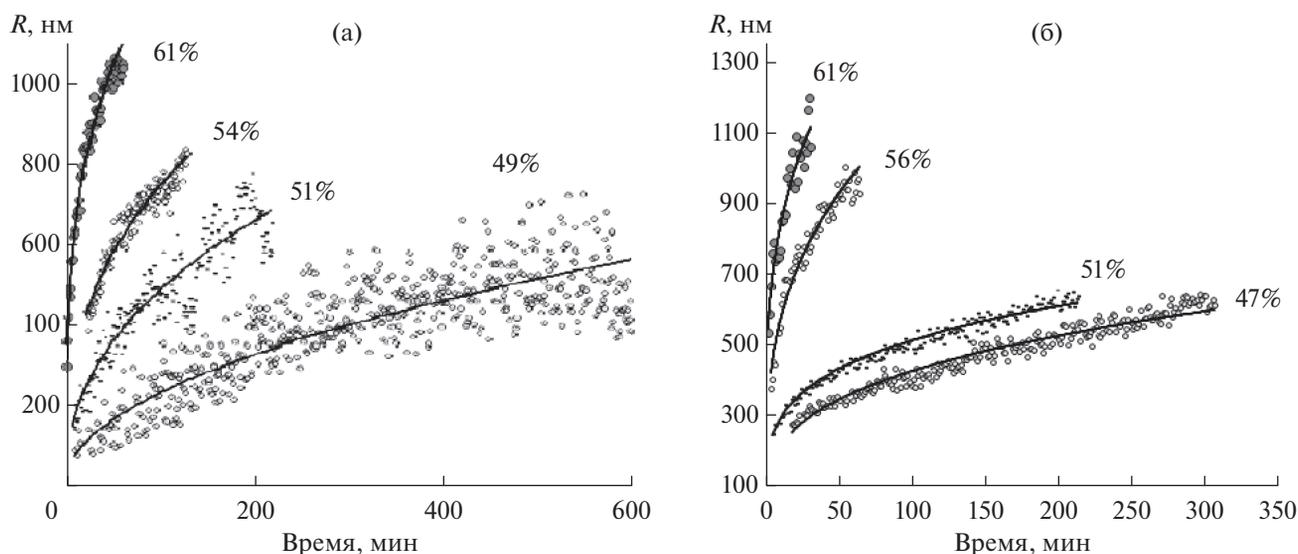


Рис. 1. Изменение во времени среднего радиуса частиц *R* в толуольном растворе асфальтенов (а – $c = 0.2$ г/л, б – $c = 0.6$ г/л) в зависимости от объемной концентрации *n*-гептана.

Таблица 3. Параметры агрегации исследуемых асфальтенов

Концентрация асфальтенов, г/л	Концентрация <i>n</i> -гептана, об. %	Уравнение аппроксимации по МНК	Достоверность аппроксимации χ^2	τ_{agr} , мин	τ_D , мин
0.2	49	$Y = 23.6x^{0.49}$	0.79	1000	1.43×10^{-4}
	51	$Y = 63.0x^{0.44}$	0.90	200	8.45×10^{-5}
	54	$Y = 136.1x^{0.37}$	0.93	130	2.97×10^{-6}
	61	$Y = 313.8x^{0.31}$	0.98	50	1.45×10^{-8}
0.6	47	$Y = 105.4x^{0.31}$	0.95	300	4.40×10^{-7}
	51	$Y = 163.2x^{0.30}$	0.98	208	4.6×10^{-8}
	56	$Y = 273.4x^{0.29}$	0.94	64	3.4×10^{-8}
	61	$Y = 452.9x^{0.26}$	0.93	27	1.9×10^{-10}

не влияет на характер агрегирования частиц ($Y = 145.54x^{0.26}$, $\chi^2 = 0.94$): динамика агрегации во многом совпадает с динамикой формирования дисперсной фазы из исходного раствора, но зависимость R от времени характеризуется более длительным периодом агрегации (рис. 2б).

При увеличении концентрации присадки в растворе до 0.1 мас. % полидисперсность системы возрастает, средний радиус частиц снижается до 500 нм ($Y = 197.32x^{0.13}$, $\chi^2 = 0.47$). Повышение со-

держания присадки в растворе асфальтенов (1.0 мас. %) сопровождается дальнейшим уменьшением R частиц до 200 нм. Процесс агрегации асфальтенов в такой системе также не подчиняется режиму ДЛА ($Y = 152.63x^{0.10}$, $\chi^2 = 0.36$).

Таким образом, снижение среднего радиуса частиц и изменение характера ДЛА при добавлении присадки в толуольные растворы асфальтенов, содержащие 51 об. % *n*-гептана, происходит в результате участия ДП в процессе агрегирования

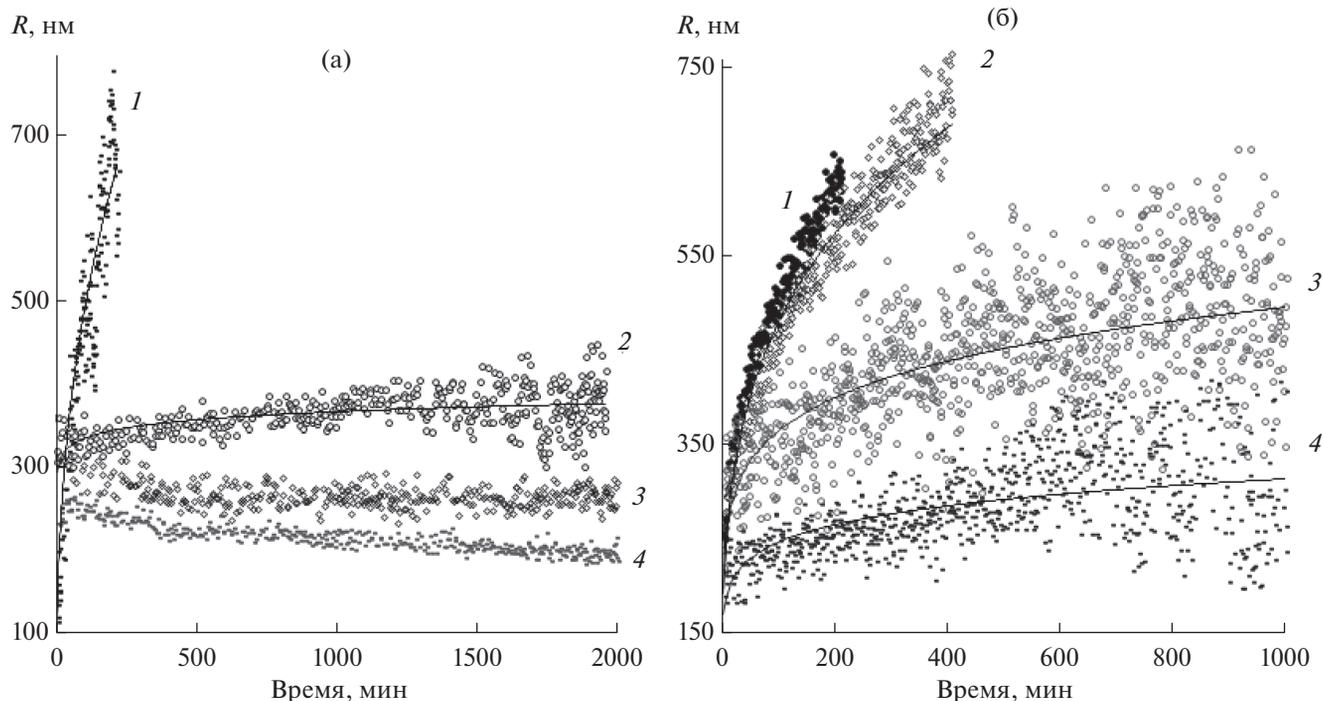


Рис. 2. Изменение во времени среднего радиуса частиц R в толуольном растворе асфальтенов (а – $c = 0.2$ г/л, б – $c = 0.6$ г/л) с содержанием *n*-гептана 51 об. % и добавкой присадки (мас. % ДП): 1 – без ДП; 2 – 0.05; 3 – 0.1; 4 – 1.0.

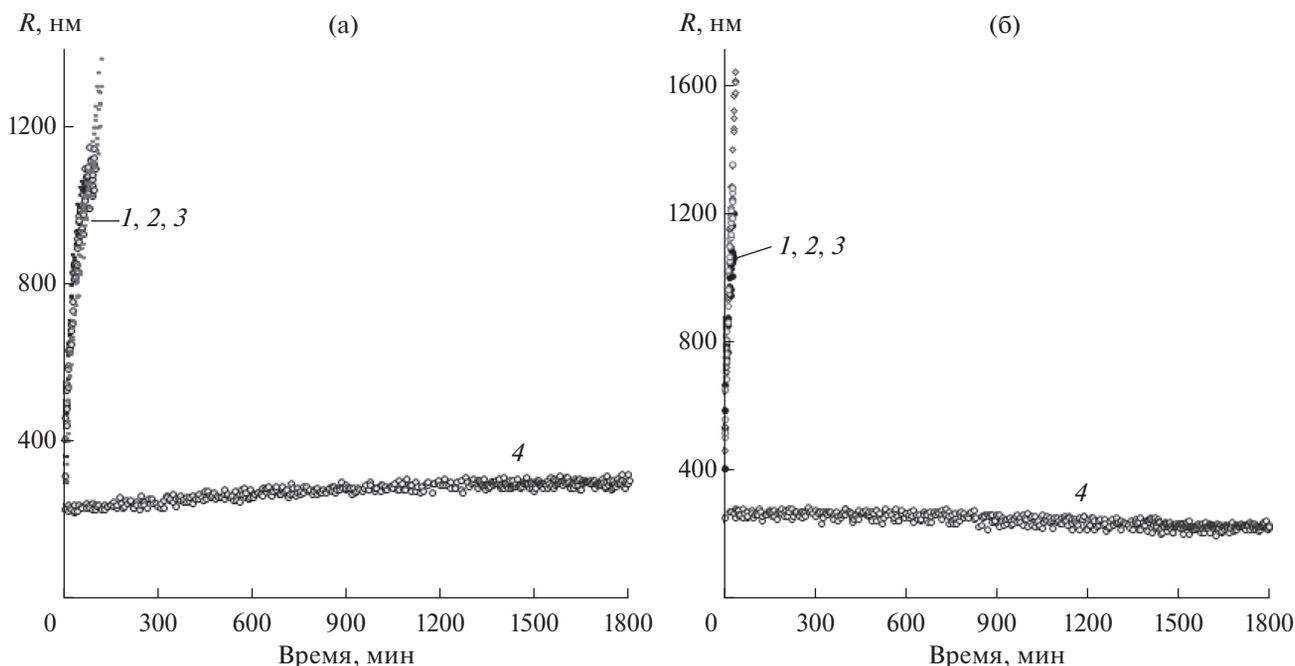


Рис. 3. Изменение во времени среднего радиуса частиц R в толуольном растворе асфальтенов (а – $c = 0.2$ г/л, б – $c = 0.6$ г/л) с содержанием n -гептана 61 об. % и добавкой присадки (мас. %): 1 – без ДП; 2 – 0.05; 3 – 0.1; 4 – 1.0.

асфальтенов из раствора. При этом для стабилизации роста агрегатов в системе, содержащей 0.6 г/л асфальтенов, требуется большее количество присадки (порядка 1.0 мас. %) по сравнению с толуольным раствором асфальтенов $c = 0.2$ г/л.

Динамика агрегации асфальтенов из раствора с ДП при максимальном разбавлении n -гептаном (61 об. %) представлена на рис. 3. Малые концентрации ДП (0.05 и 0.1 мас. %) не зависят от количества асфальтенов в толуольном растворе не меняют скорость агрегации частиц и режим агрегирования. Увеличение присадки в системе до 1.0 мас. % стабилизирует рост частиц асфальтенов

в узком интервале R от 220 до 300 нм в течение более 1800 мин.

В табл. 4 приведены данные по времени агрегации τ_{agr} асфальтенов из растворов с различной концентрацией ДП и добавкой n -гептана. Ввод ДП приводит к снижению скорости агрегации частиц, при этом ее диспергирующие свойства в большей степени зависят от концентрации асфальтенов в растворе.

Отмечено, что концентрация асфальтенов оказывает значительно большее влияние на агрегацию асфальтенов из раствора без ДП, содержащих 61 об. % n -гептана, чем на растворы с 51 об. %. Так,

Таблица 4. Время агрегации асфальтенов τ_{agr} из толуольного раствора асфальтенов в зависимости от концентрации n -гептана и диспергирующей присадки

Содержание асфальтенов в растворе, г/л	τ_{agr} асфальтенов из раствора, мин			
	без ДП	0.05 мас. % ДП	0.1 мас. % ДП	1.0 мас. % ДП
51 об. % n -гептана в растворе				
0.2	200	>1800	>1800	>1800
0.6	208	408	1000	>1800
61 об. % n -гептана в растворе				
0.2	50	97	113	>1800
0.6	27	38	29	>1800

если увеличение содержания асфальтенов в растворе, содержащем 51% *n*-гептана, практически не изменяет время агрегации, то для растворов с 61% время агрегации снижается в 1.9 раза.

Скорость агрегации асфальтенов из раствора ($c = 0.2$ г/л) с добавкой 61% *n*-гептана в присутствии ДП (0.05 и 0.1 мас. %) снижается в 2 раза, тогда как для асфальтенов 0.6 г/л в данных условиях скорость не изменяется. Однако увеличение количества присадки до 1.0 мас. %, как и в случае с добавкой 51% *n*-гептана, приводит к стабилизации размера частиц, препятствуя выпадению их из раствора за счет формирования максимально устойчивой во времени мелкодисперсной системы (рис. 3).

Особенности процесса агрегирования асфальтенов обусловлены содержанием и составом молекул двух типов – “континент” и “архипелаг” [22–24]. Асфальтены, выпадающие при концентрации осадителя 61 об. %, наиболее склонны к агрегированию и образуют устойчивые структурные единицы за счет молекул “континентально” типа, характеризующихся высокой степенью конденсированности ароматических структур с большим содержанием гетероатомов, металлов и функциональных групп. На поверхности таких агрегатов могут адсорбироваться молекулы типа “архипелаг”, отличающиеся гибкой структурой за счет полициклических ядер, соединенных способными к конформационным преобразованиям алкильными цепочками [3].

На основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии высокую склонность молекул исследованных асфальтенов к агрегированию можно объяснить образованием различных типов комплексов за счет донорно-акцепторных (сульфоксидные и амидные группы) и π - π взаимодействий ароматических фрагментов. Немаловажная роль в этом процессе отводится обменным взаимодействиям свободных радикалов и ванадилловых комплексов, обнаруженных в асфальтенах методом ЭПР-спектроскопии (табл. 1). Относительно участия ванадилпорфириновых комплексов в агрегировании асфальтенов в литературе существует противоречивое мнение. Одни авторы считают, что ванадилпорфириновый комплекс служит центром агрегирования, являясь составной частью асфальтенов [23]. В работах [24, 25] обсуждаются вопросы различных типов взаимодействий ванадилпорфириновых комплексов с асфальтенами. Также ранее нами [26, 27] были изучены динамика агрегирования частиц в нефтяной системе, изменение количества и реакционной активности радикальных структур и их связь с вязкостными параметрами нефти после обработки их в магнитном поле.

Можно предположить, что взаимодействие молекул сукцинимидной ДП с формирующимися

агрегатами асфальтенов происходит на границе между мицеллой и дисперсной частицей. Адсорбция присадки на поверхности дисперсной частицы препятствует дальнейшему агрегированию асфальтенов в растворе. Введение присадки до начала агрегирования асфальтенов повышает сольбилизирующую способность ДП, стабилизируя коллоидную систему. Увеличение концентрации *n*-гептана в толуольном растворе асфальтенов до 61 об. % приводит к возрастанию скорости агрегирования частиц в растворе и, как следствие, к увеличению концентрации ДП для стабилизации роста размера асфальтенов во времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом фотонной корреляционной спектроскопии изучены особенности динамики агрегирования асфальтенов высоковязкой высокосмолистой нефти в гептан-толуольном растворе в присутствии диспергирующей присадки. Установлено, что скорость агрегации частиц асфальтенов из раствора с добавкой *n*-гептана 61 об. % в 4–7 раз превышает скорость формирования агрегатов из растворов с добавкой 51 об. % гептана. Показано, что с ростом концентрации асфальтенов в растворе с 61 об. % *n*-гептана от 0.2 до 0.6 г/л время агрегации снижается в 1.9 раза.

Добавление ДП в толуольные растворы асфальтенов ($c = 0.2$ г/л), содержащие 51 об. % *n*-гептана, максимально снижает скорость агрегации. Растворы асфальтенов с добавкой 1 мас. % ДП независимо от количества *n*-гептана характеризуются одинаково высоким временем агрегации дисперсных частиц.

Таким образом, ДП С5А на основе янтарной кислоты уменьшает размеры агрегатов асфальтенов, стабилизирует их рост и снижает скорость агрегирования в течение значительного промежутка времени. Действие сукцинимидной присадки, препятствующей укрупнению агрегатов асфальтенов, основывается на ее сольбилизирующих и электронодонорных свойствах. Максимальный диспергирующий эффект проявляется при соотношении содержания в растворе асфальтенов к содержанию присадки в диапазоне 0.2–4. При дальнейшем увеличении соотношения эффективность действия присадки резко снижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mansoori G. Ali.* // Int. J. Oil, Gas and Coal Technology. 2009. V. 2. № 2. P. 141.
2. *Евдокимов. И.Н.* // Нефтяное хозяйство. 2008. № 8. С. 78.
3. *Ганеева Ю.М.* / Автореф. дис. док. хим. наук., Ин-т орган. и физ. химии им. А.Е. Арбузова Казан. НЦ РАН. Казань, 2013. 42 с.

4. Ахметов Б.Р., Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 4. С. 41.
5. Andersen S.I., Christensen S.D. // Energy and Fuels. 2000. V. 14. P. 38.
6. Петрова Л.М., Аббакумова Н.А., Зайдуллин И.М., Борисов Д.Н. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 2. С. 94 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 2. P 81].
7. Acevedo S., Castro A., Negrin J.G., Fernandez A. // Energy and Fuels. 2007. V. 21. P. 2165.
8. Andreatta G., Goncalves C.C., Buffin G., Bostrom N. // Energy and Fuels. 2005. V. 19. № 4. P. 38.
9. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. // Fuel. 2003. V. 82. № 4. P. 817.
10. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Eliseev D.Yu. // Fluid Phase Equilibria. 2003. V. 212. № 1–2. P. 269.
11. Тузиков Ф.В., Ларичев Ю.В., Борисова Л.С., Кожевников И.В., Мартыанов О.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 4. С. 291 [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 4. P. 281].
12. Башкатова С.Т. Присадки, улучшающие качество моторных топлив. М.: Нефть и газ, 2013. 144 с.
13. Унгер. Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Н.: Наука. Сиб. изд. фирма РАН, 1995. 192 с.
14. Gorshkov A.M., Shishmina L.V., Roslyak A.T. // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 21. 2014. 012027. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/21/1/012027/pdf>
15. Burya Y.G., Yudin I.K., Dechabo V.A., Anisimov M.A. // Int. J. of Thermophysics. 2001. V. 22. № 5. P. 1397.
16. Горшков А.М., Чеканцева Л.В., Шишмина Л.В., Мальцева Е.В., Юдина Н.В. // Горн. Журн. Черные металлы. Цветные металлы. Спец. вып. 2012. С. 74.
17. Чеканцева Л.В., Горшков А.М., Шишмина Л.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Мальцева Е.В. // Нефть. Газ. Новации. 2012. № 5. С. 25.
18. Мальцева Е.В., Горшков А.М., Чеканцева Л.В., Шишмина Л.В., Юдина Н.В. // Журн. прикл. хим. 2013. Т. 86. Вып. 9. С. 1401.
19. Yudin I.K., Nikolaenko G.L., Gorodetskii E.E., Markhashov E.L., Frot D., Briolant Y., Agayan V. A. and Anisimov M.A. // Petrol. Science and Technology. 1998. № 3. P. 395.
20. Witter T.A., Sander L.M. // Phys. Review. 1983. V.27. № 9. P. 5686.
21. Сергиенко. С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 269 с.
22. Ганеева. Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034.
23. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. // Fuel. 2006. V. 85. № 10. P. 1465.
24. Acevedo. S., Zuloaga C., Rodriguez P. // Energy Fuels. 2008. V. 22. № 4. P. 2332.
25. Fossen. M., Kallevik H., Knudsen K. D., Sjöblom J. // Energy Fuels. 2007. V. 21. P. 1030.
26. Лоскутова Ю.В., Сизова Н.В., Юдина Н.В., Петренко Т.В. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 2. С. 146 [Petrol. Chemistry. 2005. V. 67. № 5. P. 602].
27. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В., Писарева С.И. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 1. С. 50 [Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 1. P. 51].