

УДК 665.6.033.28:669.292:669.24

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ ПО СОДЕРЖАНИЮ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ В АСФАЛЬТЕНАХ И СМОЛАХ

© 2017 г. М. Р. Якубов*, К. О. Синяшин, Г. Р. Абилова, Э. Г. Тазеева, Д. В. Милордов,
С. Г. Якубова, Д. Н. Борисов, П. И. Грязнов, Н. А. Миронов, Ю. Ю. Борисова

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН, Казань, Россия

**E-mail: yakubovmr@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.01.2017 г.

На примере тяжелых нефтей (ТН) месторождений Татарстана и Самарской области выявлены особенности распределения ванадия и никеля между асфальтенами и смолами. Показано, что в зависимости от содержания V и Ni в асфальтенах и смолах ТН различных продуктивных комплексов дифференцируются на две отдельные группы объектов. Увеличение содержания V и Ni в ТН сопровождается повышением концентрации соответствующего металла в асфальтенах и смолах. Определены интервалы изменения содержания V и Ni в асфальтенах и смолах для ТН отдельных групп. В асфальтенах с ростом содержания V одновременно увеличивается соотношение V/Ni, что не характерно для смол.

Ключевые слова: ванадий, никель, тяжелая нефть, асфальтены, смолы.

DOI: 10.7868/S0028242117050197

Месторождения тяжелых нефтей (ТН) с повышенным содержанием ванадия и никеля, в настоящее время находящиеся в активной разработке, сконцентрированы в нескольких нефтегазоносных бассейнах (НГБ) – Западно-Канадском (Канада), Оринокском и Маракайбском (Венесуэла), а также Волго-Уральском (Россия). Тяжелые нефти Волго-Уральского НГБ по величине запасов и содержанию в них микроэлементов представляют особый интерес как крупнотоннажный сырьевой источник V и Ni, где их суммарное содержание может достигать 0.1 мас. %, что сопоставимо с промышленно добываемыми рудами.

Для Волго-Уральского НГБ месторождения ТН с повышенным содержанием V и Ni тектонически приурочены к восточному борту Мелекесской впадины и западному склону Южно-Татарского свода (Республика Татарстан, Самарская и Ульяновская области). На сегодняшний день различными нефтегазодобывающими компаниями (ПАО “Татнефть”, ПАО “Лукойл” и др.) разрабатывается более 50 месторождений ТН. Общий объем добычи ТН с суммарным содержанием V и Ni более 0.03 мас. % (300 г/т) составляет не менее 6 млн т в год.

Однако до настоящего времени в России отсутствует отдельная переработка ТН с одновременным получением металлов, хотя в мировой практике известны возможности получения, например, пентаоксида ванадия из нефтяного сырья [1–4].

Ванадий и никель сконцентрированы в асфальтено-смолистой части; при этом максимальное содержание данных металлов фиксируется в асфальтенах. Ванадий в виде катиона ванадила VO^{2+} и никель в виде катиона Ni^{2+} координированы преимущественно с порфиринами и их тетрапиррольными аналогами [5, 6].

Нефтяное сырье с повышенным содержанием ванадия и никеля неприменимо для процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга. Также V и Ni оказывают существенное отрицательное влияние при термocreкинге и гидродеметаллировании тяжелых нефтяных остатков [7–10]. Влияние условий процесса, а также особенностей состава асфальтенов и смол имеет первоочередное значение при выборе оптимальных вариантов переработки или облагораживания такого нетрадиционного углеводородного сырья, как ТН [11, 12].

Тяжелое нефтяное сырье с высоким содержанием металлов может быть переработано в некаталитических и каталитических деструктивных и сольвентно-адсорбционных процессах [13]. Основной вариант неструктивного удаления металлов из тяжелого нефтяного сырья – процесс деасфальтизации, в результате которого под действием легких углеводородных растворителей происходит отделение смолисто-асфальтеновых компонентов и металлоорганических соединений. В зависимости от целевого назначения выход и состав деасфальтизата и асфальта в указан-

ных технологиях можно регулировать изменением состава и свойств применяемого растворителя и условий проведения процесса [14]. Несмотря на достаточно активные исследования новых методов по разработке концентрирования металлов из нефтяного сырья, такая традиционная технология как деасфальтизация остается наиболее практичным вариантом, используемым до настоящего времени. Достаточно сильная ассоциация комплексов V и Ni с асфальтенами не позволяет извлекать их отдельно из нефтей или нефтяных остатков [15].

Ранее, в нашей работе [16] было показано, что с увеличением содержания V в ТН и асфальтенах содержание Ni также пропорционально увеличивается. При этом с ростом содержания V и Ni в ТН содержание данных металлов в асфальтенах также пропорционально увеличивается.

В настоящее время данные по содержанию V, Ni и соответствующих металлокомплексов в асфальтенах и смолах ТН имеют разрозненный и несистемный характер. Поэтому представляется важным выявление особенностей распределения V и Ni между асфальтенами и смолами в ТН различного состава для прогнозирования вариантов их оптимальной переработки, а также оценки возможности получения концентратов этих ценных металлов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведено исследование более 50 образцов двух групп ТН различных месторождений Татарстана и Самарской области. Первая группа – образцы ТН карбоновых отложений месторождений, которые были отобраны из добывающих скважин разрабатываемых месторождений (Аделяковское, Енорускинское, Зюзеевское, Киязлинское, Майоровское, Ново-Шешминское, Краснооктябрьское, Сборновское, Смородинское, Юганское месторождения). Плотность ТН карбоновых отложений составляет 0.9216–0.9645 г/см³.

Отдельно стоит рассмотреть залежи ТН в пермских отложениях. На сегодняшний день в Татарстане ПАО “Татнефть” с 2006 г. разрабатывается Ашальчинское месторождение с применением паротеплового метода добычи. Вязкость ТН в пермских отложениях превышает 10 тыс. мПа с, поэтому для подобных объектов используется термин сверхвязкие нефти (СВН). Другие месторождения ТН в пермских отложениях пока не разрабатываются и все образцы Екатеринбургского, Горского, Шугуровского и Каменского месторождений получены 20–30 лет назад из разведочных скважин. Плотность ТН пермских отложений составляет 0.9616–0.9920 г/см³.

Выделение асфальтенов и смол проводили по общепринятой методике. Все образцы нефтей

предварительно обезвоживали центрифугированием. Асфальтены выделяли разбавлением 40-кратным по объему количеством *n*-гексана с последующим отмывом от соосадившихся масел и смол в аппарате Сокслета (до полного обесцвечивания вытекающего растворителя). Далее асфальтены вымывали бензолом и после отгонки растворителя высушивали при 80°C до постоянной массы. УВ (масла) из деасфальтизата выделяли колоночной хроматографией с использованием в качестве неподвижной фазы силикагеля марки АСКГ и *n*-гексана в качестве элюента. После десорбции масел смолы выделяли смесью бензол–изопропанол (соотношение 50 : 50).

Содержание V и Ni в нефтях, смолах и асфальтенах определяли методом прямой пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре “AAS-1N”. Расхождение в результатах определения содержания металлов не превышало 0.0001.

ИК-спектры асфальтенов регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре JFS-183V фирмы “Bruker” в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Исследуемые образцы асфальтенов стандартно готовили в таблетке в смеси с КВг. Для образцов смол использованы кюветы толщиной 0.03–0.04 см и окна из КВг с дистанционными прокладками. Полученные ИК Фурье-спектры обрабатывали с помощью специальной программы OPUS. Спектры одинаково нормировали и приводили к базовой линии, от которой рассчитывали интенсивности пиков. В последующем по полученным величинам интенсивностей рассчитывали спектральные коэффициенты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики исследованных ТН приведены в табл. 1. Видно, что содержание асфальтенов в них варьирует в интервале 5.1–21.2 мас. %, при этом в половине объектов превышает 10 мас. %. Содержание смол варьирует в интервале 26.1–38.1 мас. %. Содержание ванадия имеет широкий диапазон величин – от 0.009 до 0.165 мас. % (90–1650 г/т) и аналогично для никеля – от 0.0018 до 0.0145 мас. % (18–145 г/т).

В результате проведенного исследования, для ТН выявлены две более однородные по содержанию V и Ni группы объектов (рис. 1 и 2). В каждой из групп наблюдается тенденция к увеличению содержания этих металлов с ростом содержания асфальтенов. В первой группе (ТН каменноугольных отложений месторождений Татарстана и Самарской области) содержание V относительно высокое и изменяется в пределах 0.041–0.165 мас. % (рис. 1). Во второй группе (ТН пермских отложений месторождений Татарстана), содержание V ниже и составляет 0.009–0.047 мас. %. При срав-

Таблица 1. Характеристика исследованных ТН

№	Месторождение, № скважины	Плотность, г/см ³	Содержание, мас. %			
			смола	асфальтенов	V	Ni
Нефти карбоновых отложений						
1	Аделяковское, 8630	0.9516	26.1	10.8	0.075	0.0059
2	Аделяковское, 8638	0.9645	27.5	12.0	0.075	0.0070
3	Енорускинское, 3827	0.9220	28.6	8.6	0.060	0.0057
4	Енорускинское, 1397	0.9213	29.7	6.0	0.048	0.0044
5	Калмаюрское, 238	0.9531	37.2	20.0	0.165	0.0145
6	Киязлинское, 352	0.9126	31.1	5.6	0.054	0.0048
7	Киязлинское, 1669	0.9119	30.5	5.1	0.042	0.0035
8	Майоровское, 133	0.9319	28.9	9.4	0.051	0.0037
9	Ново-Шешминское, 3720	0.9168	29.6	6.4	0.048	0.0047
10	Краснооктябрьское, 9857	0.9205	28.1	7.3	0.051	0.0052
11	Краснооктябрьское, 9860	0.9191	30.3	6.8	0.045	0.0040
12	Сборновское, 217	0.9219	33.3	5.3	0.079	0.0074
13	Сборновское, 221	0.9276	27.3	7.3	0.093	0.0063
14	Смородинское, 254	0.9523	29.7	18.4	0.084	0.0140
15	Смородинское, 502	0.9416	27.1	15.0	0.135	0.0125
16	Юганское, 403	0.9216	33.2	9.2	0.041	0.0042
17	Енорускинское, 82	0.9312	27.6	9.9	0.059	0.0052
18	Енорускинское, 84	0.9351	28.1	9.7	0.058	0.0059
19	Енорускинское, 3827	0.9374	26.9	10.3	0.060	0.0057
20	Енорускинское, 303	0.9293	29.1	8.9	0.055	0.0049
21	Енорускинское, 1353	0.9397	27.3	11.0	0.051	0.0047
22	Енорускинское, 1354	0.9311	28.7	9.1	0.052	0.0048
23	Енорускинское, 1357	0.9332	26.9	10.0	0.058	0.0057
24	Енорускинское, 1397	0.9316	26.2	9.5	0.048	0.0044
25	Енорускинское, 1309	0.9428	28.7	13.4	0.059	0.0055
26	Енорускинское, 1313	0.9301	28.3	9.3	0.054	0.0050
27	Енорускинское, 1301	0.9276	27.2	8.1	0.050	0.0045
28	Енорускинское, 1302	0.9269	28.6	8.0	0.049	0.0050
29	Енорускинское, 1367	0.9345	27.9	9.7	0.058	0.0052
30	Зюзеевское, 954	0.9398	28.1	10.3	0.058	0.0060
31	Зюзеевское, 932	0.9279	27.9	8.6	0.048	0.0039
32	Зюзеевское, 2490	0.9427	26.7	10.9	0.058	0.0049
33	Зюзеевское, 915	0.9276	28.3	8.3	0.055	0.0050
34	Зюзеевское, 609	0.9187	29.8	7.4	0.051	0.0042
35	Зюзеевское, 2309	0.9104	30.3	5.8	0.005	0.0046
36	Зюзеевское, 2349	0.9341	28.9	9.2	0.065	0.0055
37	Зюзеевское, 2465	0.9308	27.6	8.9	0.068	0.0060
38	Зюзеевское, 2464	0.9429	26.2	10.2	0.067	0.0060
39	Зюзеевское, 955	0.9291	29.8	8.3	0.065	0.0050
40	Зюзеевское, 970	0.9311	28.4	8.7	0.062	0.0060
41	Зюзеевское, 918	0.9432	33.1	12.5	0.062	0.0099
42	Зюзеевское, 2339	0.9208	29.6	6.2	0.053	0.0050
Нефти пермских отложений						
1	Мордово-Кармальское, 177	0.9316	32.5	5.9	0.017	0.0018
2	Ашальчинское, 232	0.9387	36.6	5.5	0.023	0.0025
3	Екатериновское 607	0.9715	35.0	13.1	0.040	0.0055
4	Горское, 134	0.9920	34.7	21.2	0.047	0.0046
5	Каменское, 206	0.9781	38.1	8.4	0.020	0.0034
6	Шугуровское, 10	0.9616	35.6	16.0	0.009	0.0019
7	Ярегское (экстракт породы)	0.9415	35.7	11.5	0.007	0.0013
8	Ярегское (добываемая нефть)	0.9206	37.5	3.5	0.004	0.0009
9	Каражанбас	0.9787	33.7	9.8	0.028	0.0067

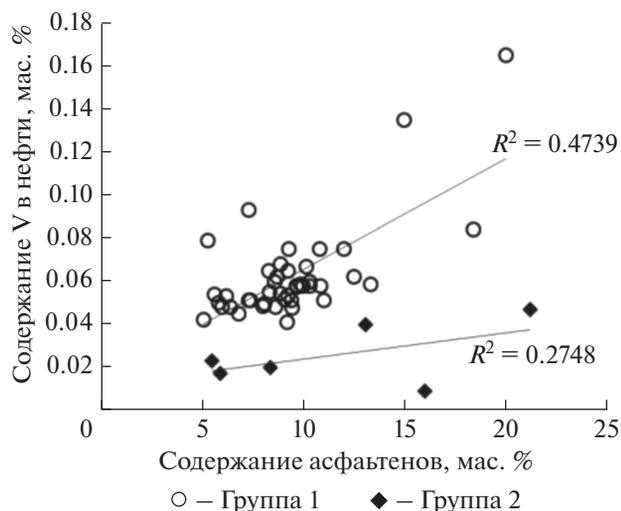


Рис. 1. Изменение содержания ванадия в нефтях в зависимости от содержания в них асфальтенов.

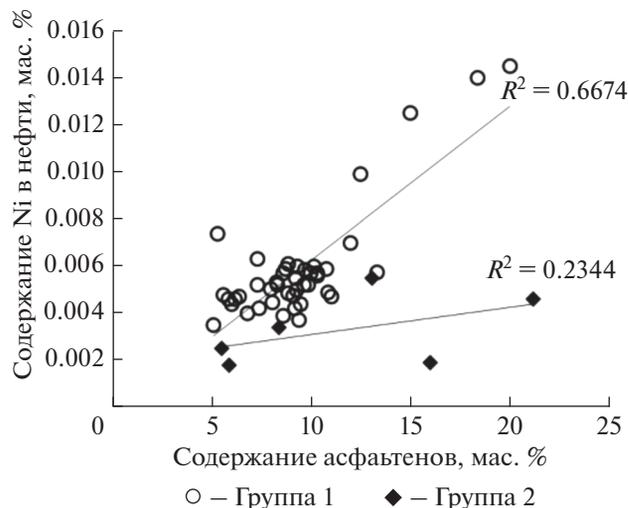


Рис. 2. Изменение содержания никеля в нефтях в зависимости от содержания в них асфальтенов.

нении содержания никеля в ТН с содержанием асфальтенов выявленное группирование менее выраженное, но в целом имеет аналогичную тенденцию (рис. 2). Основным фактором, влияющим на различие состава и свойств ТН различных групп является отличие в окислительно-восстановительной обстановке в залежи в процессе их формирования [17]. Так называемые первичные, нормальные нефти карбона (первая группа) Волго-Уральского региона формировались в стадии катагенетического преобразования осадков в условиях благоприятной восстановительной обстановки [18]. Для второй группы ТН по причине относительно небольшой глубины залегания особое влияние на формирование в пермских отложениях оказали гипергенные процессы (биохимические и химические процессы окисления) [19].

В отличие от асфальтенов, при анализе изменения содержания V и Ni с увеличением содержания смол в исследованных ТН прямо-пропорциональной взаимосвязи не наблюдается, хотя в целом выявленное группирование сохраняется (рис. 3 и 4). Поэтому особый интерес представляет выявление особенностей концентрирования ванадия и никеля в асфальтенах и смолах по отдельности, что позволяет выявить причины обнаруженной дифференциации исследованных ТН по содержанию данных металлов. Для этого был проведен сопоставительный анализ изменения содержания V и Ni в ТН с увеличением соответствующего металла в асфальтенах или смолах (рис. 5). В результате анализа установлено, что имеется достаточно выраженная взаимосвязь содержания этих металлов в ТН с содержанием данных металлов в асфальтенах, которая объединяет нефти обеих групп. При этом выявленное группирование сохраняется как по содержанию V, так

и по содержанию Ni. Например, содержание V в асфальтенах ТН первой группы варьирует в интервале 0.3–1.0 мас. %, а для асфальтенов ТН второй группы данный интервал значений заметно меньше и составляет 0.020–0.200 мас. %. При этом можно отметить интересную особенность – минимальные значения V и Ni для асфальтенов ТН первой группы различаются примерно в 10 раз, в то время как максимальные значения отличаются уже в 20 раз. Таким образом, с увеличением содержания V и Ni в ТН первой группы концентрирование V в асфальтенах происходит опережающими темпами по сравнению с никелем. Для асфальтенов ТН второй группы содержание V в 2–8 раз больше содержания Ni.

На основании полученных данных следует, что высокое содержание V в нефти может быть обусловлено либо высоким содержанием асфальтенов, либо высокой концентрацией V в асфальтенах, причем концентрация V в асфальтенах играет первостепенную роль.

На основе интенсивности характеристичных полос поглощения в ИК-спектрах были рассчитаны спектральные коэффициенты, характеризующие структурно-групповой состав асфальтенов и смол. Алифатичность характеризует в составе средней молекулы долю насыщенных структур в виде суммы метильных и метиленовых групп по отношению к ароматическим C=C-связям. Разветвленность представляет собой отношение метильных и метиленовых групп. Окисленность определяется из соотношения содержания карбонильных групп C=O к ароматическим C=C-связям. Также для характеристики асфальтенов и смол ТН было использовано соотношение содержания сульфоксидных S=O-связей к ароматическим C=C-связям (табл. 2).

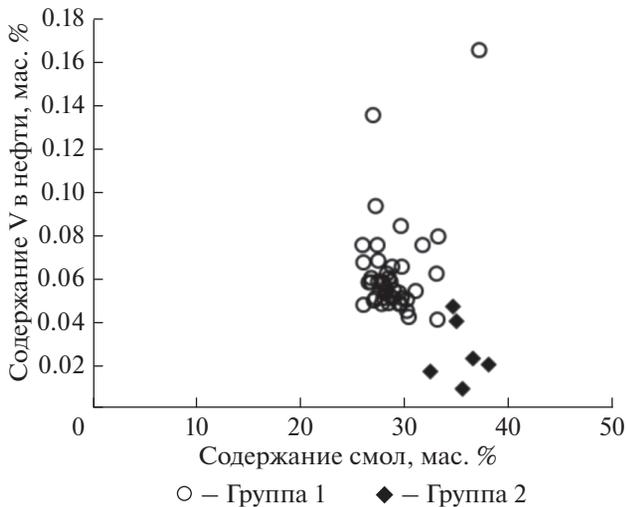


Рис. 3. Изменение содержания ванадия в нефтях в зависимости от содержания в них смол.

В результате сравнения значений спектральных коэффициентов выявлен ряд структурных особенностей исследованных нефтяных объектов различных групп. Так, для асфальтенов и смол второй группы отмечается в целом более высокое содержание карбонильных и сульфоксидных групп, что свидетельствует о процессах окисления и гипергенного преобразования ТН в залежи при их формировании [20]. Этот вывод также подтверждается пониженными значениями разветвленности и алифатичности асфальтенов и смол ТН второй группы.

Для выявления особенностей изменения содержания ванадия и никеля в асфальтенах и смолах ТН разных групп полученные результаты систематизированы в табл. 3. При анализе изменения содержания V и Ni в смолах с увеличением соответствующего металла в ТН, в отличие от асфальтенов уже не наблюдается четко выраженного группирования объектов. В целом имеет место тенденция к прямо-пропорциональной взаимосвязи содержания металлов в смолах с их содержанием в ТН. Для смол ТН первой группы характерно в среднем более высокое содержание ванадия – от 0.025 до 0.120 мас. %, для смол второй группы – от 0.010 до 0.065 мас. %. Минимальные значения по содержанию никеля в смолах примерно одинаковы для ТН разных групп и составляют около 0.002 мас. %. Максимальное содержание никеля для смол ТН первой группы достигает 0.017 мас. %; в смолах ТН второй группы оно не превышает 0.008 мас. %. В отличие от асфальтенов в смолах величина соотношения V/Ni меняется незначительно и имеет интервал значений 5–7.

При сравнении интервалов значений по отдельным металлам между асфальтенами и смола-

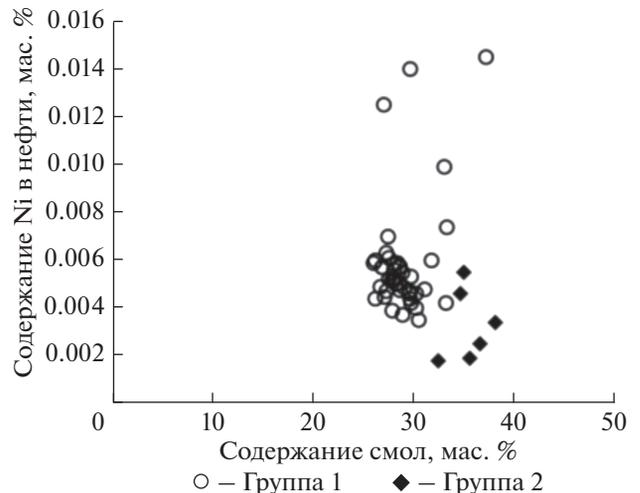


Рис. 4. Изменение содержания никеля в нефтях в зависимости от содержания в них смол.

ми для разных групп ТН выявляется ряд особенностей. Так, для первой группы ТН содержание ванадия в асфальтенах практически на порядок превосходит аналогичный показатель для смол. В случае же ТН второй группы содержание ванадия в асфальтенах только в 2–3 раза больше данного показателя для смол. По содержанию никеля для ТН в обеих группах разница значений относительно небольшая и в среднем в асфальтенах содержание данного металла примерно в 4–5 раз больше, чем в смолах.

Таким образом, полученные результаты позволяют прогнозировать содержание V и Ni в составе продуктов применительно к различным процессам демеаллирования и осуществлять их обоснованный выбор в зависимости от состава уг-

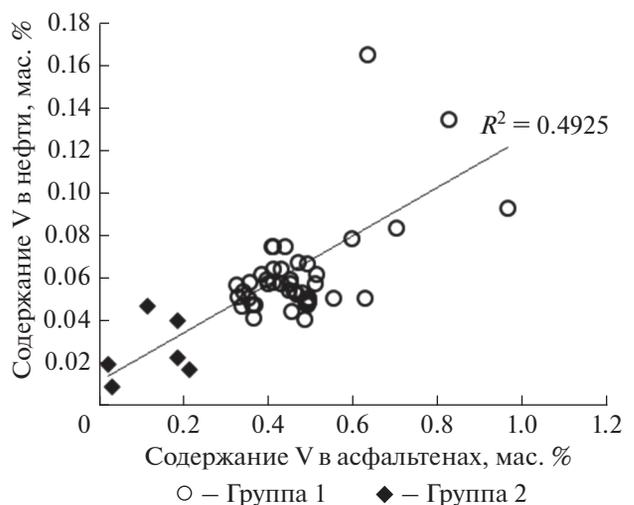


Рис. 5. Изменение содержания ванадия в нефти в зависимости от содержания ванадия в асфальтенах.

Таблица 2. Интервалы значений спектральных коэффициентов, характеризующих структурно-групповой состав асфальтенов и смол исследованных ТН

Объекты	Алифатичность (D ₇₂₀ + D ₁₃₇₅)/D ₁₆₀₀	Разветвленность D ₁₃₈₀ /D ₇₂₀	Окисленность D ₁₇₀₀ /D ₁₆₀₀	Сульфоксиды D ₁₀₃₀ /D ₁₆₀₀
Группа 1				
Асфальтены	1.53–6.10	1.45–9.93	0.12–0.56	0.67–0.91
Смола	2.70–6.62	2.06–7.72	0.55–1.03	0.77–2.88
Группа 2				
Асфальтены	1.23–2.24	1.42–4.38	0.31–0.86	1.04–2.07
Смола	2.89–3.10	2.73–3.94	0.71–1.27	1.26–3.68

леводородного сырья. В этом отношении, при сравнении, например, с эффективностью деасфальтизации, для ТН первой группы процесс деметаллирования в целом позволит удалить большую долю ванадия по сравнению с ТН второй группы.

В результате проведенного исследования на примере ТН месторождений Татарстана и Самарской области выявлено группирование объектов по изменению содержания ванадия и никеля в асфальтенах и смолах. Основное принципиальное отличие ТН исследованных продуктивных комплексов – различие в окислительно-восстановительной обстановке в залежи. Для второй группы (ТН в пермских отложениях) с относительно небольшой глубиной залегания характерно наличие окислительной среды и процессов биодегградации. Соответственно, распределение V и Ni между асфальтенами и смолами для тяжелых нефтей различных групп имеет ряд особенностей. По ванадию – для первой группы исследованных ТН содержание V в асфальтенах составляет 0.3–1.0 мас. %, что в среднем в 10 раз больше, чем в смолах, для второй группы – 0.02–0.20 мас. %, что в среднем в 3.5 раза больше, чем в смолах.

По никелю – для первой группы исследованных ТН содержание Ni в асфальтенах составляет 0.028–0.055 мас. %, для второй – 0.012–0.024 мас. %, что в среднем в 4.5 раза больше, чем в смолах.

Таблица 3. Диапазон изменений содержания ванадия и никеля в асфальтенах и смолах исследованных ТН

Объект	Интервал содержания металлов, мас. %	
	V	Ni
Группа 1		
Асфальтены	0.300–1.000	0.028–0.055
Смола	0.025–0.120	0.002–0.017
Группа 2		
Асфальтены	0.020–0.200	0.012–0.024
Смола	0.010–0.065	0.002–0.008

В целом для всех объектов с увеличением содержания V и Ni в нефтях фиксируется рост концентрации соответствующего металла в асфальтенах и смолах. Однако, в первой группе ТН с максимальными значениями содержания металлов V преимущественно концентрируется в асфальтенах.

Таким образом, полученные результаты могут быть использованы при выборе различных вариантов переработки ТН и прогнозирования состава получаемых продуктов в зависимости от содержания V, Ni и асфальтено-смолистых компонентов в исходном сырье.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 15-13-00139).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. 222 с.
2. Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 4. С. 267 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 6. P. 423].
3. Антипенко В.Р. // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 6. С. 403. [Petrol. Chemistry. 1999. V. 39. № 6. P. 365].
4. Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф., Титов В.И., Алешин Г.Н., Солодухин В.П., Бакирова С.Ф., Глухов Г.Г., Корябина М.Н. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука, 1984. 448 с.
5. Галимов Р.А., Кривоножкина Л.Б., Романов Г.В., Петрова Л.М. // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 9. С. 12.
6. Dechaine Gr.P., Gray M. // Energy & Fuels. 2010. V. 24. № 5. P. 2795.
7. Jenifer A.C., Sharon P., Prakash A., Sande P.C. // Energy and Fuels. 2015. V. 29. P. 7743.
8. Speight J.G. Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies. Gulf Professional Publishing. 2013. P. 176.
9. Liu H., Wang Z., Guo A., Lina C., Chena K. // Petroleum Science and Technology. 2015. V. 33. № 2. P. 203.

10. *Liu T., Lu J., Zhao X., Zhou Y., Wei Q., Xu Ch., Zhang Y., Ding S., Zhang T., Tao X., Ju L., Shi Q.* // Energy & Fuels. 2015. V. 29. № 4. P. 2089.
11. *Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Гринько А.А., Головки А.К.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 461. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 8. P. 690].
12. *Morimoto M., Sugimoto Y., Sato S., Takanohashi T.* // Energy & Fuels. 2014. V. 28. № 10. P. 6322.
13. *Ancheyta J.* Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum: CRC Press, Taylor & Francis Group. XXIII. 2013. P. 524.
14. *Хайрудинов И.Р., Султанов Ф.М., Теляшев Э.Г.* Современные процессы сольвентной деасфальтизации нефтяных остатков. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2011. 208 с.
15. *Yu Ch., Zhang L., Guo X., Xu Zh., Sun X., Xu Ch., Zhao S.* // Energy & Fuels. 2015. V. 29. I. 3. P. 1534.
16. *Якубов М.Р., Милордов Д.В., Якубова С.Г., Борисов Д.Н., Иванов В.Т., Синяшин К.О.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 19. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 1. P. 16].
17. *Курбский Г.П.* Геохимия нефтей Татарии. М.: Наука, 1987. 168 с.
18. *Зубаиров А.В.* Районирование башкирского свода по перспективности на поиски углеводородов в среднем карбоне / Нефтегазовое дело. 2011. № 5
19. *Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Лебедев Н.П., Петров Г.А.* Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. М.: Наука, 1999. 304 с.
20. *Петрова Л.М.* Формирование состава остаточных нефтей. Казань: Фэн АН РТ, 2008. 204 с.