

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипенко В.Р., Голубина О.А. Превращение тяжелых нефтяных фракций в условиях, моделирующих термические методы повышения нефтеотдачи // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 2. – С. 174–179.
2. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Певнева Г.С., Савельев В.В. Превращение смолисто-асфальтеновых веществ в условиях, моделирующих тепловые методы повышения нефтеотдачи // Нефтехимия. – 2006. – Т. 46. – № 6. – С. 419–427.
3. Houser T.J., Tiffany D.M., MacCarville M.E., Houghton M.E. Reactivity of some organic compounds with supercritical water // Fuel. – 1986. – V. 65. – № 6. – P. 827–831.
4. Radke M., Welte D.H., Willsch H. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of aromatic distribution pattern to maturity of organic matter // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1982. – V. 46. – № 1. – P. 1–10.
5. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В. Особенности состава моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 90–96.
6. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В., Остроухов С.Б. Особенности состава моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 3. – С. 172–180.
7. Ellis L., Singh R.K., Alexander R., Kagi R.I. Geosynthesis of organic compounds: III. Formation of alkyltoluenes in sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1995. – V. 59. – № 24. – P. 5133–5140.
8. Peters K.E., Moldovan J.M. The Biomarkers Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. – Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1993. – 363 p.

Поступила 20.04.2011 г.

УДК 665.6–405:543.57:(543.54+543.51)

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА ПРОДУКТОВ ФЛЭШ-ПИРОЛИЗА ФРАКЦИЙ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ УСИНСКОЙ НЕФТИ

В.Р. Антипенко, А.А. Гринько, В.Н. Меленевский*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: avr@ipc.tsc.ru

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск

Узкие фракции смол и асфальтенов нефти Усинского месторождения (республика Коми), полученные дробным осаждением асфальтенов и хроматографическим разделением смол, охарактеризованы методами пиролитического анализа в варианте «Rock Eval» и флэш-пиролиза (650 °С, 20 с) с хроматомасс-спектрометрическим анализом летучих продуктов в режиме «on line». Показано, что изученные образцы содержат от 2,3 до 15,3 мас. % низкомолекулярных органических соединений. Продукты флэш-пиролиза изученных образцов отличаются относительным содержанием таких типов соединений, как нормальные и изопреноидные алканы, α -олефины, циклогексаны, хейлантаны и гопаны, голены, прегнаны и стераны, алкилбензолы, нафталины, фенантрены и антрацены, бензо- и дибензотиофены, а также неидентифицированных коксообразующих фрагментов.

Ключевые слова:

Усинская нефть, асфальтены, смолы, узкие фракции, флэш-пиролиз, состав летучих продуктов, общие черты и особенности.

Key words:

Usinskaiy petroleum, asphaltenes, resins, close-cut fractions, flash pyrolysis, composition of volatile products, generalities and peculiarities.

Введение

Проблема химического строения нефтяных смол и асфальтенов является важной для разработки и совершенствования технологий переработки остаточных фракций тяжелых (битуминозных) нефтей, в которых их суммарное содержание может превышать 35 мас. %.

Одним из эффективных аналитических средств получения информации о наличии, формах присутствия и относительном содержании различных структурных фрагментов в нефтяных смолисто-асфальтеновых веществах (САВ) является сочетание их флэш-пиролиза с анализом летучих продуктов термической деструкции смол и асфальтенов методом хроматомасс-спектрометрии в режиме «on line». Возможности метода применительно к анализу строения асфальтенов, бензольных и спирто-

бензольных смол природного асфальтита Ивановского месторождения Оренбургской области продемонстрированы в [1]. С использованием соответствующего набора характеристических молекулярных и фрагментных ионов показано, что для всех исходных образцов летучие продукты флэш-пиролиза при 650 °С характеризуются одинаковым набором соединений, включающем нормальные и изопреноидные алканы, α -олефины, циклогексаны, стераны, прегнаны, хейлантаны, гопаны, голены, моно-, ди-, три- и тетразамещенные алкилбензолы, нафталины, фенантрены и антрацены, бензо- и дибензотиофены, что подтверждает наличие большинства перечисленных соединений в качестве структурных фрагментов в составе САВ изученного природного асфальтита. В работе [2] была проведена оценка относительного содержания раз-

личных типов соединений в летучих продуктах флэш-пиролиза САВ ивановского асфальтита. Расчёты были проведены на основе определения суммарной площади идентифицированных пиков различных типов соединений в соответствующих масс-фрагментограммах и масс-хроматограммах. Из представленных результатов следует, что наиболее распространенными типами соединений в летучих продуктах флэш-пиролиза САВ изученного асфальтита являются алканы и α -олефины, алкилбензолы, бензо- и дибензотиофены. Ряды уменьшения относительного содержания различных типов соединений в случае САВ практически идентичны, что говорит о генетическом и структурном единстве смол и асфальтенов. В случае асфальтенов этот ряд выглядит следующим образом – (алканы+ α -олефины), алкилбензолы, бензо[*b*]тиофены, дибензотиофены, (циклогексаны, нафталины), гопаны, (фенантрены+антрацены), стераны.

В работах [1, 2] при анализе летучих продуктов флэш-пиролиза различных компонентов САВ были выявлены некоторые различия в относительном содержании идентифицированных типов соединений, их групповом и молекулярном составе. В этой связи, было бы интересным проанализировать состав и относительное содержание различных типов соединений в летучих продуктах флэш-пиролиза узких фракций нефтяных асфальтенов и смол и на этой основе выявить их общие черты и особенности. Такие фракции, в частности, были получены в работе [3] из суммарных асфальтенов тяжелой высокосмолистой нефти Усинского месторождения (республика Коми) с использованием процедур дробного осаждения. А в работе [4] из суммарных смол усинской нефти путем хроматографического разделения на силикагеле.

Целью настоящего исследования являлась сравнительная характеристика состава летучих продуктов флэш-пиролиза узких фракций смол и асфальтенов тяжелой высокосернистой нефти Усинского месторождения и выявление на этой основе особенностей строения и относительного содержания различных структурных фрагментов в молекулах смол и асфальтенов.

Экспериментальная часть

Нами изучен состав летучих продуктов флэш-пиролиза отдельных фракций смол (C1–C4) и асфальтенов (A1–A4) тяжелой высокосмолистой нефти Усинского месторождения. Методики фракционирования, а также характеристика состава и свойств полученных фракций представлена в [3, 4].

Для выбора режима флэш-пиролиза изученных объектов были использованы результаты их пиролитического анализа в варианте «*Rock Eval*» [5]. Пиролитический анализ проводили на пиролизаторе SR Analyzer™ (Humble Instruments & Services, Inc.) с использованием следующей температурной программы нагрева: трехминутный изотермический нагрев при температуре 150 °С, затем линейный нагрев со скоростью 25 °С/мин до 650 °С и вы-

держка при этой температуре одна минута. В этом методе в качестве детектора используется пламенно-ионизационный датчик, поэтому при нагреве в токе инертного газа образца, содержащего органическое вещество, детектируется только органические соединения. До температуры 300 °С выделяются органические соединения, присутствующие в образце в свободном, адсорбированном или связанном лабильными химическими связями состоянии (пик S1). При температурах от 300 до 650 °С происходит термическая деструкция органического вещества (пик S2). Результаты пиролитического анализа фракций смол и асфальтенов сведены в табл. 1.

Флэш-пиролиз всех образцов проводили при 650 °С в течение 20 с. По данным пиролитического анализа использованная температура пиролиза соответствует завершению термической деструкции исходного образца. Образцы асфальтенов и смол загружали в кварцевую трубочку диаметром 2 мм, находящуюся внутри спирали из платиновой проволоки. Пиролитическая ячейка (CDS 1500, Valved interface) присоединялась непосредственно к инжектору газового хроматографа HP 6890, что позволяло проводить анализ в режиме «*on line*». Анализ летучих продуктов флэш-пиролиза осуществляли на системе: газовый хроматограф HP 6890/масс-селективный датчик MSD 5975С. В газовом хроматографе использовалась колонка HP-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной нанесенной фазы 0,25 мкм. Температурная программа: начальная температура 40 °С (изотерма 4 мин), нагрев со скоростью 5 °С/мин до 290 °С с выдержкой при этой температуре в течение 10 мин. Параметры работы масс-спектрометра: ионизирующее напряжение 70 эВ, ток эмиссии 200 мкА, температура ионного источника 230 °С, квадруполя – 150 °С, интерфейса – 300 °С. Сбор и обработка данных в режиме SCAN производилась с помощью программы ChemStation.

Оценка относительного содержания различных типов соединений в летучих продуктах флэш-пиролиза изученных образцов была проведена на основе определения суммарной площади идентифицированных пиков различных типов соединений в их масс-фрагментограммах и масс-хроматограммах. При этом использовали поправочные коэффициенты, которые определяли по библиотекам масс-спектров как отношение суммарной интенсивности десяти наиболее интенсивных пиков в масс-спектре к интенсивности характеристического иона. Для пересчета полученных результатов по относительному содержанию различных структурных фрагментов на исходные образцы использовали данные по выходу из них летучих продуктов (S1+S2) и кокса, определенные при пиролитическом анализе в варианте «*Rock Eval*» (табл. 1).

Результаты и их обсуждение

Хроматографические фракции смол (C1–C4) отличаются [4] молекулярной массой, которая при уве-

личении полярности фракции возрастает от 558 (С1) до 829 у.е. (С4). В этом же ряду возрастает содержание кислорода от 1,94 до 8,04 мас. %. Содержание азота (0,88...1,38 мас. %) и серы (1,76...3,36 мас. %) меняется полиэкстремально, достигая максимальных значений в наиболее полярных фракциях. По данным элементного состава с увеличением полярности фракции возрастает её ароматичность. О чем свидетельствует уменьшение $(H/C)_{ат}$ с 1,49 до 1,26.

Изученные фракции асфальтенов (А1–А4), как следует из [3], отличаются молекулярной массой (от 1459 для А1 до 925 у.е. для А4). По мере снижения молекулярной массы в них снижается содержание кислорода (от 10,79 до 2,13 мас. %), растёт содержание азота (от 1,11 до 1,48 мас. %). В интервале (2,95...3,38 мас. %) меняется содержание серы. По мере снижения молекулярной массы фракций асфальтенов снижается их ароматичность. О чем свидетельствует увеличение $(H/C)_{ат}$ от 0,95 до 1,14. Наиболее ароматичной по данным элементного анализа является фракция А2.

Из пирогрaмм изученных образцов следует, что максимум пика S_1 , соответствующего наличию в образце свободных, адсорбированных или связанных лабильными химическими связями органических соединений, находится в интервале температур от 150 до 250 °С. Это означает, что упомянутые органические соединения имеют относительно низкую молекулярную массу. Из табл. 1 следует, что для изученных образцов смол и асфальтенов доля таких низкомолекулярных соединений невелика (2,3...15,3 отн. %). Основной вклад в выход летучих продуктов пиролиза дает высокотемпературная стадия (значения параметра $S_1/(S_1+S_2)$ в табл. 1). Вклад низкотемпературной стадии в выход летучих продуктов снижается от 22,0 до 5,1 % по мере уменьшения хроматографической подвижности фракций смол и лишь в последней фракции возрастает. В случае фракций асфальтенов с уменьшением молекулярной массы в ряду А1, А2, А3, А4 доля низкомолекулярных соединений среди летучих продуктов пиролиза возрастает от 5,6 до 15,7 %.

Таблица 1. Данные пиролитического анализа образцов САВ

Образец	Параметры и их значение				
	T_{\max} , °С	S_1 , мг/г, (%)	S_2 , мг/г	(S_1+S_2) , мг/г	$S_1/(S_1+S_2)$, %
С1	425	153 (15,3)	543	696	22,0
С2	418	48 (4,8)	422	470	10,2
С3	413	23 (2,3)	430	453	5,1
С4	420	71 (7,1)	475	546	13,0
А1	441	24 (2,4)	401	425	5,6
А2	439	30 (3,0)	423	453	6,6
А3	435	58 (5,8)	315	373	15,5
А4	432	61 (6,1)	326	387	15,7

T_{\max} – температура максимальной скорости разложения образца; S_1 – выход низкокипящих органических соединений; S_2 – выход продуктов термического разложения образца.

Судя по значению параметра (S_1+S_2) , суммарный выход летучих продуктов из изученных образцов всегда ниже их исходной массы. Это означает, что часть образца всегда частично превращается в нелетучие продукты, например, такие продукты его карбонизации, как кокс. Как следует из табл. 1, выход летучих продуктов пиролиза из смол, как правило, выше, а продуктов карбонизации – ниже, чем из асфальтенов.

Если рассматривать T_{\max} как параметр, отражающий прочность химических связей в изученных образцах, то можно сделать вывод, что она выше во фракциях асфальтенов по сравнению с фракциями смол. Что касается изменения этого параметра в рядах С1, С2, С3, С4 и А1, А2, А3, А4, то он, как правило, снижается, что означает более легкий разрыв связей в более полярных фракциях смол и во фракциях асфальтенов, обладающих меньшей молекулярной массой.

Методом хроматомасс-спектрометрии доказано наличие в составе летучих продуктов флэш-пиролиза изученных образцов таких соединений как алканы и алкены (α -олефины) от C_4 до C_{35} , изопреноидные алканы от C_{10} до C_{20} , алкилциклогексаны от C_6 до C_{25} , хейлантаны от C_{19} до C_{29} , гопаны от C_{27} до C_{34} , гопены состава C_{27} и C_{30} , прегнаны состава C_{21} и C_{22} , стераны состава C_{27} , C_{28} , C_{29} , моно-, ди-, три- и тетразамещенные бензолы от C_7 до C_{25} . В последнем случае явно преобладают соединения состава C_7 – C_{11} , а среди них тетраметилбензол. В летучих продуктах флэш-пиролиза присутствуют также нафталины, фенантрены с общим числом атомов углерода в заместителях ароматического цикла от 0 до 4, а также антрацен и 2-метилантрацен. Среди серосодержащих ароматических соединений идентифицированы бензо[*b*]тиофен и его гомологи с общим числом атомов углерода в алкильных заместителях от 1 до 15. Причем, явно преобладают гомологи, содержащие суммарно от 1 до 4 атомов углерода в алкильных заместителях. Дибензотиофены представлены незамещенной структурой и гомологами с общим числом атомов углерода в заместителях ароматического цикла от 1 до 4.

Идентификация перечисленных типов соединений в летучих продуктах флэш-пиролиза свидетельствует о их наличии (за исключением α -олефинов) в качестве структурных фрагментов в молекулах смол и асфальтенов усинской нефти. Идентификация антрацена и 2-метилантрацена может также свидетельствовать о наличии его предшественника – дигидроантрацена как структурного фрагмента в молекулах смол и асфальтенов.

Для всех образцов смол и асфальтенов ряд уменьшения относительного содержания различных типов соединений в летучих продуктах флэш-пиролиза одинаков и выглядит следующим образом: (алканы+ α -олефины), алкилбензолы, бензо[*b*]тиофены, нафталины, циклогексаны, (фенантрены+антрацены, дибензотиофены), (гопаны+хейлантаны, стераны+прегнаны). Что говорит о генетическом и структурном единстве смол и асфальтенов.

Наиболее представительные типы соединений – алканы, α -олефины и алкилбензолы в сумме составляют около 90 отн. % от общего содержания идентифицированных в летучем продукте соединений.

Для наименее полярной фракции смол С1, которая по данным элементного состава характеризуется наименьшим содержанием гетероатомов, наименьшей ароматичностью, а также наименьшей молекулярной массой, суммарное содержание алканов, α -олефинов и алкилбензолов составляет около 99 % от общего содержания идентифицированных соединений. В летучих продуктах флэш-пиролиза этой фракции смол отсутствуют такие углеводороды, как гопаны и хейлантаны, стераны и прегнаны, фенантрены и антрацены. Среди серосодержащих ароматических соединений идентифицированы только бензо[b]тиофены, причем в гораздо меньших, чем в других образцах смол концентрациях. Дибензотиофены отсутствуют. Указанные отличия, скорее всего, отражают специфику строения молекул в этой фракции.

Несмотря на высокое содержание кислорода и азота в изученных фракциях асфальтенов и смол, в летучих продуктах их флэш-пиролиза не удалось обнаружить азотсодержащие нейтральные и основные соединения (карбазол, хинолин, их гомологи и бензолы), кислородсодержащие ароматические структуры (дибензофуран, его гомологи и бензолы), а также полициклические ароматические углеводороды и полициклические серосодержащие ароматические соединения с числом конденсированных колец 4 и более. С учетом этого, можно высказать предположение, что перечисленные соединения могут составлять основу коксообразующих фрагментов (КОФ) в молекулах смол и асфальтенов.

Чтобы привести относительное содержание различных типов соединений в летучих продуктах к исходному образцу смол или асфальтенов, необходимо учитывать относительный выход летучих продуктов, определенных нами из результатов пиролитического анализа образцов в варианте «Rock Eval» (табл. 1). А разницу между 100 и выходом летучих продуктов рассматривать как относи-

тельное содержание КОФ. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что наиболее представительными структурными фрагментами в подавляющем числе образцов САВ усинской нефти являются КОФ. Только для фракции С1, имеющей наиболее выраженный углеводородный состав, КОФ проигрывают по содержанию фрагментам, состоящим из парафиновых цепей (суммарное содержание алканов и α -олефинов). Содержание КОФ во фракциях асфальтенов выше (54,7...62,7 отн. %), чем во фракциях смол (30,4...54,7 отн. %).

Ряд уменьшения содержания различных структурных фрагментов в молекулах смол и асфальтенов выглядит одинаково: КОФ, парафиновые цепи, алкилбензолы, бензо[b]тиофены, нафталины, циклогексаны, (фенантрены+антрацены, дибензотиофены), (гопаны+хейлантаны, стераны+прегнаны). Это еще раз подтверждает генетическое и структурное единство смол и асфальтенов.

Для фракции С1 наблюдается несколько иная последовательность: парафиновые цепи, КОФ, алкилбензолы, циклогексаны, бензо[b]тиофены, нафталины.

Парафиновых цепей во фракциях смол больше (31,4...52,7 отн. %), чем во фракциях асфальтенов (26,7...33,4 отн. %). Парафиновые цепи и алкилбензолы составляют от 40 до 70 отн. % структуры молекулы смол и от 30 до 40 отн. % структуры молекулы асфальтенов. Суммарное содержание моно- и полициклических нафтенных не превышает 1,0 отн. % То же справедливо для трициклических ароматических соединений.

Среди серосодержащих ароматических соединений в летучих продуктах флэш-пиролиза смол и асфальтенов бициклические бензо[b]тиофены в 4–5 раз преобладают над трициклическими дибензотиофенами. То же самое характерно для соединений, представленных ароматическими углеводородами. Среди них нафталинов в 2–3 раза больше, чем сумма фенантренов и антраценов.

Самое высокое содержание парафиновых цепей и алкилбензолов, их суммы и минимальное содержание КОФ характерно для структуры молекул смол низкомолекулярной, наименее ароматичной,

Таблица 2. Относительное содержание различных структурных фрагментов в продуктах флэш-пиролиза фракций САВ усинской нефти

Образец	КОФ	Алканы	Алкены	Алканы+алкены	АБ	БТ	Нафталины	ЦГ	Ф+А	ДБТ	Г+Х	Ст+Пр
С1	30,4	18,85	33,80	52,65	16,07	0,28	0,11	0,48	–	–	–	–
С2	53,0	13,92	19,26	33,18	10,63	1,23	1,13	0,66	0,06	0,05	0,04	0,02
С3	54,7	11,51	19,87	31,38	9,78	1,78	0,96	0,59	0,33	0,35	0,07	0,05
С4	45,4	13,53	22,91	36,44	12,74	2,44	1,16	0,78	0,47	0,48	0,04	0,05
А1	57,5	15,64	11,61	27,25	10,93	1,71	0,92	0,67	0,39	0,38	0,14	0,11
А2	54,7	15,40	17,99	33,39	8,27	1,48	0,78	0,62	0,24	0,26	0,17	0,09
А3	62,7	12,04	14,70	26,74	7,44	1,22	0,72	0,53	0,23	0,22	0,12	0,08
А4	61,3	10,48	16,87	27,35	7,71	1,40	0,88	0,46	0,31	0,35	0,13	0,10

КОФ – коксообразующие фрагменты; АБ – сумма моно-, ди-, три- и тетразамещенных бензолов; БТ – сумма моно-, ди- и тризамещенных бензо [b] тиофенов; ЦГ – циклогексаны; Ф – фенантрены; А – антрацены; ДБТ – дибензотиофены; Г+Х – гопаны и хейлантаны; Ст+Пр – стераны и прегнаны.

с самым низким суммарным содержанием гетероатомов, фракции С1. Максимальное содержание других структурных фрагментов характерно, как правило, для самой полярной, высокомолекулярной и обогащенной гетероатомами фракции С4.

В случае фракций асфальтенов максимальное содержание подавляющего большинства структурных фрагментов характерно для самой высокомолекулярной и обогащенной гетероатомами фракции А1.

Заключение

По результатам пиролитического анализа в варианте «*Rock Eval*» изученные фракции смол и асфальтенов усинской нефти содержат от 2,3 до 15,3 мас. % относительно низкомолекулярных органических соединений либо в виде примесей, находящихся в свободном и/или адсорбированном состоянии, либо химически связанных в молекулах смол и асфальтенов. Суммарный выход летучих продуктов пироллиза из смол выше, чем из асфальтенов.

Методом хромато-масс-спектрометрии доказано наличие в составе летучих продуктов флэш-пироллиза изученных образцов таких соединений как алканы и α -олефины от C_4 до C_{35} , изопреноидные алканы от C_{10} до C_{20} , алкилциклогексаны от C_6 до C_{25} , хейлантаны от C_{19} до C_{29} , гопаны от C_{27} до C_{34} , гопены состава C_{27} и C_{30} , прегнаны состава C_{21} и C_{22} , стераны состава C_{27} , C_{28} , C_{29} , моно-, ди-, три- и те-

тразамещенные бензолы от C_7 до C_{25} с преобладанием соединений состава C_7 – C_{11} , а среди них тетраметилбензола, бензо[*b*]тиофены с общим числом атомов углерода в алкильных заместителях от 0 до 15 с преобладанием гомологов, содержащих суммарно от 1 до 4 атомов углерода в алкильных заместителях. Присутствуют также нафталины, фенантроны, дибензотиофены с общим числом атомов углерода в алкильных заместителях ароматического цикла от 0 до 4, а также антрацен и 2-метилантрацен.

Идентификация перечисленных типов соединений в летучих продуктах флэш-пироллиза свидетельствует о их наличии (за исключением α -олефинов) в качестве структурных фрагментов в молекулах смол и асфальтенов усинской нефти. Идентификация антрацена и 2-метилантрацена может также свидетельствовать о наличии его предшественника – дигидроантрацена как структурного фрагмента в молекулах смол и асфальтенов.

Летучие продукты флэш-пироллиза изученных образцов отличаются относительным содержанием перечисленных типов соединений. Наиболее распространенными структурными элементами в смолисто-асфальтеновых веществах усинской нефти являются неидентифицированные коксообразующие фрагменты и парафиновые цепи. В меньшей степени представлены бензолные, бензотиофеновые и дибензотиофеновые циклы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипенко В.Р., Меленевский В.Н. Флэш-пироллиз природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 87–91.
2. Антипенко В.Р., Меленевский В.Н. Флэш-пироллиз высокосернистого природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов. // Успехи органической геохимии: Матер. Всеросс. научной конф. (11–15 октября 2010 г.). – Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2010. – С. 17–21.
3. Гринько А.А., Головки А.К. Фракционирование нефтяных асфальтенов для установления структуры молекул. // Химия нефти и газа: Матер. VII Междунар. конф. (21–26 сентября 2009 г.). – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2009. – С. 282–286.
4. Гринько А.А., Головки А.К. Фракционирование нефтяных смол для установления структуры молекул // Студент и научно-технический прогресс: Матер. XLVIII Междунар. научной студенческой конф. (10–14 апреля 2010 г.). – Новосибирск: НГУ, 2010. – С. 46.
5. Peters K. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis // AAPG Bull. – 1986. – V. 70. – № 3. – P. 318–329.

Поступила 20.04.2011 г.