

УДК 665.6.7

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ НЕФТИ НАФТАЛАНСКОГО И АНАСТАСИЕВСКО-ТРОИЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

© 2020 г. О. А. Стоколос¹, Л. В. Иванова¹, А. С. Сорокина¹, В. Н. Кошелев¹

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

*E-mail: stokolos.o@gubkin.ru

Поступила в редакцию 11.04.2019 г.

После доработки 05.09.2019 г.

Принята к публикации 09.09.2019 г.

В работе представлен сравнительный анализ физико-химических свойств и структурно-группового состава кислот, полученных из нефтей Анастасиевско-Троицкого (РФ, Краснодарский край) и Нафталанского месторождений (Республика Азербайджан). Для каждой нефти были получены фракционированием под вакуумом и проанализированы три фракции кислот: 240–350°C, 350–390°C и фр. >390°C, определен их элементный состав, рассчитаны формулы для усредненных молекул кислот, входящих в каждую из фракций. Показано, что кислоты, входящие во фракцию 240–350°C, представляют собой моноциклические монокарбоновые кислоты с пятичленным нафтеновым фрагментом. В высококипящих фракциях содержатся бициклические нафтеновые кислоты, возможно присутствие гидроксикислот. Фракции кислот, полученные из нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения, отличаются наличием ароматических структур и значительным количеством неомыляемых компонентов, особенно во фракции 240–350°C, представляющей наибольший практический интерес.

Ключевые слова: нафтеновые кислоты, состав и строение нафтеновых кислот, элементный состав, сравнительное исследование

DOI: 10.31857/S002824212001013X

Нефтяные нафтеновые кислоты (НК) представляют собой сложную смесь алкилзамещенных циклоалкановых карбоновых кислот с общей химической формулой $C_nH_{2n+z}O_2$, где n – число атомов углерода, z – обозначает водородную недостаточность в результате образования кольца или степень циклизации и представляет собой целое отрицательное число от 0 до 12 [1]. Нафтеновые кислоты представляют собой структуры, содержащие одно или более пяти- или шестичленных циклоалкановых колец, алифатическую цепь и карбоксильную группу, которая, как считается, отделена от нафтенового кольца несколькими метиленовыми группами. Значение n может достигать 33, а молекулярная масса варьирует от 100 до 500 г/моль [2].

Интерес к изучению нафтеновых кислот наблюдается во многих странах мира, это видно по возрастающему количеству научных публикаций, посвященных данной тематике, особенно в зарубежных изданиях. Однако акценты в направлениях исследования нафтеновых кислот в России и за рубежом несколько отличаются.

Начало разработки месторождения битуминозных песков Атабаска в провинции Альберта (Канада) послужило резкому возрастанию количества публикаций, посвященных экологическим проблемам, вызванным попаданием нафтеновых кислот в водные объекты [3]. Особенно это добычи нефтяных песков месторождения Атабаска, содержащих высоко биodeградируемую нефть, представляющую собой вязкий, смолистый материал (битум), с применением процесса экстракции горячим водным раствором щелочи, приводят к образованию значительных количеств нефтесодержащих вод, загрязненных, в том числе, и нафтеновыми кислотами. Последнее подтолкнуло активное развитие полуколичественных методов, применяемых для контроля содержания НК в промышленных сточных водах [4], в том числе определение содержания нафтеновых кислот в воде до ультра-следового уровня с использованием жидкостной хроматографии с квадрупольной времяпролетной масс-спектрометрией [5]. Получили развитие также различные аналитические методы, применяемые для оценки биodeградации нафтеновых кислот в окружаю-

Таблица 1. Материальный баланс фракционирования нафтеновых кислот, выделенных из нефтей Анастасиевско-Троицкого (1) и Нафталанского (2) месторождений

Взято:	1	2
	мас. %	мас. %
Смесь НК	100.00	100.00
Получено:		
Фр. 240–350°С	59.23	65.96
Фр. 350–390°С	30.41	30.57
Фр. >390°С	2.97	0.98
Потери	4.67	2.47
Итого:	100.00	100.00

шей среде [6], для исследования токсического воздействия НК на биоту природных водоемов [7]. Использование современных высокоинформативных аналитических методов выявило потребность в модельных соединениях, используемых для идентификации природных нафтеновых кислот. В работе [8] были синтезированы и охарактеризованы с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрией и метил и триметилсилиловые сложные эфиры моноароматических и моноциклических этановых кислот. Получены модельные моноциклические НК с разветвленной и неразветвленной боковой цепью. Показано, что НК с *n*-алкановой цепью обладают большей токсичностью, но при этом более высокой биодegradацией (97% за 30 дней) [9].

Характер публикаций, посвященных нафтеновым кислотам, в российских научных изданиях несколько иной и большей частью связан с практическими аспектами: поиском сырьевых источников нафтеновых кислот, изучением содержания их в нефтях и нефтяных фракциях [10, 11], рассмотрением возможных путей применения нафтеновых кислот и их производных [12]. Научные статьи, публикуемые в российских журналах, больше направлены на совершенствование методов выделения НК [13, 14], синтезу и исследованию функциональных свойств производных нафтеновых кислот [15], изучению биологической активности НК [16], их использованию для получения энергезированных удобрений в сельском хозяйстве [17, 18].

Учитывая, с одной стороны, широкий круг областей применения НК и их производных в качестве поверхностно-активных веществ, компонентов лаков и красок, деэмульгаторов водонефтяных эмульсий, антисептических средств, присадок к моторным топливам и маслам, катализаторов различных процессов нефтехимии и др. [19, 20], с другой стороны – истощение нефтяных месторождений Азербайджана, которые на

протяжении многих лет служили поставщиками нафтеновых кислот для всего постсоветского пространства, актуальными являются исследования в области поиска новых источников НК на территории РФ, а так же методов получения нафтеновых кислот синтетическим путем [20–22].

Цель данного исследования – сравнение физико-химических свойств и структурно-группового состава кислот Нафталанского месторождения (Республика Азербайджан) и нафтеновых кислот, полученных из нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения (РФ, Краснодарский край), как альтернативы азербайджанским нафтеновым кислотам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смеси НК, выделенных из нефтей Анастасиевско-Троицкого и Нафталанского месторождений, фракционировали под вакуумом с получением трех фракций: 240–350°С, 350–390°С и фр. >390°С. Для каждой фракции был определен элементный состав: содержание С, Н, N, S, O с помощью элементного анализатора “vario MICRO cube” (навеска образца 5 мг; разложение образца – в токе кислорода при температуре печи 1200°С, детектор по теплопроводности); содержание отдельных структурных групп определяли по ИК-спектрам, полученным на ИК-Фурье-спектрометре фирмы Agilent Technologies “Cary 600 Series FTIR Spectrometr” в интервале волновых чисел 4000–650 см⁻¹ и спектров ЯМР ¹H, полученных на ЯМР-спектрометре высокого разрешения Jeol “JNM-ECA 600”. Молекулярную массу определяли криоскопически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Материальные балансы фракционирования нафтеновых кислот, выделенных из нефти Анастасиевско-Троицкого и Нафталанского месторождений, представлены в табл. 1.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, фракция, содержащая кислоты, представляющие промышленный интерес (фр. 240–350°С), составляет 59.23% от суммы всех кислот нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения и 65.96% от суммы всех кислот из нефти Нафталанского месторождения. Следует отметить, что фракционный состав кислот из обоих рассматриваемых месторождений приблизительно одинаков.

В табл. 2 представлены физико-химические показатели фракций НК, полученных из нефти Анастасиевско-Троицкого и Нафталанского месторождений.

Приведенные в табл. 2 данные указывают на некоторые различия в физико-химических характеристиках выделенных фракций кислот. Для

Таблица 2. Физико-химические показатели фракций нафтеновых кислот, полученных из нефти Анастасиевско-Троицкого (1) и Нафталанского (2) месторождений

Фракция	1			2		
	кислотное число	молекулярная масса	цвет	кислотное число	молекулярная масса	цвет
Фр. 240–350°C	100	249	Желтый	324	208	Желтый
Фр. 350–390°C	207	257	Светло-коричневый	293	304	Светло-коричневый
Фр. >390°C	221	408	Черный	211	389	Черный

Таблица 3. Элементный состав фракций нафтеновых кислот, выделенных из нефти Анастасиевско-Троицкого (1) и Нафталанского (2) месторождений

Содержание элемента, %	1			2		
	фр. 240–350°C	фр. 350–390°C	фр. >390°C	фр. 240–350°C	фр. 350–390°C	фр. >390°C
C	80.50	78.16	81.92	74.54	74.78	77.37
H	13.04	11.99	4.96	11.60	11.09	11.77
S	0.15	0.12	0.13	0.05	0.04	0.30
N	0.19	0.19	0.10	0.19	0.10	0.12
O	6.08	8.83	12.89	13.62	13.99	10.44
Σ	99.97	99.28	100.00	100.00	100.00	99.99

кислот Нафталанского месторождения с увеличением температуры кипения фракции возрастает молекулярная масса, а кислотное число падает, что является закономерным и соответствует существующим представлениям о молекулярно-массовом распределении компонентов по фракциям. Фракции, полученные при разгонке нафтеновых кислот из нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения, этой логике не подчиняются. Можно предположить, что низкий показатель кислотного числа для фракции 240–350°C связан с наличием неомыляемых компонентов, вошедших в состав данной фракции.

Результаты элементного анализа фракций нафтеновых кислот, выделенных из нефтей Ана-

стасиевско-Троицкого и Нафталанского месторождений, показали (табл. 3), что с увеличением температуры кипения фракции кислот массовая доля углерода в средней молекуле кислот практически не меняется, в то же время для кислот нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения наблюдается заметное снижение массовой доли водорода и рост содержания кислорода по мере повышения температуры кипения фракции.

На основании полученных данных было рассчитано количество атомов углерода, водорода и кислорода в средней молекуле нафтеновых кислот, входящих в каждую из исследуемых фракций и выведены их усредненные формулы (табл. 4).

Таблица 4. Расчет усредненной молекулярной формулы нафтеновых кислот, содержащихся во фракциях кислот, выделенных из нефти Анастасиевско-Троицкого (1) и Нафталанского (2) месторождений

Количество атомов в усредненной молекуле	1			2		
	фр. 240–350°C	фр. 350–390°C	фр. >390°C	фр. 240–350°C	фр. 350–390°C	фр. >390°C
C	16.70	16.89	27.85	12.92	18.94	25.08
H	32.47	30.80	20.22	24.13	33.70	45.77
O	0.95	1.42	3.29	1.77	2.66	2.54
M	$C_{16.7}H_{32.5}O_{0.95}$	$C_{16.9}H_{30.8}O_{1.4}$	$C_{27.9}H_{20.2}O_{3.3}$	$C_{12.9}H_{24.1}O_{1.8}$	$C_{18.9}H_{33.7}O_{2.7}$	$C_{25.1}H_{45.8}O_{2.5}$

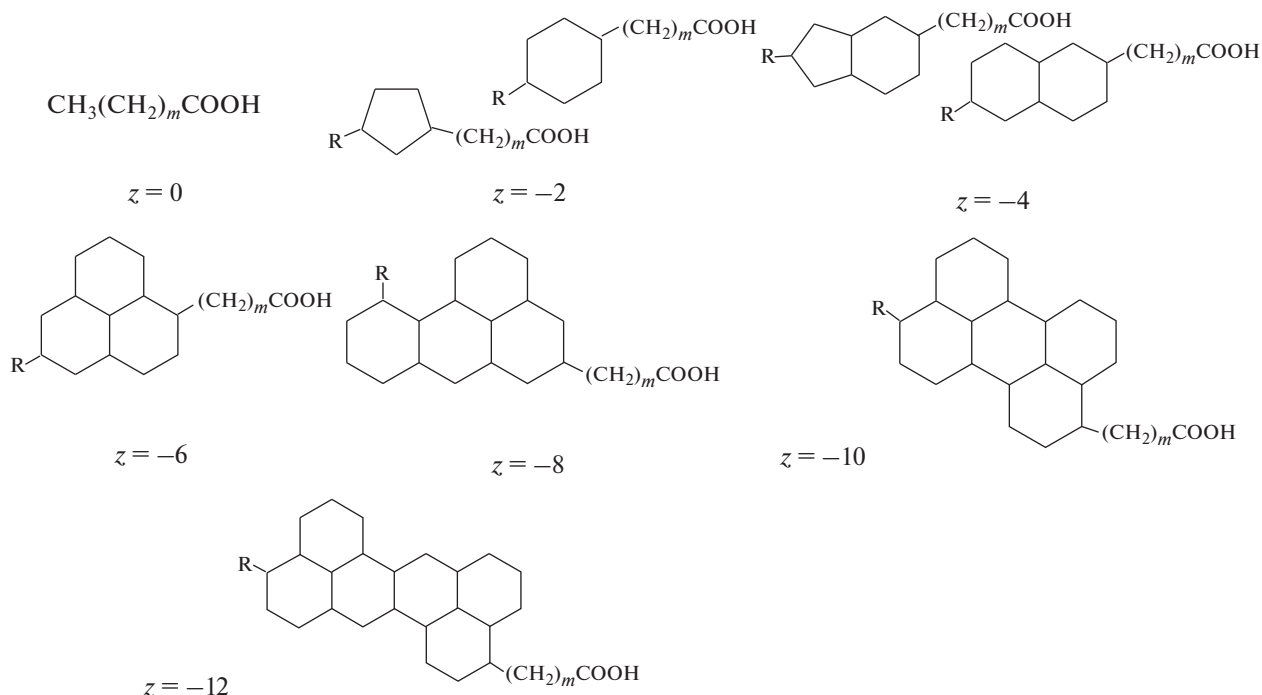
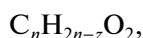


Рис. 1. Примеры возможных структур нафтеновых кислот в зависимости от z , характеризующего водородную недостаточность в результате образования кольца (степень циклизации) [23].

Исходя из усредненных формул молекул кислот во фракции 240–350°C, можно сделать заключение, что данные фракции кислот как в нефти Нафталанского, так и Анастасиевско-Троицкого месторождения наряду с кислотами содержат нейтральные углеводороды (содержание атомов кислорода 0.95 или 1.4 меньше, необходимого количества атомов для монокарбоновой кислоты), причем во фракции кислот Анастасиевско-Троицкого месторождения, только каждая вторая молекула является кислотой. Это объясняет низкое кислотное число для данной фракции. Если пересчитать усредненные формулы, сохраняя соотношение $\text{C} : \text{H} : \text{O}$, приняв количество атомов кислорода в средней молекуле равное 2, то получаем для фракции 240–350°C Анастасиевско-Троицкого месторождения формулу $\text{C}_{35.0}\text{H}_{68.3}\text{O}_2$, Нафталанского месторождения – $\text{C}_{14.3}\text{H}_{26.7}\text{O}_2$. Соотношение атомов $\text{C} : \text{H} : \text{O}$ для пересчитанных средних молекул в данных фракциях соответствует общей формуле



где $z = -2$. Из чего можно сделать вывод, что согласно [23] (рис. 1) во фракции кислот 240–350°C обеих нефтей входят монокарбоновые моноциклические циклоалифатические кислоты с общим числом атомов углерода, в среднем, 17 (для Анастасиевско-Троицкого месторождения) и 13 (для Нафталанского месторождения), следовательно, боковые алкильные цепи включают 11–12 и 7–8

атомов углерода, соответственно. Учитывая, что нафтеновые кислоты образовались в результате окисления природных соединений, прежде всего терпенов, широко распространенных в природе, можно предположить, что в молекуле кислот присутствуют одна или две короткие алкильные группы ($\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7$), тогда значение m , указывающее на число метиленовых групп, отделяющих карбоксильную группу от нафтенового кольца, будет в пределах 8–9 и 4–5, соответственно, для каждой из рассматриваемых нефтей [24]. Средняя молекулярная масса немного выше для кислот Анастасиевско-Троицкого месторождения.

Подобный пересчет состава средней молекулы во фракциях кислот 350–390°C обеих нефтей позволил определить значение z для данных фракций равное -4 , что соответствует бициклическим монокарбоновым нафтеновым кислотам. Для фракции кислот >390°C Нафталанского месторождения пересчет средних формул привел так же к значению $z = -4$, как и в предыдущей фракции, что указывает на бициклические структуры с более длинными алкильными заместителями. В то же время некоторое превышение содержания атомов кислорода в средней молекуле (больше двух) по сравнению с формулой монокарбоновой кислоты, может указывать и на присутствие оксикислот.

Из общей логики рассуждений выбивается средняя формула кислот во фракции >390°C Ана-

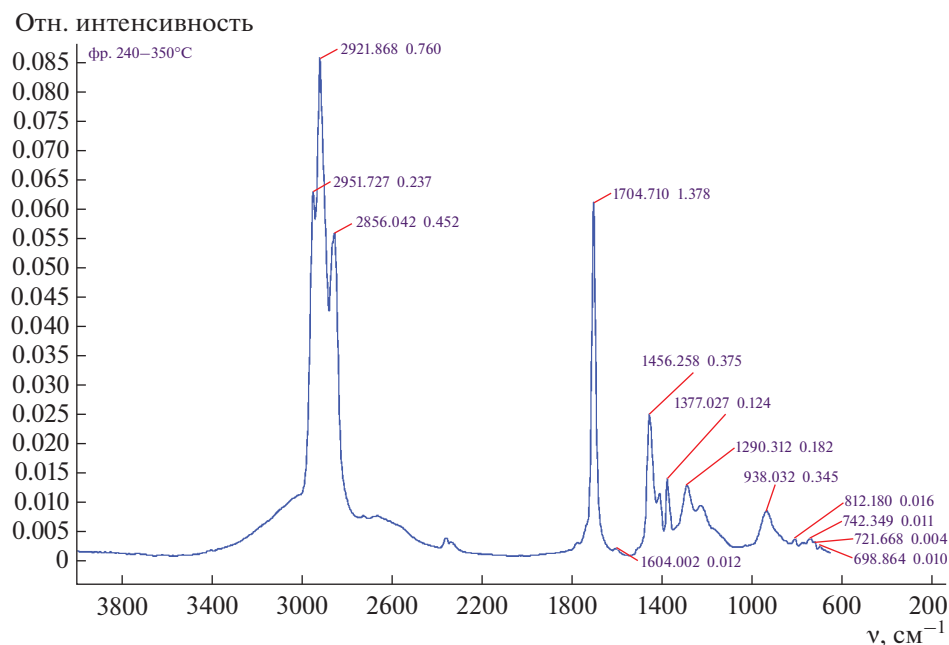


Рис. 2. ИК-спектр фракции 240–350°C нафтеновых кислот нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения.

стасиевско-Троицкого месторождения, для которой $z = -22$, что указывает на высокую ненасыщенность молекулы и скорее соответствует конденсированным ароматическим структурам (например, $z = -22$ соответствует тетрациклической конденсированной ароматической структуре $C_{16}H_{10}$). Еще одной отличительной особенностью строения кислот в данной фракции является повышенное по сравнению с монокарбоновыми кислотами, содержание атомов кислорода в молекуле, что в свою очередь может быть связано с присутствием фенольных фрагментов либо наличием оксикислот.

Фракции нафтеновых кислот, выделенные из исследуемых нефтей, были проанализированы с помощью ИК- и ЯМР 1H -спектроскопии. Известно, что ИК-спектроскопия является методом качественного анализа, тем не менее, в литературе предложен метод для полуколичественных оценок с использованием нормированных оптических плотностей [25, 26], при котором рассчитывается отношение оптических плотностей различных полос поглощения к относительной оптической плотности полосы поглощения при 1460 см^{-1} , соответствующей связи C–H в алифатических структурах: $\Delta = D_{\nu}/D_{1460}$.

На рис. 2 и 3 представлены ИК-спектры, в табл. 5 – оптические плотности и нормированные оптические плотности полос поглощения для фракции кислот 240–350°C нефтей Анастасиевско-Троицкого и Нафталанского месторождений, представляющих наибольший интерес с практической точки зрения.

Результаты расчета нормированных оптических плотностей фракций 240–350°C нафтеновых кислот, полученных из нефтей Анастасиевско-Троицкого и Нафталанского месторождений согласуются с полученными ранее данными: доля карбоксильных групп в составе смеси кислот Анастасиевско-Троицкого месторождения зна-

Таблица 5. Значения оптических (D_x) и нормированных оптических плотностей (Δ) полос поглощения для фракции 240–350°C нафтеновых кислот, выделенных из нефти Анастасиевско-Троицкого (1) и Нафталанского (2) месторождений

1			2		
$\nu, \text{см}^{-1}$	D_x	Δ	$\nu, \text{см}^{-1}$	D_x	Δ
698	0.01	0.027	680	0.034	0.107
745	0.011	0.029	723	–	–
938	0.345	0.920	936	1.339	4.224
1228	0.059	0.157	1226	0.092	0.290
1290	0.182	0.485	1289	0.574	1.811
1377	0.124	0.331	1377	0.084	0.265
1412	–	–	1412	0.241	0.760
1456	0.375	1.000	1454	0.317	1.000
1604	0.012	0.032	1600	–	–
1704	1.378	3.675	1702	5.089	16.054
2856	0.452	1.205	2867	0.53	1.672
2921	0.76	2.027	2923	0.657	2.073
2951	0.237	0.632	2950	0.281	0.886

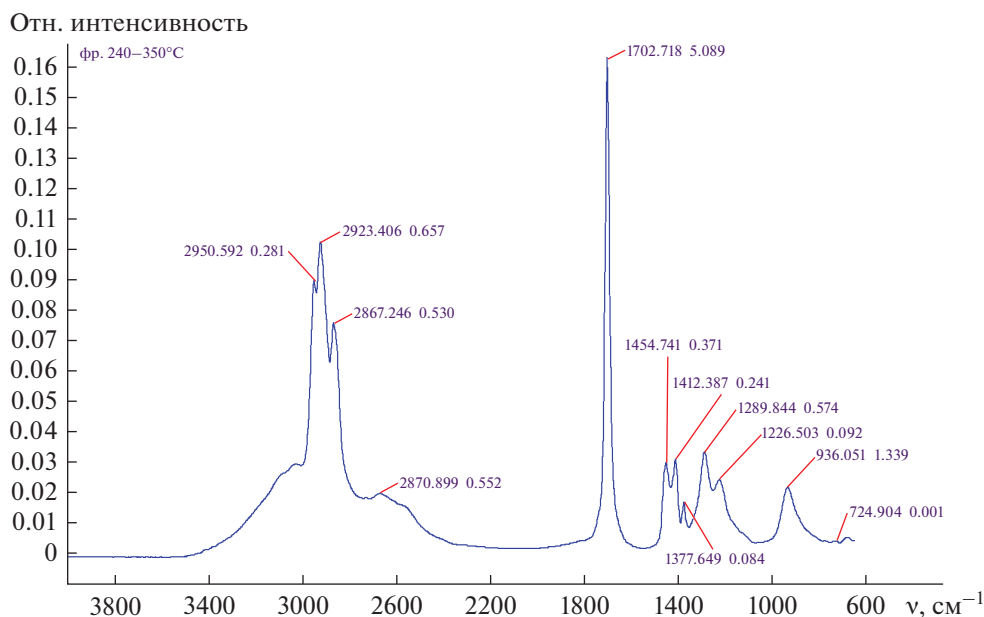


Рис. 3. ИК-спектр фракции 240–350°C нафтеновых кислот нефти Нафталанского месторождения.

чительно меньше, что видно из того, что нормированная оптическая плотность полосы поглощения 1700 см^{-1} для данного объекта более чем в 4 раза меньше по сравнению с нормированной оптической плотностью данной полосы поглощения для кислот нефти Нафталанского месторождения. Относительное содержание нафтеновых структур (Δ_{940}) в составе смеси кислот Анастасиевско-Троицкого месторождения так же ниже, чем в кислотах, полученных из нефти Нафталанского месторождения, вероятно за счет наличия ароматических структур (Δ_{1600}) (в составе кислот из нефти Нафталанского месторождения они отсутствуют) и коротких разветвленных алифатических фрагментов (Δ_{1380}).

Выполненными ранее исследованиями установлено, что производные циклопентана характеризуются полосой поглощения при 977 см^{-1} , а производные циклогексана – при волновых числах $952\text{--}1005\text{ см}^{-1}$ и $1000\text{--}1055\text{ см}^{-1}$ [27]. Отсутствие полос поглощения в области 1030 см^{-1} указывает на отсутствие шестичленных нафтеновых структур, что дает возможность утверждать, что НК во фракции 240–350°C, в основном, содержат пятичленные нафтеновые кольца. Для характеристики боковых цепей можно применить показатель “степень разветвленности”, который вычисляется по отношению оптических плотностей полос поглощения 720 и 1380 см^{-1} ($C_p = D_{720}/D_{1380}$). Степень разветвленности алкильных цепей в молекулах кислот Анастасиевско-Троицкого месторождения составила 0.032 , в молекулах кислот Нафталанского месторождения – 0.012 .

Полученные методом ИКС данные были подтверждены результатами ЯМР ^1H -спектроскопии: на спектрах фракций 240–350°C нафтеновых кислот хорошо проявляются сигналы групп протонов карбоксильных групп в области 12.0–12.5 м.д., при этом, во фракции кислот нефти Нафталанского месторождения доля таких фрагментов практически в два раза больше, чем во фракции кислот нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения. Сравнение сигналов в области 6.4–8.3 м.д. указывает на преобладание ароматических структур во фракции кислот нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения по сравнению с такой же фракцией кислот нефти Нафталанского месторождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительный анализ нафтеновых кислот, выделенных из двух нефтей нафтенового основания Анастасиевско-Троицкого и Нафталанского месторождений, показал, что они достаточно близки по фракционному составу, однако, заметно отличаются по качественному составу.

Молекулярная формула для средней молекулы нафтеновых кислот нефти Нафталанского месторождения близка к общей формуле $C_nH_{2n-z}O_2$, где $z = -2, -4$, что соответствует монокарбоновым кислотам, содержащим моноциклические и бициклические конденсированные циклоалкановые структуры. Для кислот нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения эти закономерности не соблюдаются для фракции $>390^\circ\text{C}$ и указыва-

ют на присутствие полициклических конденсированных ароматических структур.

Показано, что во фракции кислот 240–350°C, представляющей интерес с практической точки зрения, в обоих исследуемых нефтях присутствуют моноциклические монокарбоновые нафтеновые кислоты, содержащие преимущественно пятичленные нафтеновые кольца. Боковые алкильные цепи небольшой длины, более высокая степень разветвленности для алкильных цепей в кислотах Анастасиевско-Троицкого месторождения указывают на большее число метильных групп в средней молекуле. Число метиленовых групп, отделяющих карбоксильную группу от нафтенового кольца, может быть около 8–9 в кислотах Анастасиевско-Троицкого месторождения и до 4–5 в кислотах Нафталанского месторождения.

Установлено, что содержание НК во фракции кислот 240–350°C, полученной при разгонке кислот, выделенных из нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения, ниже, чем в аналогичной фракции Нафталанского месторождения. Молекулярная формула средней молекулы для данной фракции, подтверждает наличие насыщенных УВ состава C_nH_{2n} , что соответствует нафтеновым структурам и только каждая вторая молекула имеет карбоксильную группу. Инструментальными методами ИКС и ЯМР 1H выявлено наличие дополнительно ароматических структур в составе данной фракции.

В совокупности надо отметить, что представляющая практический интерес фракция кислот 240–350°C, полученная из нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения, по качеству несколько уступает аналогичной фракции, получаемой из нефти Нафталанского месторождения, поскольку содержит меньшее количество нафтеновых кислот и значительную долю неомыляемых компонентов, состоящих из углеводов, включающих циклоалкановые и ароматические структуры.

Учитывая практическую значимость НК для получения различных продуктов нефтехимии, следует признать целесообразным, наряду с поисками сырьевых источников, развивать синтетические методы получения нафтеновых кислот.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная статья подготовлена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания проект № 4.5438.2017/БЧ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Стоколос Ольга Анатольевна, к.т.н., доцент, ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-2284-6843>

Иванова Людмила Вячеславовна, д.х.н., профессор, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-3288-095X>

Сорокина Алена Сергеевна, аспирант, ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-4042-1208>

Кошелев Владимир Николаевич, д.х.н., профессор, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-3064-5198>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brient J.A., Wessner P.J., Doyle M.N. // In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, 1995. P. 1017.
2. Clemente J.S., Yen T.-W., Fedorak P.M. // J. of Environmental Engineering and Science. 2003. V. 2. № 3. P. 177.
3. Grewer D.M., Young R.F., Whittal R.M., Fedorak P.M. // Science of Total Environment. 2010. P. 14.
4. Kovalchik K.A., MacLennan M.S., Peru K.M., Headley J.V., Chen D.Y. // Frontiers of Chemical Science and Engineering. 2017. P. 497.
5. Brunswick P., Hewitt L.M., Frank R.A., Aggelen G., Kim M., Shang D. // Anal. Methods. 2016. P. 6764.
6. Clemente J.S., Yen T.-W., Fedorak P.M. // Chemosphere. V. 60. № 5. 2005. P. 585.
7. Brown L.D., Ulrich A.C. // Chemosphere. 2015. P. 276.
8. Rowland S.J., West C.E., Scarlett A.G., Jones D., Boberek M., Pan L., Ng M., Kwong L., Tonkin A. // Environ. Chem. Lett. 2011. № 9. P. 525.
9. Smith B.E. // A Thesis Submitted to the University of Plymouth in Partial Fulfilment for the Degree of Doctor of Philosophy. 2006.
10. Эрдниева О.Г., Сангаджиев М.М., Басанова С.С. // Геология, география и глобальная энергия. 2014. № 2 (53). С. 48.
11. Кияшко А.В., Белоус И.А., Котлова А.А., Едигарьев П.С., Очередко Ю.А. // Естественные науки. 2017. № 4 (61). С. 186.
12. Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Сокова Н.А., Буров Е.А., Примерова О.В. // Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. 2013. № 1 (270). С. 68.
13. Саидов А.Ф., Султанов Ю.М. // В сборнике: Неделя науки-2016. Материалы XXXVII итоговой научно-технической конференции ДГТУ. Под ред. Исмаилова Т.А. 2016. С. 167.
14. Стоколос О.А., Сорокина А.С., Хлопенко Ю.А., Иванова Л.В. // Материалы IV Международной научно-практической конференции (XII Всероссийской научно-практической конференции) “Нефтепромысловая химия”. 2017. С. 79.
15. Мамедьярова И.Ф., Селимханова Д.Г., Бахышова Д.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 2. С. 27.

16. *Адигезалова В.А., Гашимова У.Ф.* // История и педагогика естествознания. 2016. № 3. С. 39.
17. *Григулецкий В.Г.* // Международный сельскохозяйственный журнал. 2018. № 5 (365). С. 35.
18. *Григулецкий В.Г.* // Международный сельскохозяйственный журнал. 2018. № 6 (366). С. 63.
19. *Кулиев А.М., Кулиев Р.Ш., Антонова К.И.* Нафтеновые кислоты. М.: Химия, 1965. 120 с.
20. *Зайнулов М.Р.* // Дис. ... на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. КГТУ, Казань. 2002. 152 с.
21. *Алиева Л.И., Эфендиева Л.М.О., Нуриев Л.Г.О., Алиев Б.М.О., Назаров И.Г.О.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 28. № 2. С. 115.
22. *Аббасов В.М., Алиева Л.И., Эфендиева Л.М., Нуриев Л.Г., Аббасов М.М.* // Катализ в промышленности. 2014. № 6. С. 28.
23. *Frank R.A., Kavanagh R., Burnison B.K., Arsenault G., Headley J.V., Peru K.M., Van Der Kraak G., Solomon K.R.* // Chemosphere. 2008. V. 72. P. 1309.
24. *Рябов В.Д.* Химия нефти и газа. М.: Форум: Инфра-М, 2018. 335 с.
25. *Иванова Г.В.* Инструментальные методы исследования нефти: научное издание. Новосибирск: Наука, 1987. 133 с.
26. *Глебовская Е.А.* Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л.: Недра, 1971. 140 с.
27. *Marrison L.W.* // J. of Chem. Society. 1951. P. 1614.