

УДК 665.6.03

## ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ КАЗАХСТАНА

© 2016 г. Е. К. Онгарбаев\*, А. К. Головко\*\*, Е. Б. Кривцов\*\*, Е. И. Иманбаев\*, Е. Тилеуберди\*,  
Б. Тулеутаев\*\*\*, З. А. Мансуров\*\*\*

\*Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы

\*\*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН, Томск

E-mail: [golovko@ipc.tsc.ru](mailto:golovko@ipc.tsc.ru)

\*\*\*Институт проблем горения, Алматы

E-mail: [ErDOS.Ongarbaev@kaznu.kz](mailto:ErDOS.Ongarbaev@kaznu.kz)

Поступила в редакцию 18.05.2015 г.

Проведена термообработка природных битумов Казахстана в присутствии катализатора микросфер энергетических зол, ди-третбутилпероксида. Установлены изменения вещественного и фракционного составов продуктов крекинга в зависимости от условий процесса. Выявлены характерные различия состава жидких продуктов крекинга в присутствии катализатора и добавки от продуктов крекинга исходного битума.

DOI: 10.7868/S0023117716020067

Основные тенденции развития современных нефтеперерабатывающих производств обусловлены необходимостью увеличения глубины переработки нефти и ужесточением экологических требований к нефтеперерабатывающим процессам и продуктам [1]. Мировая нефтепереработка в настоящее время характеризуется сокращением запасов легких нефтей, увеличением доли добычи и переработки тяжелых нефтяных остатков и нефтебитуминозных пород. Вследствие сокращения объемов добычи и увеличения себестоимости легких нефтей вопрос получения сырья для производства нефтепродуктов с каждым днем становится более актуальным [2].

Одним из развивающихся направлений в нефтепереработке является переработка нефтебитуминозных пород, которые следует рассматривать как источник природных битумов – перспективного углеводородного сырья. Одна из важнейших проблем, связанных с переработкой природных битумов – это высокое содержание в них высокомолекулярных соединений: смол и асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье. Количество смол и асфальтенов определяет свойства как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы, а также агрегативную устойчивость природных битумов в условиях термоллиза [3]. Данные соединения имеют высокую молекулярную массу, склонны к конденсации и образованию кокса при переработке, дезактивируют катализаторы. Создание способов глубокой де-

струкции смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелых нефтей и природных битумов позволит решить основную проблему переработки тяжелоуглеводородного сырья и сократить дефицит углеводородного топлива в будущем.

Термические процессы деструкции тяжелого углеводородного сырья позволяют увеличить выход легкокипящих жидких продуктов с образованием побочных продуктов – кокса и газа. Особый интерес представляют процессы крекинга в присутствии различных катализаторов. Перспективный способ получения синтетической нефти – термокаталитическое превращение тяжелого углеводородного сырья с добавками оксидов железа. Высокую эффективность в процессах крекинга показали микросферы, которые могут инициировать глубокую деструкцию высокомолекулярных компонентов [4, 5]. По патентным данным известно, что катализаторы на основе оксидов железа, как синтетические, так и техногенного или рудного происхождения, проявляют активность в процессах паро- и гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья [6].

Цель работы – проведение термокаталитического крекинга природных битумов Казахстана в различных условиях и установление группового и фракционного состава продуктов крекинга.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты образцы нефтебитуминозных пород месторожде-

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики исходных битумов

Показатель	Битум	
	Беке	Мунайлы-Мола
Содержание в породе, мас. %	12.1	16.0
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1112.2	992.1
Коксуемость, мас. %	30.1	35.0
Элементный состав, мас. %:		
С	84.79	84.69
Н	11.68	11.39
О	1.45	2.12
S	1.50	1.42
N	0.58	0.38
Н/С	0.14	0.13
Температура застывания, °С	18.0	16.0
Н.к., °С	116.8	96.5
Компонентный состав, мас. %:		
масла (углеводороды)	49.17	47.58
смолы силикагелевые	44.89	46.37
асфальтены	5.94	6.05
Фракционный состав, мас. %:		
н.к. – 200 °С	5.1	2.2
200 – 360 °С	20.2	15.6
> 360 °С	74.7	82.2

ний Мунайлы-Мола и Беке (Казахстан). Экстракция природного битума проводилась в аппарате Сокслета, растворитель – хлороформ. Количество экстрагированного природного битума из нефтебитуминозной породы месторождения Беке составляет 12%, а месторождения Мунайлы-Мола – 16 мас. % (табл. 1). Остаточное содержание органической части в породе месторождения Беке – 0.05 %, месторождения Мунайлы-Мола – 0.08 мас. %. Органические части нефтебитуминозных пород по плотности относятся к тяжелым нефтям. Содержания серы в органической части обеих пород почти одинаковые: 1.5 и 1.42 мас. %. Оба природных битума характеризуются низким содержанием фракций, выкипающих до 200 и

350°С. В органической части содержится много твердых парафинов и смол (> 40%).

Схема проведения эксперимента по крекингу битума и анализу полученных продуктов приведена на рисунке.

Крекинг битума проводился в реакторах-автоклавах объемом 12 см<sup>3</sup>, навеска битума составляла 7 г. Согласно результатам проведенных ранее исследований [7, 8], была выбрана температура термообработки битумов – 450°С в течение 60 мин (при продолжительности крекинга менее 60 мин не достигается необходимая глубина превращения высокомолекулярных компонентов, а греть битумы дольше не позволяют чрезвычайно высокие показатели коксуемости). При проведении



Схема эксперимента.

**Таблица 2.** Химический состав магнитных микросфер

Фракция, мм	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Химический состав, мас. %								
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
0.4	1.87	4.00	1.90	85.20	8.69	1.00	0.25	0.07	0.18	0.25

**Таблица 3.** Состав образцов прокаленных магнитных микросфер и содержание кристаллических фаз

Фракция, мм	Содержание фаз, мас. %				
	шпинель	гематит	кварц	CaSO <sub>4</sub>	стеклофаза
0.4	13.05	62.98	1.65	3.87	18.45

эксперимента фиксировалась масса реактора без образца и масса реактора с образцом, подготовленного к эксперименту. После проведения термической обработки тяжелой нефти, выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после удаления из реактора газовых продуктов. Отобранные газообразные продукты анализировали на газовом хроматографе. После отбора жидких продуктов реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разница между массой реактора до эксперимента и после определялась как кокс.

В качестве инициатора крекинга битумов использовались узкие фракции магнитных микросфер, выделенных из золы-уноса от сжигания углей на ТЭЦ комплексом процессов сепарации, гидродинамической и гранулометрической классификации [9]. Образцы магнитных микросфер выделялись в лабораторных условиях из магнитных концентратов, которые были получены при сухой магнитной сепарации летучих зол от пылевидного сжигания бурого угля Березовского разреза Канско-Ачинского бассейна на Березовской ГРЭС-1 [10]. Химический состав исследованных фракций магнитных микросфер приведен в табл. 2. Так как каталитические свойства микросфер определяются оксидными формами железа [9], а исходя из литературных данных [11], при температурной обработке соединения железа переходят из каталитически неактивной фазы магнетита в активную – гематит, поэтому для дальнейших экспериментов микросферы предварительно прокаливали на воздухе при 800°C в течение 2 ч. Состав и содержание кристаллических фаз в прокаленных образцах приведены в табл. 3. Дифрактограммы образцов снимались на порошковом рентгеновском дифрактометре “X’Pert Pro MRD PANalytical” с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения. Экспериментально установлено [5, 12, 13], что оптимальное количество микросфер для увеличения глубины деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелого углеводородного сырья 10 мас. %.

Ввиду малого количества получаемого жидкого продукта в экспериментах по термической деструкции битумов проведение анализа фракционного состава жидких продуктов по стандартной методике (ГОСТ 2177-99 метод Б или ГОСТ 11011-85) было невозможно, поэтому содержание светлых фракций в данных продуктах оценивали по данным термогравиметрического анализа. Термогравиметрический анализ проводили в воздушной среде на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия), позволяющем фиксировать потерю массы образца аналитической пробы с повышением температуры до 350°C со скоростью нагрева 10 град/мин.

Газообразные углеводороды, образующиеся при крекинге битумов, анализировали газохроматографическим методом на хроматографе “Хроматрон”. Метод основан на сочетании газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии с использованием детектора по теплопроводности [14]. Углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub> разделяли методом газожидкостной хроматографии, а неуглеводородные компоненты (водород, азот, кислород) – методом газоадсорбционной хроматографии. Анализ проводился в изотермическом режиме параллельно на двух колонках.

Групповой состав исходного битума и жидких продуктов крекинга устанавливали по традиционной схеме: вначале определяли содержание асфальтенов в образце “холодным” методом Гольде. Концентрацию смол в полученных маслах определяли адсорбционным способом, нанося анализируемый продукт на активированный силикагель АСК, помещая смесь в экстрактор Сокслета и последовательно вымывая углеводородные компоненты (масла) *n*-гексаном и смолы – этанол-бензольной смесью в соотношении 1 : 1 (методика СТП СЖШИ 1217-2005, ИХН СО РАН).

В результате термокрекинга природных битумов образуются жидкие продукты и кокс, появляются небольшие количества газа (табл. 4). Выход жидких продуктов крекинга битума месторождения Мунайлы-Мола оказался больше, чем при

Таблица 4. Материальный баланс и вещественный состав продуктов крекинга природных битумов

Процесс	S <sub>общ</sub> в маслах, мас. %	Выход, мас. %			Состав жидких продуктов, мас. %		
		газ	жидкие	кокс	масла	смолы	асфальтены
Природный битум месторождения Беке							
Исходный битум	0.30	0.00	100.00	0.00	49.17	44.89	5.94
Крекинг	0.43	1.40	67.70	30.90	41.49	19.14	7.07
Крекинг с микросферами	0.34	1.30	63.00	35.70	37.83	20.31	4.86
Крекинг с радикалообразующей добавкой	0.35	1.10	70.30	28.60	44.48	17.44	8.38
Природный битум месторождения Мунайлы-Мола							
Исходный битум	0.7	0.00	100.00	0.00	47.58	46.37	6.05
Крекинг	0.57	0.20	73.60	26.20	61.54	9.85	2.21
Крекинг с микросферами	0.64	0.50	64.80	34.70	50.24	9.32	5.24
Крекинг с радикалообразующей добавкой	0.65	1.50	87.60	10.90	67.51	13.34	6.75
Продукт крекинга озонированного битума	0.78	0.10	97.65	2.25	61.49	25.84	10.32

переработке битума месторождения Беке на 6%, а кокса — меньше на 4.7 мас. %. Термическая обработка приводит к увеличению содержания масел, а сумма высокомолекулярных компонентов битума снижается. Видимо, это обусловливается увеличением образования кокса, а также разрушением смолистых компонентов с образованием более легких продуктов. При этом содержание масел в составе жидких продуктов крекинга битума Мунайлы-Мола больше на 22%, чем битума месторождения Беке, а содержание смол и асфальтенов меньше на 15% и 7 мас. % соответственно. Полученные данные показывают, что высокомолекулярные компоненты битума месторождения Мунайлы-Мола легче подвергаются крекингу, чем битума месторождения Беке.

Присутствие микросфер оказывает отрицательное влияние на количество жидких продуктов крекинга битумов, выход кокса увеличился на 6–8 мас. % (табл. 4). Содержание масел уменьшается на 4 и 9 мас. % соответственно для битумов месторождений Беке и Мунайлы-Мола, в то время как общее содержание смолисто-асфальтеновых компонентов практически не изменяется (по сравнению с составом продуктов термокрекинга). По-видимому, микросферы интенсифицируют реакции конденсации и уплотнения продуктов крекинга битумов, которые протекают на их поверхности, что подтверждается наибольшим коксообразованием в этих экспериментах.

Один из методов, позволяющих достичь более глубокой трансформации смолисто-асфальтеновых компонентов битумов в целевые продукты и, как следствие, увеличить выход дистиллятных фракций в процессе крекинга — добавка радикалообразующих компонентов, которые являются

инициаторами радикально-цепных процессов низкотемпературного крекинга. В качестве радикалообразующей добавки использовали ди-третбутилпероксид. На основании полученных ранее данных [15] количество ди-третбутилпероксида составляло 3 мас. %. Установлено, что этот органический пероксид инициирует реакции разрушения высокомолекулярных соединений природных битумов и обеспечивает выход легких продуктов крекинга.

Добавка пероксида благоприятно повлияла на процесс термодеструкции: выход жидких продуктов крекинга битума Мунайлы-Мола увеличился на 14% по сравнению с термокрекингом, количество кокса уменьшилось на 15 мас. %. В составе жидких продуктов крекинга битума месторождения Беке содержание масляных компонентов увеличилось на 2%, количество смол уменьшилось на 3.4%. Однако при переработке битума месторождения Мунайлы-Мола, несмотря на значительный рост выхода жидких продуктов крекинга и содержания масел в них, наблюдается увеличение содержания смолисто-асфальтеновых веществ. Вероятно, при крекинге с радикалообразующей добавкой процессы коксообразования значительно замедляются, что приводит к накоплению в составе продуктов смол и асфальтенов.

Еще один способ интенсификации реакций деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов — предварительное озонирование битума. Обработка озонно-кислородной смесью проводилась на лабораторной установке, оснащенной реактором барботажного типа, объемная скорость подачи газовой смеси 31.15 дм<sup>3</sup>/ч. Масса сырья, загружавшегося в реактор, составляла 20 г. Контроль за количеством поглощенного озона осуществлялся

**Таблица 5.** Фракционный состав природных битумов и жидких продуктов крекинга

Образец	$T_{н.к.}, ^\circ\text{C}$	Содержание фракций, мас. %		
		н.к.-200 $^\circ\text{C}$	200-360 $^\circ\text{C}$	>360 $^\circ\text{C}$
Природный битум месторождения Беке				
Исходный битум	116.8	5.1	20.2	74.7
Продукт крекинга	77.9	1.6	12.8	53.3
Продукт крекинга с микросферами	73.0	10.1	16.9	36.0
Продукт крекинга с радикалообразующей добавкой	77.4	3.4	10.3	56.6
Природный битум месторождения Мунайлы-Мола				
Исходный битум	96.5	2.2	15.6	82.2
Продукт крекинга	92.0	6.8	25.2	41.6
Продукт крекинга с микросферами	75.0	4.6	15.1	45.1
Продукт крекинга с радикалообразующей добавкой	82.7	5.7	18.7	63.2
Продукт крекинга озонированного битума	90.1	6.7	24.7	66.2

на приборе “Циклон 5.11”. Метод заключается в избирательном поглощении озоном УФ-излучения с длиной волны 254 нм. Расход озона при обработке битума месторождения Мунайлы-Мола озono-кислородной смесью составил 10.9 г озона/кг битума [8]. Состав продуктов крекинга озонированного битума существенно отличается от результатов других экспериментов. Наблюдается увеличение количества масел в жидких продуктах крекинга (на 14% больше, чем в исходном битуме), содержание смол уменьшается на 20%, асфальтенов – увеличивается на 4 %, суммарное количество газа и кокса не превышает 2.5 мас. %.

После проведения термической и термokatалитической переработки природного битума нефтебитуминозных пород Мунайлы-Мола и Беке, был исследован фракционный состав полученных продуктов. Данные фракционного состава жидких продуктов крекинга позволяют судить о глубине переработки битумов.

Анализ фракционного состава продуктов крекинга битумов (табл. 5) показал, что во всех экспериментах происходит снижение температуры начала кипения по сравнению с исходным битумом. При крекинге битума месторождения Беке увеличение содержания фракций н.к.-360 $^\circ\text{C}$  отмечено при использовании микросфер (количество фракций н.к.-200 $^\circ\text{C}$  увеличилось на 11%, фракций, выкипающих в интервале 200–360 $^\circ\text{C}$ , – на 6.6 мас. %). Крекинг битума месторождения Мунайлы-Мола во всех случаях приводит к увеличению содержания фракций н.к.-200 $^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об увеличении доли деструктивных процессов в реакционной среде. Максимальный приток содержания дистиллятных фракций установлен в продуктах термкрекинга битума и продуктах озонирования битума: содержание фракции н.к.-200 $^\circ\text{C}$  увеличилось на 4.5%, а фрак-

ции с температурой кипения 200–360 $^\circ\text{C}$  – на 10 мас. %. Присутствие катализатора или добавка ди-третбутилпероксида приводят к увеличению содержания фракций н.к. – 360 $^\circ\text{C}$  в меньшей степени.

Газообразные углеводороды, образующиеся при термолитизе битумов, анализировали газохроматографическим методом на хроматографе “Хроматрон”. К основным газовым продуктам крекинга относится метан, его содержание составляет более 30% при крекинге битума месторождения Беке и более 20 мас. % при крекинге битума месторождения Мунайлы-Мола (табл. 6). Также в составе газовых продуктов крекинга в значительных количествах содержатся этан, пропан и водород. Наличие повышенных количеств изобутана в составе газовых продуктов крекинга битумов с радикалообразующей добавкой, обусловлено термической деструкцией самой добавки.

Молекулярные массы смол и асфальтенов природных битумов и продуктов их крекинга (табл. 7) измеряли методом криоскопии в нафталине на созданном в ИХН СО РАН приборе “Крион”. Значения молекулярных масс смол и асфальтенов исходных битумов типичны для подобных объектов. Установлено, что термкрекинг битума месторождения Беке приводит к уменьшению молекулярных масс ВМС на 30% по сравнению с исходными значениями. Введение добавок приводит к незначительному укрупнению молекул смол в процессе крекинга, молекулярная масса асфальтенов в этих условиях, напротив, продолжает снижаться (в 2 раза по сравнению с исходными асфальтенами). Молекулярная масса асфальтенов в продуктах термкрекинга битума месторождения Мунайлы-Мола почти в 3 раза меньше, чем в исходном битуме, а смол – снижа-

**Таблица 6.** Состав газовых продуктов крекинга природных битумов (мас. %)

Состав газа	ПБ месторождения Беке			ПБ месторождения Мунайлы-Мола		
	процесс					
	крекинг	крекинг с микросферами	крекинг с радикалообразующей добавкой	крекинг	крекинг с микросферами	крекинг с радикалообразующей добавкой
H <sub>2</sub>	3.69	4.08	3.11	5.45	5.16	5.88
CH <sub>4</sub>	41.28	49.29	40.78	29.34	30.93	31.50
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	13.82	15.97	9.99	20.45	16.54	13.13
CO <sub>2</sub>	32.40	19.54	20.91	29.82	35.43	27.50
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.03	8.71	6.47	10.68	8.87	9.75
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.03	0.10	0.10	0	0	0
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.04	1.33	17.88	2.47	1.75	11.37
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.04	0.05	0.04	0.10	0.06	0.06
Σ <i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.41	0.49	0.49	1.15	0.86	0.46
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.26	0.44	0.22	0.55	0.40	0.34

**Таблица 7.** Молекулярная масса (а.е.м.) смол и асфальтенов исходных битумов и продуктов их крекинга

Образец	ПБ месторождения Беке		ПБ месторождения Мунайлы-Мола	
	асфальтены	смолы	асфальтены	смолы
Исходный битум	2044	751	1803	566
Продукт крекинга	1304	499	677	437
Продукт крекинга с микросферами	1003	550	1045	586
Продукт крекинга с радикалообразующей добавкой	1042	564	869	552

ется на 130 а.е.м. Инициированный крекинг битума приводит к увеличению молекулярной массы ВМС битума (по сравнению с термокрекингом). При крекинге в присутствии микросфер молекулярные массы смол и асфальтенов несколько выше, чем при использовании радикалообразующих добавок.

#### Заключение

Установлено, что термообработка битума месторождения Беке приводит к ухудшению фракционного и вещественного состава жидких продуктов крекинга, а качество продуктов крекинга битума Мунайлы-Мола наоборот улучшается (увеличивается количество масел, в 3 раза увеличивается количество бензиновых фракций и на 10 мас. % дизельных). В обоих случаях отмечены снижение содержания смол и значительное коксообразование.

Добавка микросфер в качестве инициатора процесса крекинга битумов привела к увеличению коксообразования, уменьшению количества масел и снижению температуры начала кипения

жидких продуктов (по сравнению с составом продуктов термокрекинга). Общее содержание дистиллятных фракций (н.к.-360°С) в составе продуктов крекинга битумов с добавкой микросфер практически не отличается от исходных значений с увеличением количества бензиновых фракций на 2–5 мас. %. Количество масел увеличивается на 3 и 6 мас. % соответственно.

Присутствие радикалообразующей добавки снижает коксообразование при крекинге битумов (месторождения Беке – на 2.3 %, Мунайлы-Мола – на 15.3 мас. %) по сравнению с продуктами термокрекинга. Содержание дистиллятных фракций в продуктах инициированного крекинга битума месторождения Беке минимально, вероятно дитретбутилпероксид в большей степени иницирует реакции конденсации компонентов битума. В составе жидких продуктов инициированного крекинга битума Мунайлы-Мола преобладают масла (более 67 мас. %). Количество фракций н.к.-360°С в продуктах инициированного крекинга битума Мунайлы-Мола больше, чем содержание в исходном битуме и продуктах крекинга с микросферами, но меньше, чем при термокре-

кинге битума. Следует отметить, что снижение коксообразования привело к увеличению на 20 мас. % содержания остаточных фракций (>360°C), являющихся сырьем для получения газойлей и масляных дистиллятов.

Предварительная обработка битума месторождения Мунайлы-Мола озоном (6 г/кг битума) с последующим крекингом приводит к существенному уменьшению коксообразования, получению значительных количеств жидких продуктов крекинга (более 97%) с меньшим содержанием смол (на 20.5 мас. %). Выход дистиллятных фракций не уступает таковому в продуктах термокрекинга битума, а содержание остаточных фракций превышает на 25 мас. %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jyeshtharaj V. Joshi, Aniruddha B. Pandit, Kamal L., Kataria et al.* // *Industr. Eng. & Chem. Res.* 2008. V. 47. № 23. P. 8960.
2. *Онгарбаев Е.К., Тилеуберди Е., Тулеутаев Б.К., Мансуров З.А.* // *Нефтепереработка и нефтехимия.* 2013. № 3. С. 12.
3. *Копытов М.А., Головки А.К.* // *Изв. Томского политехн. ун-та.* 2009. Т. 315. № 3. С. 83.
4. *Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицелуз А.Л., Парада С.Г.* // *Компоненты зол и шлаков ТЭС.* М.: Энергоатомиздат, 1995. С. 176.
5. *Копытов М.А., Головки А.К., Кирик Н.П., Анищиц А.Г.* // *Нефтехимия.* 2013. Т. 53. № 1. С. 16.
6. *Tadashi Murakami, Teruo Suzuka, Yukio Inoue, Shirou Aizawa.* Pat. 4421635 USA. Process for simultaneously cracking heavy hydrocarbons into light oils and producing hydrogen // *РЖХим.* 1984. 17П168П.
7. *Дмитриев Д.Е., Головки А.К.* // *Нефтехимия.* 2010. Т. 50. № 2. С. 118.
8. *Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головки А.К.* // *Изв. Томского политехн. ун-та.* 2013. Т. 323. № 3. С. 37.
9. *Анищиц А.Г., Низов В.А., Кондратенко Е.В. и др.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 1999. № 7. С. 105.
10. *Акимочкина Г.В., Шаронова О.М., Анищиц А.Г.* Магнитные микросферы летучих зол от сжигания двух типов углей // *Матер. Всерос. конф. с международным участием “Научные чтения, посвященные 75-летию со дня рождения члена-корр. АН СССР М.В. Мохосоева”.* Улан-Удэ, 25–29 июня 2007 г. С. 143.
11. *Поповский В.В.* // *Кинетика и катализ.* 1972. Т. 13. № 5. С. 1190.
12. *Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головки А.К.* // *Фундаментальные исследования.* 2014. № 8–4. С. 854.
13. *Копытов М.А., Головки А.К., Кирик Н.П., Анищиц А.Г.* // *Нефтехимия.* 2013. Т. 53. № 1. С. 16.
14. ГОСТ 23781-87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. М.: Государственный комитет по стандартам. 1988. С. 46.
15. *Карпов Ю.О., Кривцов Е.Б., Головки А.К.* Кинетика термических превращений высокомолекулярных компонентов тяжелого углеводородного сырья // *Проблемы геологии и освоения недр. Тр. XVII Междунар. симп. имени акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения акад. В.А. Обручева и 130-летию акад. М.А. Усова – основателей Сибирской горно-геологической школы.* Томск: Нац. исслед. Томский политехн. ун-т. 2013. С. 53.