

## ВЛИЯНИЕ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ НА ТРАНСФОРМАЦИЮ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД НЕТРАДИЦИОННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ (ОБЗОР)

© 2023 г. З. Р. Насырова<sup>1,\*</sup>, Г. П. Каюкова<sup>1,2</sup>, И. П. Косачев<sup>2</sup>, А. В. Вахин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского Федерального Университета,  
Казань, Татарстан, 420008 Россия*

<sup>2</sup> *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,  
Казань, Татарстан, 420088 Россия*

*\*E-mail: nzt95@yandex.ru*

Поступила в редакцию 1 августа 2022 г.

После доработки 15 декабря 2022 г.

Принята к публикации 27 марта 2023 г.

Представлен анализ обобщения литературных данных современного состояния проблемы извлечения высокомолекулярных углеводородных компонентов битуминозных и сланцевых пород за счет процессов внутрислоевого преобразования в легкоизвлекаемые формы с использованием суб- и сверхкритической воды. Рассмотрен фазовый состав воды и ее свойства в критическом состоянии, химизм процессов превращения в субкритической (СБВ) и сверхкритической воде (СКВ) модельных полициклических и гетероатомных соединений, содержащих азот, серу, кислород и комплекс металл-порфиринов, а также асфальтенов, нефтеносных песков, тяжелых нефтей и органического вещества (ОВ) керогенсодержащих сланцевых пород. Проведена сравнительная оценка влияния доноров водорода, катализаторов гидрирования и окислительного крекинга для предотвращения коксообразования в процессах преобразования тяжелого углеводородного сырья в СКВ. Детализировано проявление каталитического эффекта минеральной матрицы пород в процессах генерации из них фракций нефти. Результаты исследования возможности использования СБВ и СКВ в качестве среды для преобразования высокомолекулярных компонентов высокоуглеродистых плотных пород нетрадиционных коллекторов, представленные в современной литературе, свидетельствуют о значительном потенциале гидротермальных и сверхкритических флюидных технологий.

**Ключевые слова:** битуминозные и сланцевые породы, органическое вещество, кероген, нефть, углеводороды, высокомолекулярные компоненты, субкритическая вода, сверхкритическая вода, каталитические процессы, преобразование, кокс, доноры водорода, катализаторы

**DOI:** 10.31857/S0028242123020016, **EDN:** HJQULX

### ВВЕДЕНИЕ

Освоение нетрадиционных углеводородных ресурсов с использованием новейших методов – одно из стратегических направлений увеличения запасов углеводородного сырья в России. Особое внимание в последние годы обращено на плотные высокоуглеродистые керогенсодержащие сланцевые и битуминозные породы, обогащенные органическим

веществом (ОВ), в связи с возможностью добычи из них сланцевой нефти. Для извлечения углеводородов (УВ) из плотных керогенсодержащих пород, важным и перспективным направлением представляется применение суб- и сверхкритических флюидов в принципиально новых технологиях. В ряде работ [1–16] представлен экспериментальный материал, доказывающий способность СКВ внедряться

в структуру керогена и разрывать его структурный скелет, что приводит не только к извлечению подвижных УВ, но и к образованию новых УВ, возникающих за счет деструкции высокомолекулярных компонентов. Интерес к гидротермальным и сверхкритическим флюидам обусловлен также поиском «зеленых» экологически безопасных химических технологических процессов. Использование воды вместо органических растворителей может значительно снизить антропогенное воздействие на окружающую среду.

Особенно активно применение флюидных технологий продвигается в промышленно развитых странах мира – США, Канаде, Китае, Великобритании, Эстонии, России, Турции, Японии, Южной Корее [1–13]. В России над этой проблемой работают в ИХН СО РАН [17, 18], РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина [19, 20], Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН [21, 22], Институте геологии Коми НЦ УрО РАН [23, 24], МГУ им. Ломоносова [25], Казанском национальном исследовательском технологическом университете [26, 27], Институте геологии и нефтегазовых технологий Казанского Федерального университета [28, 29], ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН [30, 31] и др.

Слабопроницаемые и сильнотрещиноватые пласты высокоуглеродистых сланцевых отложений широко распространены на территории многих стран мира – России, США, Китая, Аргентины, Ливии, Австралии [32]. Сланцевые отложения на территории России представлены слабопроницаемыми и сильнотрещиноватыми пластами Баженовской свиты и доманиковыми отложениями нефтегазоносных территорий Волго-Уральской и Тимано-Печорской провинций [33–36]. Отложения Баженовской свиты распространены на территории Западной Сибири на площади более 1 млн км<sup>2</sup> и являются нефтематеринскими породами, сложенными битуминозными аргиллитами, содержащими около 17% ОВ. Геологические ресурсы Бажена в Западной Сибири превышают 60 млрд т нефти, консервативный прогноз прироста извлекаемых запасов к 2025 г. составляет 760 млн т [37]. В силу высокой плотности и прочности сланцевых пород Баженовской свиты для извлечения нефти и газа из порового пространства практически единственным приемом является разрушение пласта с помощью

гидравлического разрыва (ГРП). На сегодняшний день «Газпромнефть» совместно с Министерством энергетики РФ и администрацией Ханты-Мансийского АО завершает разработку федерального проекта по технологиям освоения трудноизвлекаемых запасов УВ из Баженовской свиты. Реализация данного проекта может обеспечить России к 2030 г. до 50 млн т в год дополнительной добычи на действующих и новых месторождениях Западной Сибири [37].

Доманиковые отложения Урало-Поволжья занимают обширную территорию некомпенсированной впадины семилукского горизонта и представлены битуминозными глинистыми, глинисто-карбонатными, кремнисто-глинисто-карбонатными и кремнистыми породами, обогащенными ОВ сапропелевого типа. В отложениях доманикового типа Урало-Поволжья геологические ресурсы оценены в 670 млрд т, а извлекаемые (при коэффициенте извлечения нефти, равном 0.03) – в 20 млрд т. [34]. Содержание ОВ в доманиковых породах в зависимости от территории их распространения изменяется в широких пределах [38]: на территории Татарстана – от 4 до 12%, Башкортостана – от 0.1 до 23%, Оренбургской области – от 0.14 до 7.6%, Самарской области – от 4 до 8%, Ульяновской области – от 1.8 до 6.6% и Саратовской области – от 0.14 до 4.4% [39]. Доманиковые отложения содержат легкую нефть, по аналогии с «tight oil» в США, и кероген, представляющий собой практически твердое вещество, плотно связанное с вмещающей его породой и превращающееся в сланцевую нефть в результате термической обработки [40–42]. По геохимическим характеристикам доманиковые отложения подобны сланцевым отложениям Игл Форд Предмексиканской впадины США [43].

Добыча нефти в Татарстане ведется из залежей доманиковых отложений, открытых много лет назад, методами применяемыми для обычных коллекторов; с учетом накопленного опыта проводятся также опытно-промышленные испытания по добыче сланцевой нефти [44–46]. ПАО «Татнефть» совместно с ведущими научными центрами страны активно проводит петрофизические и геохимические исследования кернового материала, как существующего фонда скважин, так и вновь разрабатываемых пластов [47, 48].

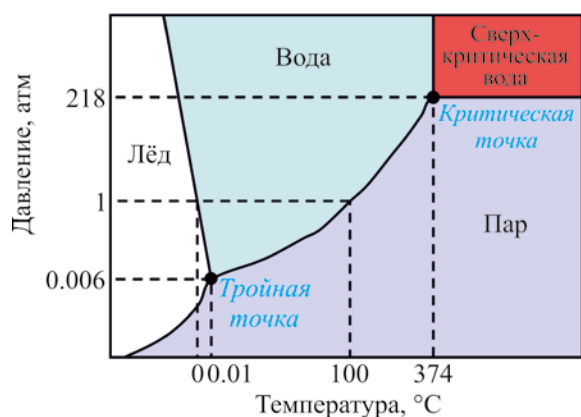


Рис. 1. График зависимости термодинамических фаз воды от температуры и давления.

Несмотря на большой потенциал исследований и наличие технологий облагораживания и обессеривания тяжелого углеводородного сырья, фундаментальной концепции о роли СБВ и СКВ, механизмах реакций взаимодействия воды с УВ, высокомолекулярными гетероатомными компонентами нефти, керогеном, минералами и микроэлементами пород в мире еще не создано. Недостаточно также информации о процессах, протекающих в продуктивных пластах под воздействием тех или иных технологий нефтеизвлечения, роли катализаторов в интенсификации данных процессов, фазовых превращениях керогена, смол и асфальтенов. Доступная информация о проведенных исследованиях рассредоточена и нуждается в обобщении и систематизации.

Именно поэтому возникла необходимость обобщения информации по отечественным и зарубежным литературным источникам о возможности использования СБВ и СКВ в качестве среды для преобразования, потенциальных путях трансформации высокомолекулярных компонентов битуминозных и сланцевых пород в различных средах, а также освоения плотных низкопроницаемых высокоуглеродистых пород.

### ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ И УНИКАЛЬНОСТЬ ЕЕ СВОЙСТВ

Вода существует в различных фазовых состояниях (рис. 1). При этом свойства воды и ее рас-

творов с повышением температуры и давления постепенно меняются, что связано с трансформацией структуры водородных связей в агрегатах воды, которые (в нормальных условиях) содержат до 100 молекул воды. В интервале температур 150–350°C и давлений 0.5–25 МПа вода представляет собой высокотемпературную жидкую фазу с большой гидролитической силой, способной разрушать структуру многих сложных соединений, – это субкритическая вода (СБВ) [49, 50]. Гидролитическое действие воды увеличивается с повышением температуры. При температуре 374°C и давлении 21.8 МПа вода переходит в сверхкритическое состояние – это ее критическая точка (сверхкритическая вода, СКВ) [20, 51–55].

В критической области сетка водородных связей разрушается, трансформируясь в отдельные кластеры цепочечной структуры с молекулами воды, связанные водородными связями. Методом компьютерного моделирования показано, что количество молекул воды в кластерах существенно зависит от плотности сверхкритической жидкости [56]. При низкой плотности ( $\rho = 0.167$  г/мл,  $T = 400^\circ\text{C}$ ) кластеры содержат до 10 молекул, а при повышении температуры до 499°C и плотности до 0.528 г/мл их число увеличивается до 20. При более высоких значениях плотности от 0.972 до 1.284 г/мл и температуры от 407 до 498°C молекулы вновь оказываются связанными.

Разрушение водородных связей при переходе к критической области приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости воды, изменению ее динамической вязкости и увеличению коэффициента диффузии. Изменение вязкости, теплоемкости, коэффициентов диффузии и плотности воды приводит к изменению транспортных характеристик водных растворов. Особенности изменений физических свойств воды связаны со структурой ее молекулы и особенностями межмолекулярных взаимодействий. Вода в СКВ-состоянии занимает промежуточное положение между жидкостью и газом, граница раздела фаз исчезает, а плотность воды падает до 0.3 г/мл. Симбатно с изменением плотности меняются диэлектрическая проницаемость, ионное произведение, вязкость и теплопроводность. Контроль плотности воды в суб- и сверхкритических областях позволяет управлять процессами с ее участием.

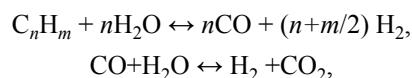
Вода в СБВ-состоянии – источник  $H^+$  и  $OH^-$ , что позволяет использовать ее в качестве полярного растворителя, а также кислотного-основного катализатора. По мере приближения к критической точке ( $374^\circ C$ ,  $21.8$  МПа) диэлектрическая проницаемость воды достигает показателя неполярного «органического» растворителя ( $\epsilon = 6$ ) [55].

Вследствие различия физических свойств СБВ и СКВ механизмы протекающих в них реакций принципиально отличаются. Для СБВ характерны реакции кислотного и основного катализа с участием заряженных частиц. В СКВ протекают, как правило, процессы свободно-радикального характера [57]; образующиеся при гомолитическом распаде молекулы воды атомы водорода и гидроксильные радикалы выступают в качестве активных частиц. Появление свободных радикалов в системе возможно и при соударении молекул реагента и растворителя, а также в результате контакта с молекулами, обладающими неспаренными электронами, типа  $O_2$  и  $NO_2$ .

В СБВ и СКВ возможно протекание таких типов органических реакций, как гидролиз, гидратация/дегидратация, гидрирование/дегидрирование, окисление, различные перегруппировки, элиминирование, образование и расщепление C–C-связей [58]. Многие из этих реакций проходят в гидротермальных условиях с хорошими скоростями и выходами и без использования катализатора. Для реакций других типов вода в СБВ-состоянии является эффективным кислотно-основным катализатором; при этом исчезает необходимость в нейтрализации больших количеств солей, традиционно используемых в качестве кислот Льюиса, как, например, в реакциях алкилирования. В случае применения традиционных оксидных и металлических гетерогенных катализаторов следует учитывать устойчивость каталитических систем в суб- и сверхкритической среде.

Основные преимущества процесса обогащения тяжелого углеводородного сырья в СБВ и СКВ перед традиционными термическими методами (наряду с экологичностью) – улучшение массопереноса и рост конверсии сырья благодаря способности воды растворять газы и неполярные соединения [59–61]. Кроме того, наличие в реакционной среде атомов водорода, образующихся по

схеме парового риформинга через промежуточный синтез-газ [62–65]:



позволяет предотвращать реакции рекомбинации и поликонденсации радикальных частиц, возникающих в результате деструкции высокомолекулярных нефтяных компонентов.

### ПРЕОБРАЗОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СБВ И СКВ

Сложный состав тяжелых нефтей, битуминозных и высокоуглеродистых сланцевых пород значительно затрудняет понимание процессов, протекающих в условиях СБВ и СКВ, что вызывает оживленную дискуссию в научной литературе относительно роли и участия воды в данных процессах. Авторы работ [66–71] рассматривают СКВ как реагент, участвующий в реакциях превращения УВ посредством гетеролитической ( $H^+$  и  $HO^-$ ) или гомолитической ( $H^\bullet$  и  $HO^\bullet$ ) диссоциации воды. Авторы же работы [72] считают, что СКВ участвует в реакциях только как растворитель, специфические свойства которого влияют на преобразование высокомолекулярных компонентов нефти. В ряде работ предпринята попытка рассмотреть зависимость трансформации высокомолекулярных компонентов нефти от воздействия СБВ и СКВ на примере отдельных модельных соединений, входящих в ее состав.

**Полициклические ароматические углеводороды.** Андерсон и др. [73] изучали разложение полициклических ароматических УВ, таких как аценафтен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, перилен и флуорен в среде СБВ при температурах  $100\text{--}350^\circ C$  и давлениях до  $16.5$  МПа. Установлено, что основными продуктами проведенных экспериментов являются кислородсодержащие соединения, в основном кетоны и хиноны, что указывает на роль воды в качестве окислителя. Аналогичные результаты были получены в экспериментах [74] по воздействию СБВ на фенантрен в присутствии и в отсутствие кислорода в диапазоне  $150\text{--}350^\circ C$ . В качестве источника кислорода применяли пероксид водорода. Добавление кислорода приводило к увеличению конверсии фенантрена примерно с 61 до 100% при  $350^\circ C$  [74].

Результаты исследования [75] по преобразованию фенантрена при 250–450°C в течение 1 ч показали, что конверсия фенантрена была достигнута уже при низкой температуре реакции. Конверсия заметно увеличилась при повышении температуры реакции с 280 до 300°C и при более высоких температурах составила более 90%. То есть, по-видимому, существует переходная область конверсии фенантрена при температурах около 300°C, в которой начинают интенсифицироваться реакции частичного окисления и крекинга. Авторами сделано предположение, что СКВ воздействует преимущественно на центральные, а не на периферические кольца, способствуя последующему их крекингу.

**Серосодержащие соединения.** В течение многих десятилетий в Массачусетском технологическом институте проводили исследования по удалению сераорганических соединений в процессах облагораживания тяжелой нефти в водной среде [76]. В работе [77] представлены результаты преобразования тетрагидротиофена, входящего в состав тяжелой нефти, в присутствии воды (гидролиз) и при ее отсутствии (термолиз) при 300°C и 8.5 МПа при разной длительности эксперимента (от 1 до 28 суток). Данные условия моделировали паровую стимуляцию пластов тяжелой нефти. В результате реакций гидролиза и термолиза наблюдалось образование газов H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, УВ с короткой цепью C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, замещенных тиофенов и гидротиофенов. В отсутствие воды выход продуктов с низкой молекулярной массой увеличивался, что свидетельствовало о роли воды в подавлении газообразования.

Патвардхан с соавт. [78] сообщил, что эффект удаления серы из сераорганических соединений тесно связан с ее положением в структуре соединений и их реакционная способность под воздействием СКВ при 400°C и 23.5 МПа подчиняется следующему порядку: дибензилсульфид ≈ бензилфенилсульфид > изопропилфенилсульфид ≈ гексилсульфид ≈ тетрагидротиофен >> тиофен. Связи C–S в меркаптанах, сульфидах и дисульфидах легко разрываются в СКВ, в то время как ароматическая сера в тиофене трудно поддается удалению в аналогичных условиях из-за стерических затруднений [79]. Атес с соавт. в своей работе [80] также пришел к выводу, что алифатическая сера может быть эффективно удалена под воздействием СКВ при 400°C и 23–33 МПа, в то время как удале-

ние серы из тиофеновых соединений невозможно без подходящего катализатора десульфуризации – MoS<sub>2</sub>. Кида и др. [81] считают, что СКВ при 400°C и 27.5 МПа влияет на процессы десульфуризации гексилсульфида – образование в продуктах реакции пентана, СО и СО<sub>2</sub> позволило выявить последовательность протекания реакций десульфуризации исходного сульфида через стадии образования промежуточных продуктов его разложения.

**Азотсодержащие соединения.** В работе Огунсола [82] сообщено об эффективном удалении гетероциклического азота из структуры хинолина и изохинолина в СКВ, по сравнению с пиролизом в аналогичных условиях (400°C, 22 МПа, 48 ч). По мнению авторов, в среде СКВ удаление азота идет через разрыв связи –C–N= в гетероцикле в результате его гидрирования и гидрокрекинга; при пиролизе удаление азота идет преимущественно за счет термокрекинга.

Юань с соавт. [83] показали, что повышение температуры, количества кислорода и катализатора, за исключением давления, способствует удалению азота из хинолина в условиях его частичного окисления в СКВ при 623–723 К и 30–40 МПа на сульфидированном катализаторе Ni/Mo. Схема реакций деазотирования хинолина в результате протекания процессов окисления в СКВ и гидрирования его структуры водородом, образованным *in situ*, приведена на рис. 2.

**Металлсодержащие порфирины.** Известно, что порфирины – тетрапиррольные соединения с гетероциклическим макроциклом в центре молекулы, образованные четырьмя пиррольными ядрами, соединенными по α-положениям четырьмя метильными группами [84, 85]. Строение нефтяных порфиринов аналогично порфириновому комплексу, входящему в молекулу хлорофилла или гема; только вместо атома железа (гем) или магния (хлорофилл) в их структуре присутствует ванадий или никель. При этом значительная часть нефтяных порфиринов концентрируется в смолах, асфальтенах и керогенах. В подавляющем большинстве исследованных нефтей металлопорфирины представлены гомологами ряда М и М-2 [86] (рис. 3). Количество атомов углерода в алкильных заместителях нефтяных металлопорфиринов составляет 6–25 и более.

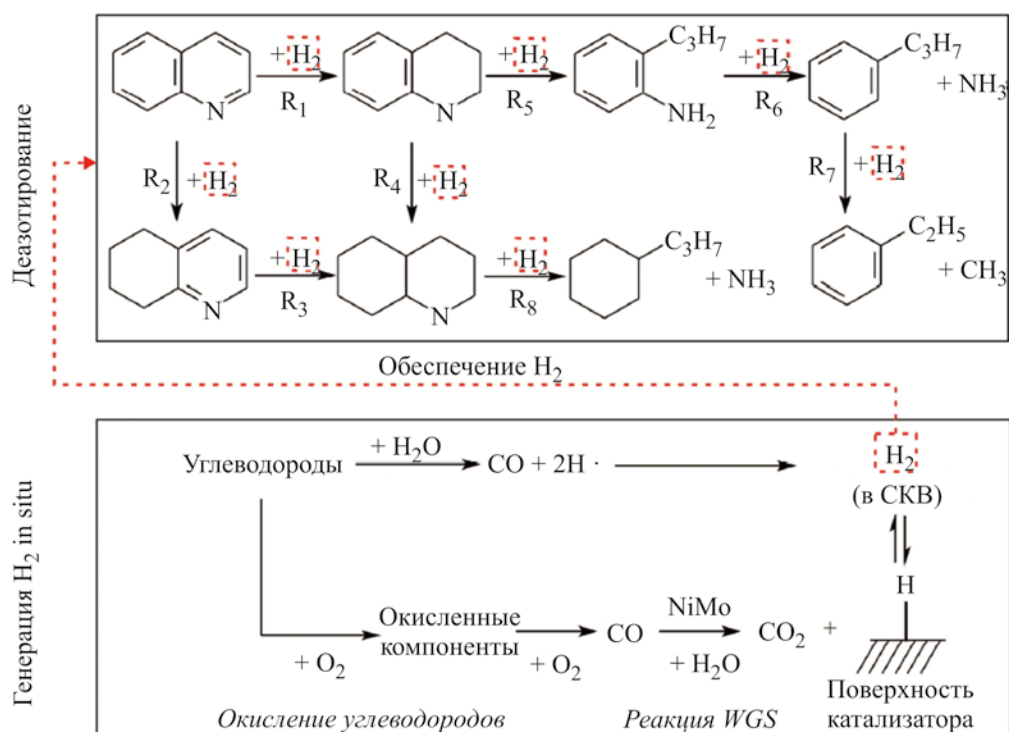


Рис. 2. Схема реакций каталитического деазотирования хинолина, протекающих в условиях частичного его окисления в СКВ [15, 83].

В ряде работ [19, 87–89] показано, что в гидротермальных условиях порфириновые комплексы неустойчивы и их структура разрушается при температуре выше 300°C, что приводит к снижению их содержания в асфальтенах и нефти. В работе [90] установлено, что в смолах, асфальтенах и керогене доманиковой породы Ромашкинского месторождения под воздействием СКВ (374°C, 24 МПа) содержание порфиринов снижается на 27, 94 и 15%, соответственно. В ЭПР-спектрах преобразованных смол и асфальтенов выявлено расщепление по линии ванадильного комплекса суперсверхтонкого спектра от ядер азота <sup>14</sup>N, указывающее на структурные преобразования алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины [91, 92]. Схема многостадийной цепной реакции деметаллизации металлсодержащих порфиринов в СКВ [93] представлена на схеме цепной реакции (рис. 4). Первая стадия преобразования металлсодержащего порфирина включает обратимое гидрирование периферической двойной связи в одном

из четырех пиррольных колец с образованием гидрированных фрагментов. Параллельно с этим из порфирина удаляется металл в результате реакции с СКВ по свободнорадикальному механизму.

**Смеси модельных соединений.** Олобунми с соавт. [94] на смесях модельных гетероциклических сера- и азотсодержащих соединений (бензотиофен, тиантрен, тиокроман-4-ол и 2-(метилтио)-бензотиазол, хинолин и изохинолин) изучили процесс удаления из них гетероатомов серы и азота в СКВ в инертной среде азота при 400°C, 22 МПа, в течение 48 ч. Установлено, что СКВ способствует более интенсивному разрыву кольца гетероциклических сера- и азотсодержащих соединений с образованием более широкого спектра соединений, чем в случае безводного пиролиза в среде азота. Авторы отмечают, что процессы преобразования гетероатомных соединений протекают очень медленно, что обусловлено их высокой термической стабильностью.

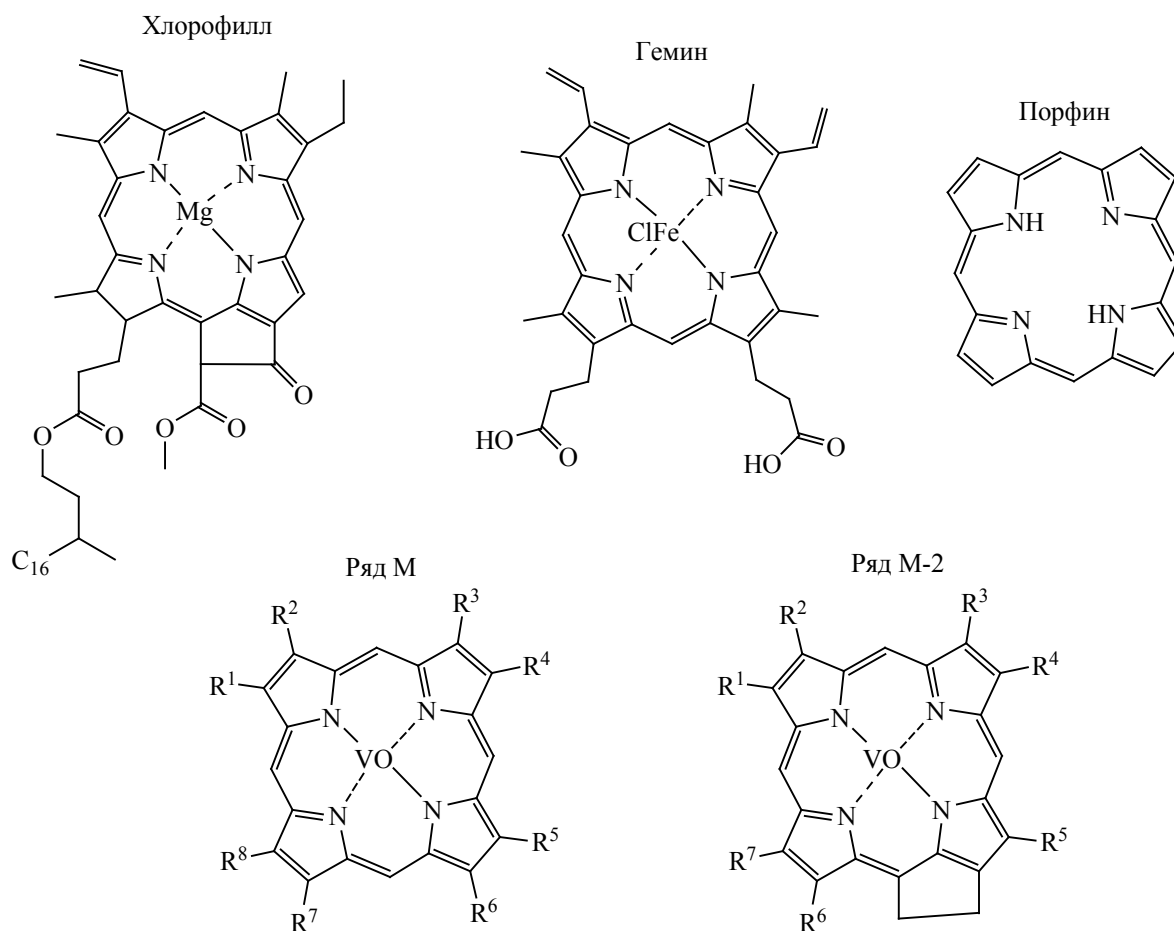


Рис. 3. Структурные формулы хлорофилла и металлопорфиринов рядов М и М-2 [86].

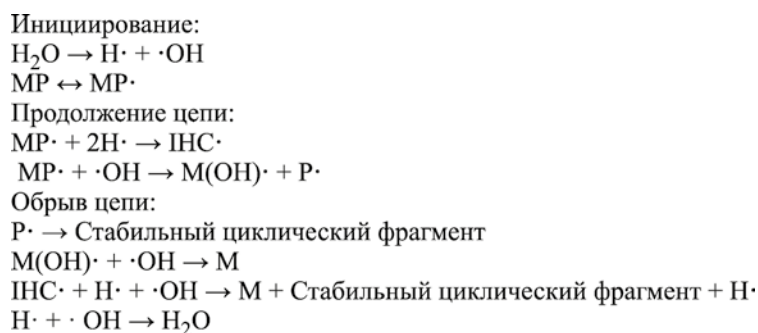


Рис. 4. Схема цепной реакции деметаллизации металлсодержащего порфирина в СКВ [93]. MP – металлсодержащий порфирин; IHC – промежуточное гидрированное соединение; М – металл.

В работе [88] Al-Zeghayer с сотр. выполнили эксперименты со смесью сера- и металлсодержащих соединений (бензо- и дибензотиофен, дифенилсульфид, октадекантиол, никель и ванадилтетрафенилпорфирин), растворенных в газойле, в СКВ при 673 К и 25 МПа. Установлено, что в СКВ

степень обессеривания составила около 15%, а при добавлении катализатора  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и водорода степень обессеривания исследованных соединений увеличилась до 80%. Аналогичным образом, в СКВ содержание металлов в порфиринах снизилось примерно на 15%, тогда как при добавлении

водорода и катализатора металлы были удалены полностью. Полученные результаты свидетельствуют о том, что полное удаление сера- и металлосодержащих соединений невозможно только в СКВ, необходимо активировать данный процесс применением катализатора.

**Асфальтены.** Асфальтены – наиболее высокомолекулярные компоненты нефти, состоящие из 5–8 циклов и содержащие ароматические, нафтеновые и алифатические фрагменты. Ароматические фрагменты молекул связаны между собой мостиками, содержащими метиленовые группы и гетероатомы серы, азота и кислорода. В состав асфальтенов входят различные металлы, среди которых в наибольших концентрациях присутствует никель и ванадий, входящие в состав порфириновых комплексов [95]. Для асфальтенов характерны алкильные заместители с небольшим количеством углеродных атомов и функциональные карбонильные, карбоксильные и серасодержащие группы. Авторы работы [96] представили молекулярную и коллоидную структуру асфальтенов сырой нефти, называемую модифицированной моделью Йена–Маллинса, согласно которой при концентрации порядка 100 мг/л асфальтеновые молекулы образуют наноагрегаты с малыми числом агрегации (<10) и с одной разупорядоченной стопкой ароматических структур (стэкинг-структурой). При более высоких концентрациях наноагрегаты образуют кластеры, также с небольшими числами агрегации (<10). При возрастании концентрации асфальтенов кластеры могут образовывать вязкоупругую сетку. Асфальтены в составе нефти находятся в виде ассоциатов, не имеющих определенной температуры плавления; поэтому их свойства в различных технологических процессах часто непредсказуемы [97]. Одна из важнейших характеристик асфальтенов – термическая стабильность, обуславливающая их реакционную способность и особенности взаимодействия с компонентами нефти в деструктивных процессах. В этом плане проводится много исследований по изучению превращений асфальтенов [66, 98–104] в термических и гидротермальных процессах.

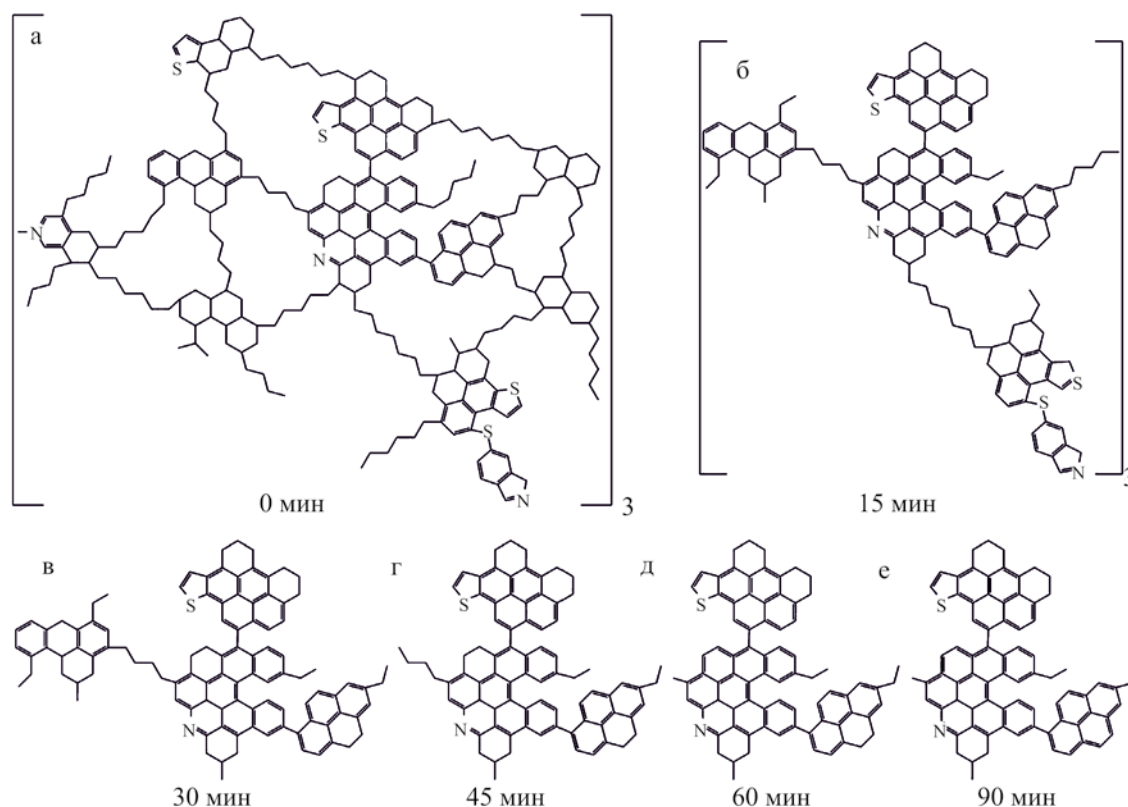
В работе [98] рассмотрены возможные пути и причины термических превращений асфальтенов из битума Мордово-Кармальского месторождения и нефти Зюзеевского и Усинского месторождений (Россия) при температурах 120, 230 и 290°C в про-

цессах ступенчатого термолиза. Установлено, что реакционная способность асфальтенов на первом этапе определяется деструкцией гетероатомных алифатических фрагментов с последующей деструкцией углеродного скелета посредством гомолитического распада по наиболее слабым связям C–C в алифатических фрагментах и разрушением колец по связям C–S.

В процессе термолиза асфальтенов увеличивается их ароматичность и снижается содержание углерода в насыщенных структурах. С увеличением количества ароматических циклов в молекулах увеличивается их склонность к превращению в нерастворимые высокомолекулярные коксоподобные продукты – карбены-карбоиды, образование которых протекает в результате рекомбинационных процессов с участием стабильных макрорадикалов.

В работе [105] изучены изменения структурно-фазовых характеристик асфальтенов в процессе конверсии тяжелой Ашальчинской нефти из битуминозных пород пермских отложений Татарстана в модельной гидротермально-каталитической системе. Установлено, что в среде водяного пара в присутствии природного катализатора гематита, содержащего оксид железа, при температурах 210, 250 и 300°C протекают процессы деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти с новообразованием легких фракций. По мере увеличения температуры опытов и снижения содержания воды в реакционной системе выявлена общая тенденция увеличения фактора ароматичности ассоциатов асфальтенов, что сопровождается увеличением расстояния между ароматическими слоями и полиметиленовыми цепочечными фрагментами при снижении размеров самих ассоциатов и числа в них ароматических слоев. Это является результатом протекания деструктивных процессов по наименее устойчивым гетероатомным связям асфальтенов с отрывом периферийных алкильных фрагментов, что подтверждается снижением их молекулярной массы, разрушением ванадил-порфириновых комплексов и увеличением концентрации свободных радикалов. Увеличение ароматичности и степени ассоциации молекул асфальтенов и приводит к фазовым их переходам в класс нерастворимых веществ типа карбено-карбоидов и далее коксообразных продуктов, выпадающих из дисперсионной среды в виде твердого осадка.





**Рис. 5.** Изменение средней молекулярной структуры асфальтенов в зависимости от времени воздействия СКВ [106]: (a)–(e) – от 0 до 90 мин.

Результаты экспериментов по изучению реакционной способности и структурных изменений асфальтенов из тяжелой нефти месторождения Тахе (Китай) в среде СКВ при температуре 450°C и давлении 30 МПа приведены в работе [106]. Продукты преобразования асфальтенов включали остаточные асфальтены, мальтены, кокс и газы. В течение 90 мин эксперимента наблюдалось образование газов до 28.77% и кокса до 48.94%, содержание асфальтенов снижалось до 14.60%. Авторы работы [106] по методу Изабель Мердриньяк [107], на основании выявленных изменений в структуре асфальтенов по данным гель-проникающей хроматографии, ИК-Фурье спектроскопии и  $C^{13}$  ЯМР, разработали схему изменения молекулярной структуры асфальтенов от времени воздействия СКВ (рис. 5).

В СКВ протекают процессы деструкции макромолекул асфальтенов типа «континент» и «архипилаг» с образованием молекул с меньшим размером,

вследствие разрыва алкильных боковых цепей и реакций дегидрирования и конденсации. Для новообразованных молекул характерны более низкие значения отношений Н/С, N/C и S/C, большая ароматичность и степень конденсации и более короткие алкильные боковые цепи [96, 97, 106, 108].

Авторы работы Сато и др. [66] исследовали процессы преобразования асфальтенов в СБВ и СКВ при 340 и 400°C и 20 и 37 МПа в среде аргона и воздуха. В окислительной среде воздуха конверсия асфальтенов протекала в меньшей степени по сравнению с нейтральной средой аргона. При этом окислительная среда более благоприятно воздействовала на протекание процессов десульфуризации с удалением серы. Можно полагать, что СКВ, как источник водорода для гидрирования образующихся в термических процессах радикалов, способствовала увеличению выхода мальтенов, как в среде воздуха, так и в среде аргона. В работе Кожевникова [99] результаты исследований по пре-

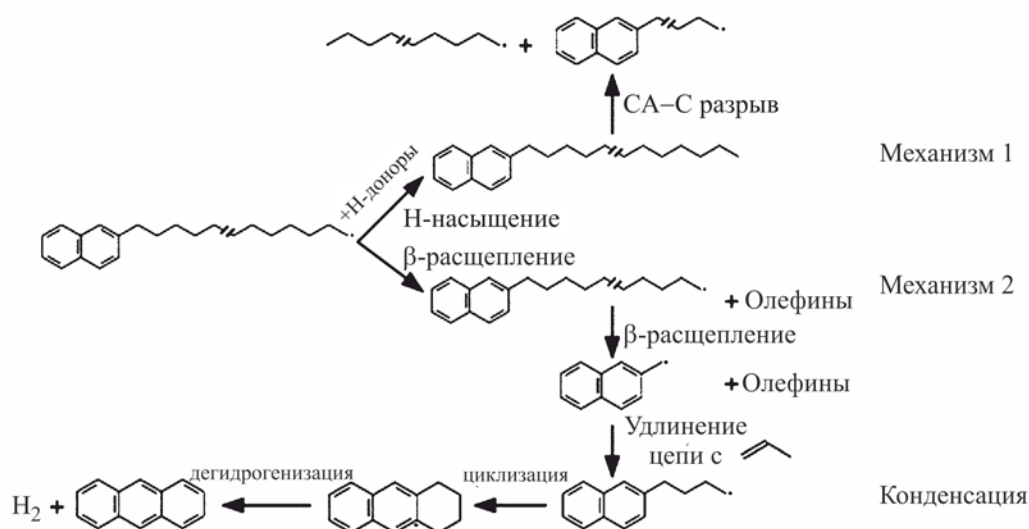


Рис. 6. Основные реакции, протекающие при облагораживании (Upgrading) состава тяжелой нефти в СКВ [110].

образованию нефтяных асфальтенов в СКВ при температуре 380°C и давлении 22.89 МПа в течение 3 ч показали, что процесс деструкции асфальтенов сопровождается dealкилированием заместителей ароматических фрагментов их молекул, образованием газообразных продуктов (около 4.3%) и нерастворимого остатка (кокса) около 48.6%. Структура асфальтенов становится более карбонизированной.

Данные по термическому воздействию водяного пара на тяжелые нефтяные фракции в широком диапазоне температур от 175 до 575°C приведены в работах Антипенко и др. [102, 103, 109]. В данном диапазоне температур происходит образование газов: H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, жидких УВ и нерастворимых веществ типа карбенов-карбоидов. С повышением температуры водяного пара их содержание в продуктах опытов увеличивается, изменяется и их структурно-групповой состав. Для лучшего понимания реакционного поведения асфальтенов в присутствии СБВ и СКВ авторы работы [110] провели эксперименты с тяжелой нефтью в реакторе периодического действия при 653, 683 и до 713 К. Результаты исследований подтвердили преобладание свободнорадикального механизма, основанного на термическом крекинге, над ионным механизмом, основанном на гидролизе. В процессе термического крекинга асфальтенов образуются легкие УВ в

результате отрыва алифатических боковых цепей и разрыва слабых C-O-, C-S-, C-N-связей, соединяющих ароматические фрагменты.

Согласно приведенной схеме облагораживания (upgrading) состава тяжелой нефти в СКВ протекают следующие реакции: термический крекинг УВ состоит преимущественно из следующих реакций: разрыв C-C-связей, β-расщепление, изомеризация и H-насыщение олефинов (рис. 6) [110, 111].

В механизме 1 ароматические и насыщенные УВ образуются в результате разрыва связи C-C алифатических заместителей в конденсированных структурах. Далее ароматические фрагменты взаимодействуют с водородом до насыщения. В механизме 2 алифатические заместители ароматических фрагментов дополнительно подвергаются деструкции и укорачиваются. В результате мономолекулярного β-расщепления образуются метилзамещенные ароматические соединения и короткоцепочечные олефины. Следует отметить, что в процессах облагораживания состава тяжелой нефти протекают и нежелательные реакции уплотнения с образованием кокса, который снижает степень преобразования сырья и его качество.

Таким образом, проведено большое количество исследований с целью изучения поведения модельных соединений в СБВ- и СКВ-средах. Показано,

что термическое разложение полиароматических соединений в СБВ по механизму необратимого гидролиза приводит к образованию кислородсодержащих УВ. В СКВ же в гетеросодержащих соединениях реализуется радикальная деструкция связи C–S(N), включая и циклические структуры. Наиболее детально на данный момент исследованы закономерности преобразования асфальтенов, как компонентов, в наибольшей степени определяющих низкую подвижность высоковязкой нефти. Радикальная деструкция асфальтенов сопровождается отрывом периферийных групп и образованием полициклических соединений с большой ароматичностью и степенью конденсации.

#### РОЛЬ СБВ И СКВ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НЕФТЕНОСНЫХ ПЕСКОВ И КЕРОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СЛАНЦЕВЫХ ПОРОД

**Нефтеносные пески.** В результате многолетних исследований [67, 104, 112–119], разработаны промышленные паротепловые технологии, позволяющие извлекать тяжелую нефть и природные битумы из нефтеносных песков Атабаски (Канада) с применением воды: метод дренажа (SAGD) и метод циклической паростимуляции (CSS), позволяющие снизить вязкость тяжелой нефти и извлечь ее на дневную поверхность. Авторы работы [113] утверждают, что разработка нефтеносных песков Атабаски с применением СКВ при температурах 360–380°C, давлениях 15–30 МПа и плотности воды 0.07–0.65 г/см<sup>3</sup> в течение 2 ч приводит к увеличению степени извлечения из них битума до 24% и удалению из него серы на 16–20%.

Результаты воздействия СБВ и СКВ при 100–500°C и 20–30 МПа на нефтеносные пески Тумуджи (Монголия) также показали [114], что выход битума увеличивается закономерно с повышением температуры и давления. Максимальный его выход составил 81.1% после эксперимента при 500°C и 30 МПа. Битум, извлеченный из нефтяного песка, при давлении 20 МПа имел более высокий процент насыщенных соединений и более низкий процент ароматических УВ, чем битум, полученный при более высоком давлении 30 МПа. В составе обра-

зующихся газов всех экспериментов преобладали CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>. Образование C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> отмечено в экспериментах выше температуры 374°C. Установлено, что вода вблизи или выше критической точки играет важную роль в диспергировании, дегидрировании высокомолекулярных соединений и предотвращении реакций рекомбинации.

Моримото и др. [116] провели крекинг битума из нефтеносных песков Атабаски в СКВ при температуре 440°C и давлениях 10, 25 и 30 МПа в реакторе непрерывного перемешивания. При давлении 30 МПа был получен самый высокий выход жидких УВ и самый низкий выход кокса в результате высокой конверсии тяжелых компонентов битума в процессах термической деструкции и деасфальтизации.

Авторы работы [117] представили данные о конверсии тяжелой высокосернистой нефти Ашальчинского месторождения в СКВ в кислородсодержащей среде. Нефть подавали в верхнюю часть вертикального трубчатого реактора, заполненного активированным углем, через который прокачивали сверхкритический водно-кислородный флюид при давлении 30 МПа и температурах в верхней, средней и нижней частях реактора: 673, 723 и 723 КК, соответственно. При увеличении расхода кислорода увеличивается количество алкилпроизводных бициклических и трициклических ароматических соединений в продуктах конверсии. Высокое содержание структурных фрагментов бензотиофена и дибензотиофена в составе нефти обусловлено термолизом высокомолекулярных компонентов и образованием углеводородных газов при повышении температуры. Авторы констатировали [67], что образование газообразного сероводорода (H<sub>2</sub>S) достигает максимума (12.93%) при температуре воздействия от 400 до 500°C.

Результаты экспериментальных исследований по воздействию СБВ и СКВ на нефтеносные пески разных месторождений показали эффективность в снижении содержания серы, увеличении степени извлечения битума и улучшении его качества.

**Керогенсодержащие сланцевые породы.** Горючие сланцы – горные породы тонкослоистого строения, состоящие из ОВ преимущественно сапропелевого или гумусово-сапропелевого типа, и минеральной (глинистой, кремнистой или кар-

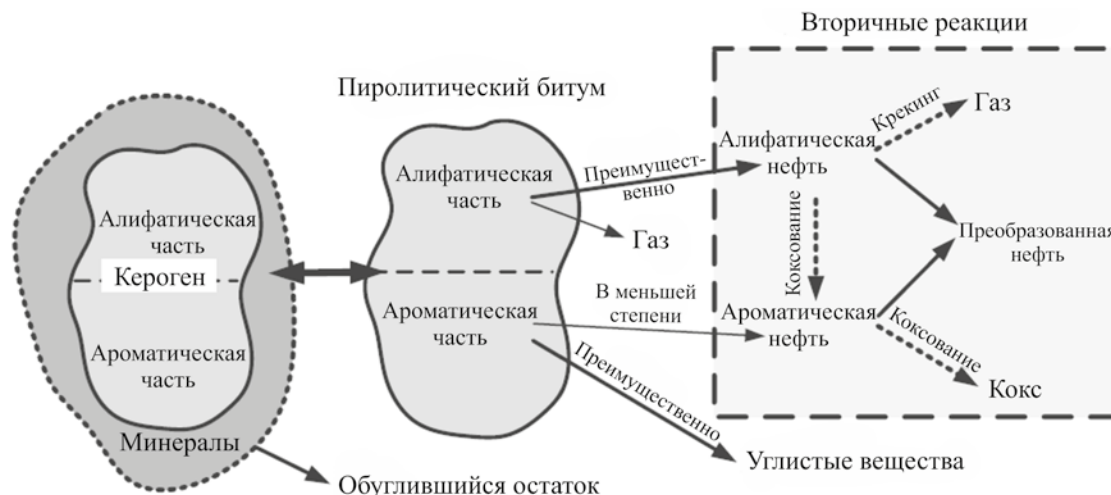


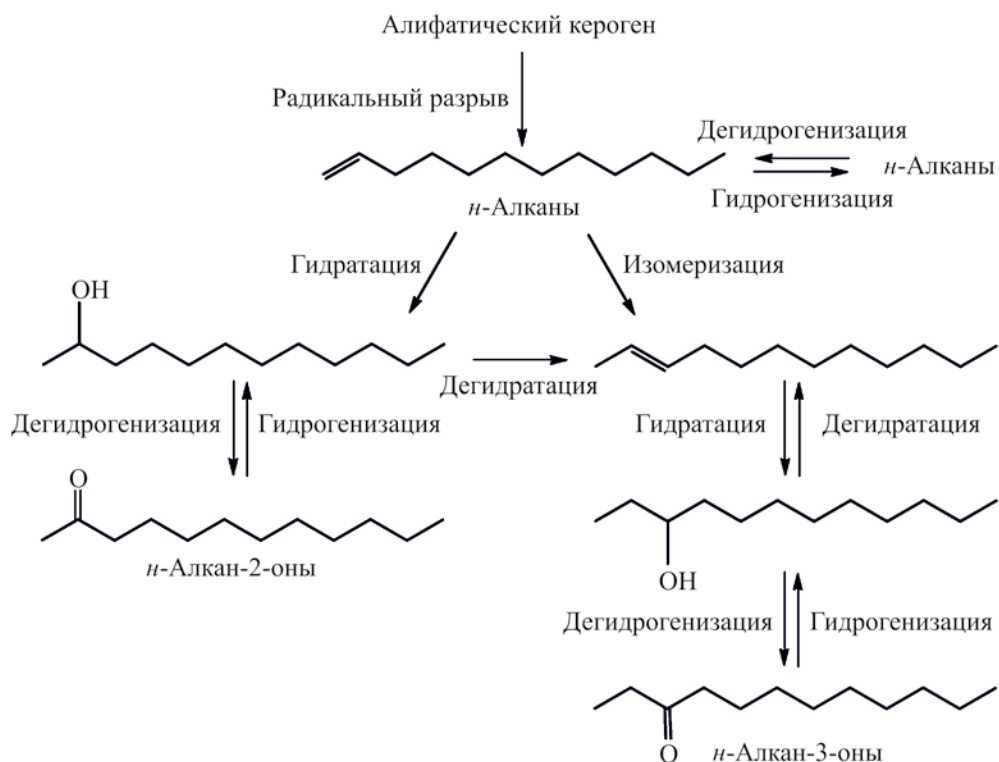
Рис. 7. Модель термического разложения керогена [9, 10].

бонатной) части. Особенностью данных пород [120–122] – наличие легкой нефти и значительное содержание нерастворимого ОВ – керогена, прочно связанного с породой, на долю которого приходится от 3 до 15% ОВ. Кероген рассматривается как одна из форм нетрадиционной нефти [123], при нагревании которой образуется «сланцевая нефть», или «керогеновая нефть», а также природный газ, называемый сланцевым газом. Пространственная структура керогена [120–122] представляет собой сферические макромолекулы в виде конденсированных карбоциклических ядер, связанных алкильными структурными звеньями через простые эфирные связи. Кероген содержит также гетероатомные фрагменты с атомами серы, азота и кислорода. Химическое строение и генезис отдельных углеводородных и гетероатомных структурных фрагментов керогена, как и его структура в целом, зависит от условий формирования осадка и состава исходного ОВ. Важный показатель типа ОВ – соотношение в керогене алифатических и ароматических структур.

Нагрев керогенсодержащей породы приводит к разложению керогена с образованием крупных высокомолекулярных фрагментов [124–126], последующая термическая деструкция которых сопровождается образованием УВ, входящих в состав основных фракций сланцевой нефти. Схема термического разложения керогена из работ [9, 10] представлена на рис. 7. Согласно приведенной схеме, жидкие новообразованные промежуточные продукты входят в состав пиролитического

битума, образующегося в результате потери отдельных фрагментов керогена. Пиролитический битум имеет такое же содержание углерода и трехмерную химическую структуру, что и исходный кероген. Протекающие реакции полимеризации и конденсации преобразовывают ароматическую часть пиролитического битума до углеродного остатка, который имеет конденсированную ароматическую структуру, а алифатическая часть пиролитического битума подвергается деструкции с образованием преимущественно УВ и газа. Как отмечают авторы, часть ароматических компонентов в нефти, возможно, является первичными продуктами термического разложения керогена, но считается, что большая часть исходного ароматического углерода в керогене превращается в углеродный остаток.

Остается не до конца ясным вопрос относительно большого количества ароматических УВ в преобразованной сланцевой нефти после термолиза сланцевой породы. По мнению авторов [10], ароматические УВ в составе сланцевой нефти представлены в основном моно- и бициклическими соединениями, а в составе керогена ароматические структуры существуют в основном в виде три- и тетрациклических структур или 5–7 высоко конденсированных полиядерных ароматических фрагментов. Поэтому есть основания полагать, что ароматические УВ в составе сланцевой нефти являются продуктами термолиза алифатической части пиролитического битума.



**Рис. 8.** Схема образования кислородсодержащих соединений из алканов в процессе водного пиролиза сланца месторождения Мессель (Германия) [127].

Лейф и Симонейт [127] предложили общую схему преобразования алифатической части керогена сланца Мессель (Германия), где они особое внимание уделили процессам образования кислородсодержащих соединений из алканов. Моделирование процесса водного пиролиза сланцевой породы при 330°C в течение 72 ч с добавлением 1,13-тетрадекадиена, 1-гексадецена и *n*-эйкозана позволило авторам работы [127] предоставить информацию о способе образования кислородсодержащих соединений из алканов (рис. 8).

В каждом эксперименте с *n*-алканом образовывались различные кислородсодержащие соединения, включая кетоны и спирты. В самых высоких концентрациях обычно присутствовали алкан-2-оны. Состав продуктов указывает, что в качестве первичных продуктов реакций крекинга были *n*-алканы и  $\alpha$ -олефины, в качестве вторичных про-

дуктов реакций – олефины, кетоны и спирты. Подобные исследования по преобразованию кетонов в гидротермальной среде при температуре 300°C, давлении 70 МПа и времени воздействия до 528 ч выполнены авторами работ [129, 130]. Результаты показали, что большинство реакций обратимы, кроме реакций необратимого разрыва связи С–С в кетонах, приводящих к образованию карбоновых кислот.

Фуназукури с сотр. [1] одним из первых изучил закономерности преобразования сланцевых пород в сверхкритических флюидах. Он исследовал процесс воздействия СКВ и сверхкритического толуола на сланцевые породы месторождения Майомин (Китай) при температуре 673 К и давлении 23–24 МПа. Для сравнения был проведен пиролиз в среде аргона при 673 К и 0.15 МПа, а также экстракция нефти из сланцевой породы тетрагидро-

фураном в аппарате Сокслета. Анализ позволил выявить различия в распределении высокоуглеродистых компонентов в породах: полярные соединения легче подверглись разложению с образованием неполярных соединений и соединений с меньшей молекулярной массой в реакционной среде СКВ, чем в сверхкритическом толуоле. В среде СКВ наблюдалось наибольшее газообразование и наименьший выход экстракта. Аналогичные эксперименты были проведены Олуксу и др. [2] с образцами сланцевых пород Бейпазари (Турция). Авторы сообщили о том, что преобразование сланцевых пород в СБВ и СКВ при температурах от 573 до 723 К и давлениях от 11 до 35 МПа происходило с большей конверсией, по сравнению со средой сверхкритического толуола при тех же температурах. Сланцевая нефть, полученная в результате воздействия на породу сверхкритического толуола, содержала в своем составе больше асфальтеновых полярных соединений, чем нефть, извлеченная из породы после ее обработки только СКВ.

Авторы работы [3] провели эксперименты в проточном реакторе по экстракции УВ из лигнитов и горючих сланцев Турции в СКВ при температурах от 20 до 550°C и давлениях от 0.1 до 30 МПа. Сделан вывод о том, что СКВ особенно эффективна для преобразования асфальтенов и керогена породы в легкие нефтяные УВ. Результаты сравнительных исследований четырех различных процессов, на примере сланцевых пород Гынюк (Турция) представлены в работе [4]: пиролиз (550°C, 2 ч), флеш-пиролиз (100–550°C) и экстракция СБВ (375°C, 18 МПа и 1 ч) и СКВ (375°C, 35 МПа, 1 ч). Выходы и состав нефтей, полученных пиролизом, заметно отличаются от продуктов, полученных в СБВ и СКВ. Более высокое содержание асфальтенов и полярных соединений в экстрактах после опытов в СБВ и СКВ указывает на то, что вода не только действует как растворитель, но также вступает в реакции с битуминозными компонентами и керогеном сланцевой породы. Элементный анализ показал, что содержание кислорода в водных экстрактах больше, чем в исходной сланцевой породе, что подтверждает участие воды в окислительно-восстановительных реакциях.

Анализ результатов воздействия на сланцевую породу месторождения Тимахдит (Марокко) температуры 500°C при атмосферном давлении и СКВ

при температурах 380 и 400°C, давлениях 23 и 25 МПа и времени воздействия от 1.17 до 2.48 ч показал [5], что после воздействия на породу СКВ наблюдается более высокий выход нефти, чем при пиролизе (7.0 и 8.3 против 5.2%). С повышением температуры СКВ с 380 до 400°C в нефти увеличивается доля парафинов и ароматических УВ и снижается содержание асфальтенов. Увеличение времени пребывания породы в среде СКВ с 1.48 до 2.48 ч приводит к увеличению выхода нефти и доли в ней ароматических УВ, содержание асфальтенов и полярных компонентов также снижается, как и при повышении температуры эксперимента. В работе отмечено, что СКВ реагирует с двойными и тройными связями продуктов разложения керогена с образованием спиртов и альдегидов.

Ху с соавт. [6] исследовали процесс преобразования высокоуглеродистой сланцевой породы с месторождения Хуадянь (Китай) в СБВ и СКВ. Ими также было установлено, что с повышением температуры от 300 до 500°C и давления от 15 до 30 МПа не только увеличивается выход экстракта, но и улучшается его состав. Максимальный выход экстракта соответствует температуре около 400°C – образование жидких УВ, асфальтенов и преасфальтенов в СКВ достигает пиковых значений при температурах 380, 390 и 450°C соответственно. Авторы работы [7] провели экстракцию УВ из образца сланцевой породы с того же самого месторождения Хуадянь в СБВ при температурах от 260 до 345°C и давлениях от 10 до 20 МПа в течение от 1 до 5 ч. Наибольший выход экстракта (6.95 мас. %) получен при 260°C и давлении 15 МПа, при продолжительности эксперимента 2.5 ч. Увеличение времени эксперимента до 4 и 5 ч. приводит к снижению выхода экстракта из породы.

В работе Саид с соавт. [131] представлены результаты гидротермальной конверсии сланцевой породы из формации месторождения Натих Б (Оман) при температурах 300, 350 и 400°C и давлении 16 МПа. Результаты показывают, что при 350°C происходит наилучшее преобразование сланцевой породы с точки зрения выхода и качества получаемой сланцевой нефти. Отмечено увеличение в ее составе алифатических УВ по сравнению с ароматическими, насыщенными и ароматическими соединений по сравнению с смолами и асфальтенами. По индивидуальному составу: в насыщенных УВ



увеличилось содержание алканов состава  $C_{10}$ – $C_{20}$  по сравнению с более высокомолекулярными *n*-алканами состава  $C_{26}$ – $C_{36}$ . В породах отмечено увеличение размера пор, что приводит к образованию связанных поровых каналов и формированию высокопроницаемой пористой среды.

В работах [29, 132–135] представлены результаты исследований по преобразованию состава ОВ высокоуглеродистых сланцевых пород из доманиковых отложений верхнего девона на территории Татарстана (Россия). Так, в работе [135] исследованы продукты гидротермальных превращений ОВ доманиковой породы из карбонатно-глинистых отложений Сармановской площади Ромашкинского месторождения при 360°C и давлении 18 МПа. Опыты проводили в проточном реакторе путем воздействия на породу парогазовой смесью, образующейся при непрерывной подаче в верхнюю часть реактора на дисковые испарители воды и водорода (2%). В продуктах деструкции керогена среди *n*-алканов преобладали гомологи с четным числом атомов углерода, а также наблюдалось наличие двух твердых дисперсных фаз – типичных асфальтенов и карбенов-карбоидов, различающихся ароматичностью, содержанием гетероатомов, микроэлементов, ванадилпорфириновых комплексов, концентрацией свободных радикалов и растворимостью в органических растворителях. Изучена последовательность вымывания парогазовой смесью из породы УВ, гетероатомных соединений, смол и асфальтенов и разная адсорбционная и миграционная способность *n*-алканов с четным и нечетным числом атомов углерода. Выявлены изменения микроструктуры в минеральном составе породы при гидротермальном воздействии.

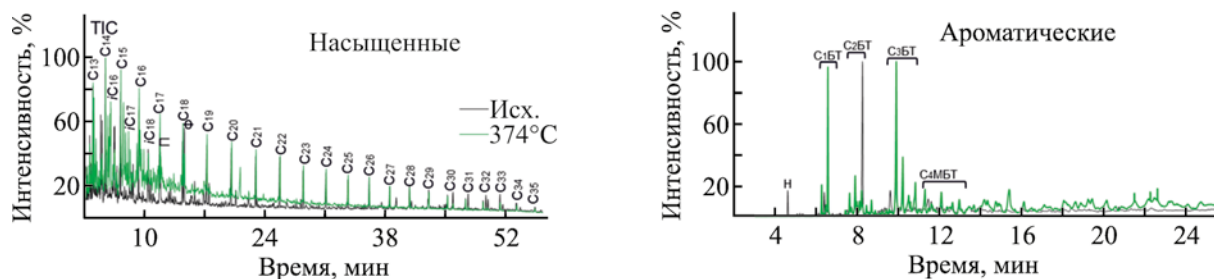
В серии работ [90–92, 132, 136–138] приведены результаты экспериментов по изучению влияния СБВ и СКВ на преобразование ОВ высокоуглеродистых карбонатно-кремнистых доманиковых керогенсодержащих пород Ромашкинского и Тавельского месторождений и низкоуглеродистой карбонатной породы Бавлинского месторождения с  $C_{орг}$  7.07, 1.90 и 0.33%, соответственно, отобранных из разных литолого-фациальных зон накопления ОВ на территории Татарстана. Опыты проведены в СБВ при 320°C и в СКВ при 374 и 420°C и давлениях от 17 до 24 МПа в нейтральной среде азота. Кероген в исходных породах относится к

типу II, характерному для большинства нефтематеринских пород, образованных в основном из остатков простейших водорослей и наземных и морских растений, и к средней зоне умеренного катагенеза. Породы отличаются минеральным составом, в них разное содержание ОВ, свободных УВ (0.27, 0.30 и 1.52 мг/г породы) и керогена (1.07, 9.38 и 22.17 мг/г породы). В экстрактах из пород всех типов более 60% приходится на долю смолисто-асфальтеновых компонентов [136]. В результате деструктивных разрушений керогена нефтегенерационный потенциал пород резко снижается, происходит более полное извлечение из них свободных УВ. Преобразования в структуре керогена с повышением температуры от 374 до 420°C аналогичны природным преобразованиям, которые имеют место по мере его созревания в зоне катагенеза (нефтегазообразования), и далее, в зоне метагенеза – интенсивного газообразования. При этом в составе сланцевой нефти возрастает содержание *n*-алканов и изопреноидов, снижается содержание стеранов, тритерпанов, арилизопреноидов и моноароматических стероидов. Среди ароматических УВ возрастает содержание дибензотиофенов и фенантронов.

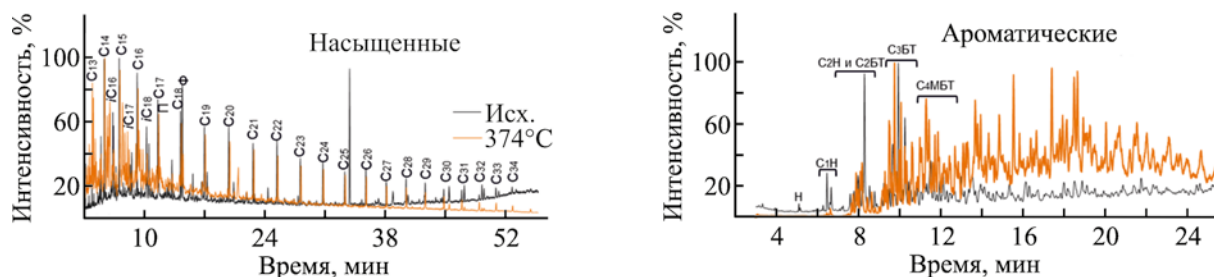
Нефть, извлекаемая из пород после обработки в среде СКВ, по характеру молекулярно-массового распределения алканов согласно химической классификации Ал. А. Петрова относится к типу А<sup>1</sup> (рис. 9) [138].

Установлено, что процессы преобразования керогенов в породах разных литолого-фациальных типов в среде СКВ сопровождаются деструкцией сера- и кислородсодержащих связей с отрывом алкильных заместителей, что приводит к возрастанию содержания ароматического углерода, по сравнению с алифатическим, снижению количества атомов водорода, непосредственно связанных с кольцевыми ароматическими структурами, и увеличению степени конденсации последних. Аналогичные изменения выявлены в структуре смол и асфальтенов, однако наиболее интенсивные преобразования протекают в структуре керогенов, что подтверждается увеличением концентрации в них свободных радикалов. В смолах возрастает содержание сульфоксидных S=O-структур, которые являются наиболее окисленными высокомолекулярными структурами сланцевой нефти. Выявлен характер распределения биогенных, радиоактив-

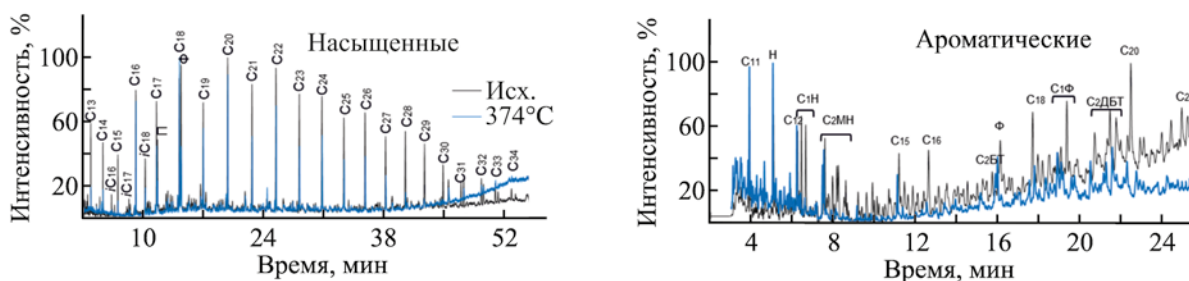
## 1. Чишминская площадь Ромашкинского месторождения (1720 м)



## 2. Тавельское месторождение (1768 м)



## 3. Западно-Корововская площадь Бавлинского месторождения (1719 м)



**Рис. 9.** Хроматограммы насыщенных и ароматических УВ доманиковых пород различных месторождений до и после экспериментов по общему ионному току (ТIC) [137]. Насыщенные УВ:  $C_n$  – *n*-алканы,  $iC_n$  – изопреноидные алканы, П – пристан, Ф – фитан. Ароматические УВ:  $C_n$  – арилизопреноиды,  $C_nH$  – нафталины,  $C_nФ$  – фенантрены,  $C_nБТ$  – метилбензотиофены,  $C_nЛБТ$  – дибензотиофены.

ных и редкоземельных МЭ в смолах, асфальтенах и керогенах до и после обработки пород в СКВ [90]. Установлено, что в керогенах содержатся в высоких концентрациях железосодержащие минералы: пирит, марказит, и оксиды железа, которые не удаляются из его структуры при растворении пород кислотами.

Состав УВ, сохранившихся в пористой матрице доманиковых пород с разных территорий Волго-Уральской нефтегазоносной провинции в течение эволюционных преобразований, и образовавшихся в результате лабораторных экспериментов при воздействии на породу температур 200, 250, 300

и 350°C в гидротермальной среде в присутствии  $CO_2$ , изучен в работах [139–141]. Установлено, что при температурах 300 и 350°C процессы разложения керогена и деструкции высокомолекулярных компонентов приводят к заметному увеличению содержания УВ в породе и более полному их извлечению. Обработка породы при более низких температурах 200 и 250°C способствует более интенсивному извлечению из нее свободных УВ, не оказывая существенного влияния на разложение керогена.

Результаты экспериментов по изучению процесса внутрислоевой конверсии керогена породы



Баженовской Свиты в СБВ и СКВ при температурах 300, 350, 400 и 480°C и давлении 30 МПа показали [142], что «окно генерации УВ» для пород с высокой степенью зрелости керогена соответствует температурному интервалу 400–480°C, а для пород с низкой степенью зрелости керогена – 325–350°C. Вторичный крекинг нефти и образование кокса начинается при 480°C. Авторы [143] сделали предположение, что лабораторные эксперименты по моделированию влияния тех или иных факторов на эффективность преобразования высокомолекулярных битуминозных компонентов и керогенсодержащих пород в условиях паротеплового, субкритического и сверхкритического флюидного воздействия не всегда достаточно информативны из-за недостаточного использования геологических данных, что усложняет экстраполяцию полученных результатов на реальные объекты.

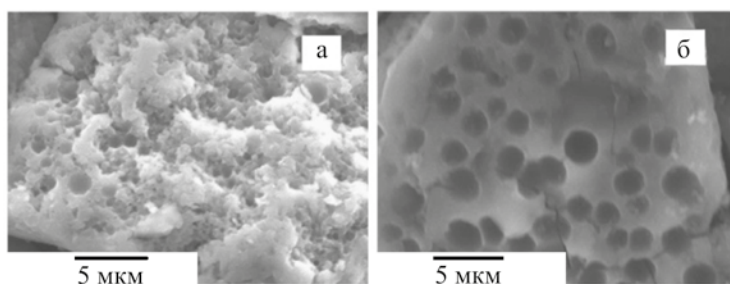
В работе [143] предложена модель образования и вытеснения нефти ShellGenex, которая позволяет оценить: ее первичную миграцию через породы, направленность преобразования тяжелых компонентов и роль свободных радикалов в кинетике крекинга УВ. В настоящее время общепризнано, что разложение органических веществ сопровождается сложными цепными реакциями с участием радикалов. Разложение керогена приводит к потере значительной его части в виде тяжелых соединений смол и асфальтенов до их распада на более легкие соединения. Большинство УВ образуется не непосредственно из керогена, а путем крекинга тяжелых смол и асфальтенов. Реакции крекинга генерируют высоко реактивные свободные радикалы, которые, в свою очередь, атакуют другие УВ, создавая более активные радикалы в результате разрыва С–С-связей. На стадии распространения свободные радикалы действуют как своего рода катализаторы в цепной реакции. Средний размер свободных радикалов уменьшается при образовании УВ нефти, а также при крекинге УВ газов. Молекулы нефти удаляются из керогена в момент их образования. В предложенной модели ShellGenex лимитирующей стадией первичной миграции считается медленная диффузия нефти через сам кероген. Авторы приходят к выводу, что наличие воды в замкнутой системе пиролиза делает процесс более похожим на естественное образование нефти.

Результаты изучения процессов нефтеобразования и нефтевытеснения на примере экспериментов по водному пиролизу незрелых, богатых ОВ сланцевых пород Цяньцзян (Китай), содержащих кероген II типа, при температурах 260–380°C, давлениях 46.6–103.7 МПа в течение 48 ч приведены в работе [144]. Высокое давление в экспериментах моделировало повышенное давление в покрывающих породах. Результаты анализов показали, что нейтральные соединения азота присутствуют только в вытесненной из пород нефти и в свободном битуме, в то время как кислые соединения, содержащие карбоксильные функциональные группы, преобладают в битуме, связанном с породой. По мнению авторов, взаимодействие между битумом и минеральной матрицей породы или керогеном обеспечивают функциональные группы с высокой полярностью кислородсодержащих соединений и оксигенированных соединений азота. Результаты исследований также показали, что содержание полярных компонентов в сланцах тесно связано с термическим созреванием ОВ и процессами вытеснения нефти из минеральной матрицы сланцевой породы.

Таким образом, использование СБВ и СКВ для преобразования ОВ нефтеносных песков и керогенсодержащих сланцевых пород приводит к повышению выхода и улучшению группового состава извлекаемых продуктов преобразования по сравнению с безводными термическими процессами.

#### СПОСОБЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ КОКСООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Одна из сложных проблем, возникающих в процессах добычи и переработки тяжелого углеводородного сырья с использованием водных сред, считается образование кокса [72, 81, 104, 127, 145, 146]. Тоуфигхи с соавт. [147] пришли к выводу, что кокс образуется в результате реакций уплотнения полициклических ароматических фрагментов асфальтенов на активных центрах катализатора, где происходит межмолекулярная рекомбинация фрагментов, а также протекают реакции активированных асфальтеновых радикалов с низкомолекулярными радикалами. Согласно теоретическим



**Рис. 10.** СЭМ-фотографии кокса, полученные через 15 мин реакции пиролиза без воды (а) и в присутствии СКВ (б) при температуре реакции 450°C.

расчетам, метилзамещенные ароматические УВ и олефины с короткими цепями обладают самой высокой активностью в процессах образования кокса [111, 147–151].

Ватанабэ с сотр. [152] исследовал морфологию поверхности кокса, образованного в процессе пиролиза асфальтенов в отсутствие и в присутствии СКВ при температуре 450°C, с применением метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Показано, что в отсутствие СКВ большая часть кокса образовывалась в виде слипшейся структуры из мелких частиц, в то время как в присутствии СКВ кокс имел пористую структуру (рис. 10).

Авторы работы [153] исследовали процессы формирования кристаллической структуры кокса в промышленных процессах коксования остатков переработки нефти и вторичных нефтепродуктов. Авторы предполагают, что коксы, получаемые коксованием остатков переработки нефти, являются химически стабильными и инертными веществами, содержащими 88–95% углерода, 3–4% водорода, 1–2% азота, 0.58–6% серы и 1–7% кислорода.

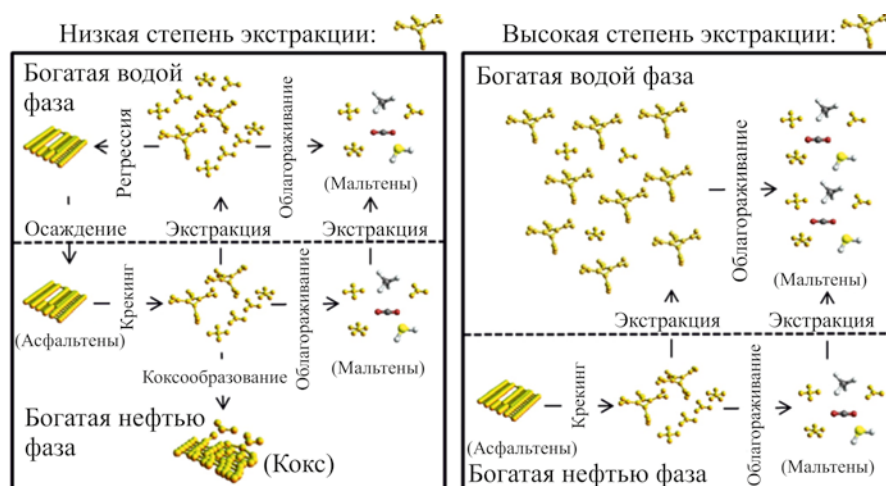
Коксы имеют структуру пространственного полимера, состоящего из упорядоченных в двумерной плоскости ароматических колец, связанных углеродными цепочками, составляющими неупорядоченную их часть. Поры, размеры и формы кокса меняются в зависимости от исходного сырья, технологических условий коксования и прокаливания. В процессах коксования и прокаливания в восстановительной среде происходит деструкция гетероатомных и углеродсодержащих связей в структуре кокса, в результате чего из нее удаляется влага и летучие вещества, происходит усадка и уплотнение,

формируется кристаллическая решетка. Структура прокаленного нефтяного кокса состоит из кристаллитов различных размеров и ориентации.

Сато с сотр. [104] предположили, что в реакционной среде СКВ нефть существует в виде двух фаз: одна фаза обогащена водой, другая – нефтью. Механизм образования кокса в процессе преобразования тяжелой нефти в СКВ авторы объясняют следующим образом: легкие фракции концентрируются в водной фазе, где они могут подвергаться дальнейшему крекингу, реагируя с небольшими радикалами с образованием легких УВ, в то время как тяжелые фракции концентрируются в нефтяной фазе. Когда концентрация тяжелых нефтяных фракций превышает их растворимость в нефтяной фазе, то они, из-за малого количества небольших радикалов, способны объединяться в ассоциаты с образованием кокса, выпадающего в осадок.

Вилькаэс [118] сообщил, что непрерывная экстракция битума Канадского нефтеносного песка СКВ при температуре 340–440°C и давлением до 29 МПа в колонном проточном реакторе позволила добиться одновременного повышения конверсии битума и подавления образования кокса. Авторы проанализировали механизм подавления образования кокса, схема которого представлена на рис. 11, и пришли к мнению, что кокс образуется в результате реакции конденсации и полимеризации фрагментов или фракций асфальтенов через стадию образования ароматических прекурсоров кокса – промежуточных соединений с асфальтеновой ароматической структурой в центре.

Согласно предложенному механизму, образование кокса, а также подавление или уменьшение его



**Рис. 11.** Схематическое изображение механизма образования кокса в колонном проточном реакторе [118]. Слева – низкие уровни извлечения прекурсоров кокса из нефтяной фазы, справа – высокие уровни извлечения прекурсоров кокса из нефтяной фазы.

образования тесно связано с эффективностью извлечения прекурсоров кокса из фазы обогащенной нефтью и их переходом в водную фазу, где происходит их концентрация. Низкий уровень извлечения асфальтенов приводит к образованию кокса в нефтяной фазе, тогда как высокий уровень извлечения прекурсоров в колонной проточной системе подавляет коксообразование и способствует облагораживанию битума.

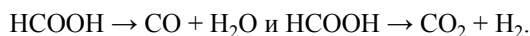
Образование кокса в реакционной системе происходит в результате дефицита водорода [154, 155]. За последние несколько лет были разработаны многочисленные технологии, обеспечивающие альтернативу молекулярному водороду. Для гидрирования новообразованных радикалов при облагораживании тяжелой нефти непосредственно в пласте эффективной технологией долгое время считалось гидротермальное воздействие, основанное на образовании водорода *in situ* по реакции паровой конверсии УВ:  $C_nH_m + nH_2O \leftrightarrow nCO + (n + m/2)H_2$  [62]. Берковиц с сотр. [156] показали, что воздействие СКВ с добавлением CO при температуре 400°C и давлениях 14–24.5 МПа на нефтеносные пески Атабаска значительно снижает коксообразование за счет образования активного водорода по реакции «water gas shift reaction, WGSR»:  $CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$ . Однако, по мнению других авторов [157, 158] количество образуемого водорода по дан-

ной реакции недостаточно для достижения высокой степени гидрирования органических веществ. Важным шагом в решении данной проблемы стало использование соединений, которые могут быть донорами водорода, а также катализаторов гидрирования и термического окисления.

**Доноры водорода.** В качестве доноров водорода могут выступать соединения с подвижной связью C–H, обратимо отдающие свой атом водорода в реакциях гидрирования и дегидрирования. Они также, как и атомы водорода, способны ингибировать радикальные фрагменты, образующиеся в результате деструкции высокомолекулярных компонентов нефти, и предотвращать, тем самым, процесс формирования кокса. Как правило, это соединения с биароматической или нафтено-ароматической структурами как, например тетралин [159]. Повышение эффективности доноров водорода и снижения выхода кокса добиваются также при их совместном использовании с полярными растворителями [160]. Применение только растворителей без доноров, таких как ароматические УВ нафталинового, фенантренового и дибензотиофенового ряда, толуол, хинолин, способствует возникновению ретроградных реакций, аналогично тому, когда растворитель отсутствует. Так, хинолин эффективен только в присутствии аммониевого тетрагидромолибдата и водорода, что объясняется его

гидрогенизацией и переходом в тетрагидрохинолин, который и выступает как донор. При использовании чистого толуола также протекают ретроградные реакции, но при добавлении тетрагидрохинолина их общая скорость заметно падает.

Донорами водорода могут служить органические соединения с низким окислительным потенциалом [64, 161], а также протонные растворители с атомами водорода, расположенными рядом с гетероатомами, такими как кислород, азот и сера [162]. Эти соединения способны образовывать при диссоциации ионы водорода  $H^+$  (протоны) и в процессе дегидрирования легко передавать атомарный водород радикальным фрагментам, а также выделять некоторое количество водорода в молекулярном виде. Как показывают исследования последних лет [163], кислоты и спирты могут уменьшить или полностью исключить использование чистого водорода при производстве дизельных топлив. Однако в присутствии кислот реализуется ионный механизм переноса водорода, предполагающий их деструкцию по нижеприведенным схемам, например в случае муравьиной кислоты [66, 104]:



Катализаторы на основе благородных металлов, Ni или Cu могут способствовать переносу водорода, [164]. Гидрирование с переносом водорода донора устраняет многие трудности, связанные с дозировкой и распределением газообразного водорода.

Наиболее широко используемыми соединениями в качестве доноров водорода в процессах облагораживания тяжелого углеводородного сырья являются тетралин, муравьиная кислота, спирты, амины, циклогексан, метилбензол и метилциклогексан [64, 66, 104, 161–165]. Наиболее высокой активностью обладают УВ с нафтеновой структурой (циклогексаны, декалины, тетралины), что связано с их более высокой активностью в реакциях ароматизации по сравнению с изопарафинами и большим количеством доступного водорода по сравнению с аренами [165].

Лю и Фан показали [166], что вязкость нефти из месторождения Ляохэ (Китай) после воздействия на нее водяным паром при 240°C (время воздей-

ствия 24 ч) постепенно увеличивалась в течение 5–20 дней. Использование дополнительно в качестве донора водорода 0.8%-ного тетралина при данных условиях воздействия позволило снизить вязкость нефти на 21.5%. В другой работе этих же авторов [167] и в тех же самых условиях, изучено изменение вязкости тяжелой нефти Ляохэ под воздействием водяного пара, никельсодержащего катализатора и различных доноров водорода, таких как тетралин, дигидроантрацен, муравьиная кислота и метилформиат. Муравьиная кислота и метилформиат показали себя как лучшие доноры водорода вследствие своего специфического строения: карбоксильная группа муравьиной кислоты непосредственно связана с атомом водорода, тогда как молекула метилформиата содержит как карбонильную, так и сложноэфирную группу [154].

Сато с соавт. [104] исследовали эффективность воздействия СКВ и муравьиной кислоты на подавление коксообразования в процессах облагораживания битума при температурах от 673 до 753 К и при соотношении вода/нефть от 0 до 3. Воздействие на битум СКВ в присутствии муравьиной кислоты привело к наименьшему образованию кокса и высокой степени разложения асфальтенов по сравнению с безводной системой. Кроме того, увеличение водонефтяного отношения способствовало как разложению асфальтенов, так и подавлению коксообразования. Авторы полагают, что муравьиная кислота блокирует реакционные центры углеводородных фрагментов и ингибирует процессы коксообразования.

В работе [92] показано, что добавление пропанола-1 в реакционную среду СКВ приводит к увеличению содержания смол и ароматических УВ более чем в два раза в составе извлекаемой из керогенсодержащей породы сланцевой нефти. Среди ароматических УВ возрастает концентрация фенантронов и дибензотиофенов. Содержание насыщенных УВ снижается, в их составе увеличивается доля высокомолекулярных *n*-алканов состава  $C_{17}$ – $C_{27}$ . Кероген породы в среде СКВ с добавлением пропанола-1 разлагается на 99%, при этом образования кокса и нерастворимых углистых веществ типа карбенов/карбоидов не наблюдалось, по сравнению с контрольным экспериментом. Можно полагать, что увеличение содержания в сланцевой нефти ароматических УВ будет способствовать растворению и

более полному извлечению высокомолекулярных компонентов из плотных высокоуглеродистых доломитовых пород нетрадиционных коллекторов.

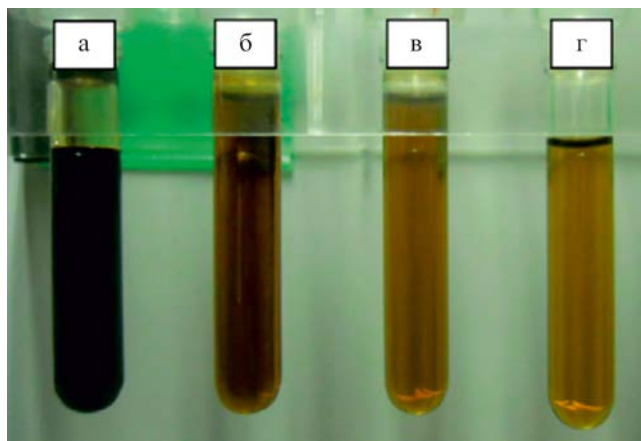
Результаты экспериментов по воздействию СБВ и СКВ на образцы сланцевых пород и углей из месторождений России, Эстонии, Болгарии, Узбекистана при 573–673 К в присутствии  $C_6$ -углеводородов,  $C_1$ – $C_3$ -спиртов, а также  $CO_2$  представлены в работе [8]. Показано, что выход экстракта зависит не только от метода воздействия на сланцевую породу/уголь, но и от содержания в исходном сырье водорода и гетероэлементов O, N и S. Установлено, что конверсия сланцевых пород в водных растворах с добавками может привести к повышению выхода экстрактов и к химической модификации керогена, что позволяет синтезировать индивидуальные и гомологичные соединений с определенными функциональными группами.

**Катализаторы гидрирования.** Результаты экспериментальных исследований [168–170] показали, что катализаторы на основе Mo, Ni, Co и Fe могут ускорить перенос атомов водорода к радикалам органических молекул, образующихся в процессах деструкции компонентов тяжелой нефти, эффективно предотвращая их агрегацию, концентрацию и полимеризацию и, следовательно, сводить к минимуму процессы образования кокса [168]. Эффективность применения катализаторов гидрирования зависит от наличия в реакционной системе водорода, вводимого извне или образующегося *in situ* [154]. Авторами работы [19] проведены эксперименты по некаталитическому и каталитическому акватермолизу высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения в присутствии нефтерастворимого никель- и кобальтсодержащего катализатора, донора водорода (тетралина) и порообразующего минерала каолина при температуре 300°C в течение 5 ч. Показано, что при каталитическом акватермолизе тяжелой нефти происходит значительное увеличение легких фракций 70–250°C (на 23 мас. %), *n*-алкилбензолов, и снижение содержания смол в 1.7 раза, что привело к снижению вязкости на 98%. Основное отличие преобразования нефти в присутствии катализатора и донора водорода состоит в активации протекания реакций деструкции по связям C–C, C–N, C–O и C–S и блокировании реакций полимеризации, то есть, соответственно, меньшем коксообразовании.

В работах [169, 170] исследован процесс акватермолиза нефтенасыщенных пород из месторождения Бока-де-Харуко (Куба) в присутствии никельсодержащего катализатора и донора водорода (растворитель – нефрас) при температуре 300°C, давлении 50–80 бар в течение 48, 72 и 96 ч. Исследователи полагают, что формирование активной формы катализатора, представляющей собой нанодисперсные смешанные оксиды и сульфиды никеля, происходит непосредственно в зоне реакции. Лабораторные эксперименты показали, что преобразованная нефть характеризуется меньшим содержанием смол и асфальтенов и увеличенным содержанием насыщенных УВ. Процессы расщепление слабых связей C–S в смолах и асфальтенах, реакции раскрытия цикла, отщепление алкильных заместителей от асфальтенов и ингибирование реакций полимеризации привели к снижению средней молекулярной массы смол и асфальтенов.

**Катализаторы окислительного крекинга.** Для подавления процессов образования кокса при добычи и переработке тяжелого нефтяного сырья применяются также катализаторы окислительного крекинга [171], которые должны быть устойчивы в СБВ и СКВ и способны изменять степень окисления металлов при восстановлении углеводородами и последующем окислении водой. Наиболее изучены катализаторы на основе оксидов железа [171] и церия [172]. Дейхоссейни с сотр. [172] изучали процесс крекинга битума из Канадского нефтеносного песка в СКВ при 723 К с использованием нанокатализатора  $SeO_2$  в виде двух структурных форм – октаэдрической и кубической. Результаты показали, что после крекинга в СКВ содержание асфальтенов снизилось с 18 до 5.1 и увеличилось содержание мальтенов (до 2.8%) в зависимости от структуры катализатора. Образование кокса наблюдалось лишь в отсутствие катализатора (рис. 12). Добавление наночастиц  $SeO_2$  значительно увеличивает конверсию асфальтенов и снижает выход кокса. Эти эффекты еще больше усиливались с увеличением количества загрузки  $SeO_2$ .

По сравнению с октаэдрическим  $SeO_2$ , более низкий выход кокса наблюдался с  $SeO_2$  кубической структуры из-за его более высокой окислительной способности и небольшого размера частиц. Авторы полагают, что скорость разрыва C–C-связей в каталитическом крекинге зависит от количества



**Рис. 12.** Битум и полученная нефть с 1-метилнафталином: а) – исходный битум; б) – нефть, полученная без катализатора; в) – нефть, полученная с октаэдрическим  $\text{CeO}_2$ ; г) – нефть, полученная с кубическим  $\text{CeO}_2$  [172].

генерированного активного кислорода и активного водорода, образующихся в результате окислительно-восстановительных реакций между СКВ, катализатором и тяжелыми компонентами битума. В работе проведена оценка окислительной способности катализаторов, их влияния на эффективность крекинга битума и на состав образующихся газов, а также рассмотрена роль воды в каталитическом крекинге битума. Активный кислород, генерированный при диссоциации воды ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{адсорбированный кислород}$ ) на поверхности катализатора, активирует дополнительное высвобождение кислорода через окислительно-восстановительный цикл  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ , что приводит к интенсивной окислительной деструкции компонентов тяжелой нефти.

Хоссенпур [171] исследовал каталитический эффект наночастиц оксида железа – гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), нанесенных на кремнезем, в процессах крекинга тяжелого нефтяного остатка в СКВ при температуре  $450^\circ\text{C}$  и давлении 400 бар. Результаты показали, что добавление наночастиц оксида железа эффективно подавляет образование кокса. Активные формы кислорода, образующиеся из  $\text{H}_2\text{O}$ , адсорбируются на поверхности частиц катализатора, где на границе раздела твердой и жидких фаз протекают реакции окислительного крекинга компонентов тяжелой нефти. Активные формы водорода взаимодействуют с образующимися низкомо-

лекулярными радикалами органических молекул, что приводит к образованию легких УВ. Согласно предложенной авторами схеме, с одной стороны происходит термолит тяжелых компонентов нефти по свободно-радикальному механизму через разрыв  $\text{C}-\text{C}$ -связей,  $\beta$ -расщепление и  $\text{H}$ -насыщение, а с другой – окислительный крекинг на поверхности катализатора, то есть на границе раздела твердых и жидких фаз. Все виды радикалов, образующихся в результате термолита или каталитического крекинга, могут быть насыщены образующимся *in situ* водородом. При этом получающиеся легкие фракции нефти также ингибируют процесс возникновения цепных реакций и дальнейший распад радикалов, приводящий к образованию смол и асфальтенов с последующим их фазовым переходом в кокс. В СКВ существует два пути образования водорода: во-первых, в результате протекания окислительно-восстановительных реакций крекинга тяжелых компонентов нефти и диссоциации воды на поверхности катализатора, во-вторых – в процессе термической деструкции высокомолекулярных компонентов нефти по кислородсодержащим связям  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  и  $-\text{COOR}$  в эфирах,  $\text{C}=\text{O}$  в кетонах и  $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$  в карбоновых кислотах с образованием  $\text{CO}$ , который далее при взаимодействии с водой по реакции WGSR образует водород и углекислый газ [173].

Таким образом, присутствие кокса пористой структуры в процессе воздействия СКВ на тяжелое углеводородное сырье может быть снижено за счет добавления доноров водорода, блокирующих радикальные реакции. В этом качестве них, согласно многочисленным публикациям, выступают такие соединения, как тетралин, дигидроантрацен, муравьиная кислота, метилформиат,  $\text{C}_6$ -углеводороды,  $\text{C}_1-\text{C}_3$ -спирты. Значительному снижению количества кокса в составе продуктов содействует присутствие катализаторов гидрирования и окислительного крекинга. Эффективность катализаторов гидрирования на основе  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Fe}$ , согласно литературным данным, зависит от наличия в реакционной системе водорода, вводимого извне или образующегося *in situ*. В случае же использования катализаторов окислительного крекинга предполагается несколько иной механизм действия. С одной стороны, происходит термолит тяжелых компонентов нефти по свободно-радикальному меха-



низму через разрыв С–С-связей, а с другой – идет образование синглетного кислорода и свободных радикалов  $\text{OH}\cdot$  и  $\text{OON}\cdot$  на поверхности катализатора, что приводит к появлению кислородсодержащих соединений.

### КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ МИНЕРАЛЬНОЙ МАТРИЦЫ ПОРОД В ПРЕОБРАЗОВАНИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА *In Situ*

Поиск оптимальных технологий добычи тяжелой нефти из битуминозных терригенных и карбонатных пород, а также сланцевой нефти из плотных низкопроницаемых керогенсодержащих пород служит поводом к изучению комплексного влияния гидротермальных и каталитических процессов на свойства ОВ и тяжелой нефти в присутствии породообразующих минералов. Во многих работах [19, 20, 63, 146, 174–176] показана важная роль породообразующих минералов в химических и физических процессах преобразования состава тяжелой нефти в условиях моделирующих тепловое воздействие на продуктивный пласт и ее извлечение. Высокотемпературное превращение компонентов нефти при воздействии водяного пара в присутствии породообразующих минералов *in situ* Хайн с соавт. в 1982 г назвал аквагермолизом [146]. В работе [175] исследовано влияние минеральной составляющей на образование нефти из керогена сланца Хуадань (Китай) в экспериментах по безводному пиролизу при температуре 500°C с различными минералами: кальцитом, каолинитом, гипсом и монтмориллонитом. Из-за сильной каталитической активности монтмориллонит и гипс способствовали образованию низкомолекулярных УВ состава  $\text{C}_7\text{--C}_{12}$  и сводили к минимуму образование остаточных продуктов, что указывает на их кислотную активность по Льюису. Показано, что кальцит, наоборот, препятствует образованию новых УВ.

Монтгомери с соавт. [176] представили результаты экспериментов с образцом породы с территории штата Аляска (США) и экстрагированной из него нефти, проведенных при температуре 250–300°C в среде воды в течение 24 ч. Продукты реакции всех экспериментов включали газы, нефтяные УВ, водо-

растворимые продукты и нерастворимые остатки. По мнению авторов, на процесс преобразования ОВ пород в первую очередь влияют давление и температура экспериментов, а во вторую очередь – каталитический эффект минеральной матрицы породы. Отличительная особенность эксперимента в присутствии минеральной составляющей породы – снижение температуры образования сероводорода как минимум на 50°C, что свидетельствует о протекании более интенсивных процессов десульфурзации ОВ.

В работах [27, 102, 105, 133, 177–179] отражены результаты исследований по преобразованию тяжелой нефти и ОВ высокоуглеродистых доманиковых пород с участием породообразующих минералов в гидротермальных процессах. В работе [180] выявлены особенности изменений в компонентном, структурно-групповом и углеводородном составе тяжелой нефти Ашальчинского месторождения из пермских отложений Татарстана при 360°C и давлениях от 6.5 до 21.7 МПа в присутствии твердых пористых сорбентов: кремнезема и двух видов глинистых минералов – бентонита и каолина, в восстановительной среде. Под воздействием гидротермально-каталитических факторов в нефти снижается содержание спиртобензольных и бензольных смол и увеличивается содержание УВ и асфальтенов. Установлено, что образование асфальтенов происходит более интенсивно на бентоните, а УВ – на кремнеземе. Выявлены изменения в составе образующихся газов. Показано влияние воды на каталитическую способность сорбентов изменять качественные характеристики тяжелой нефти по сравнению с сухими опытами.

В работе [181] показано, что породы с разным минеральным составом отличаются не только содержанием и составом ОВ, в том числе и керогена, но и содержанием микроэлементов, которые могут проявлять каталитические свойства к различным компонентам нефти в процессах разработки месторождений тепловыми методами. Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой выявлены отличительные особенности состава и распределения биогенных, редкоземельных и радиоактивных микроэлементов в составе пород из доманиковых отложений разных литолого-фациальных типов территории Татарстана. Среди биогенных микроэлементов наибольшие concentra-

ции приходится на Fe, V, Ti, Mn, Zn и др., которые широко используются в гидротермально-каталитических процессах преобразования тяжелой нефти.

Эффект каталитической активности железосодержащих минералов – пирита и гематита исследован при гидротермальном воздействии на ОВ карбонатно-кремнистой породы из доманиковых отложений Березовской площади Ромашкинского месторождения. [179] Опыты проведены в углекислотной среде при температуре 300°C, давлении 6.4 МПа. В присутствии природных минералов увеличивается выход нефтяного экстракта, в групповом составе которого увеличивается содержание насыщенных УВ и почти в два раза снижается содержание асфальтенов.

Авторы работы [182] исследовали влияние минеральной матрицы сланцевой породы Парижского нефтегазоносного бассейна (Франция) на процессы разложения керогена в условиях пиролиза по методу Rock-Eval в интервале температур от 250 до 600°C. Установлено, что глинистые минералы наиболее активно «удерживают» высокомолекулярные соединения и способствуют их закоксовыванию при повышении температуры. Если минерал обладает каталитической активностью, такой как монтмориллонит, это «удержание» сопровождается образованием низкомолекулярных УВ (олефинов, моноциклических соединений, а также ароматических УВ). Углеродный остаток, образующийся на минерале, локально имеет структуру «дографитового» типа. Присутствие двухвалентных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в монтмориллоните делает его каталитическую активность выше, чем у одновалентных катионов  $\text{Na}^+$ . В случае других глинистых минералов (каолинит, иллит, аттапульгит) каталитическая активность значительно слабее (каолинит) или отсутствует (аттапульгит).

Для оценки адсорбционного и каталитического действия карбонатов и силикатов на ОВ сланцевых пород месторождения Алексинак (Сербия) авторами работы [183] были выделены свободные и связанные битумы, которые были проанализированы геохимическими методами. Результаты показали, что битумы, связанные с карбонатами и силикатами, имеют значительно более высокое содержание полярных компонентов и более низкое содержание предельных УВ и ароматических соединений по

сравнению со свободными битумами в сланцах, что свидетельствует об адсорбционном влиянии на их состав породообразующих минералов.

В работе [137] выявлены преобразования не только в составе ОВ, но и в минеральном составе доманиковых пород с разных площадей территории Татарстана. Так, под воздействием СКВ наблюдалось выделение отдельной фазы монтмориллонита из слюды в карбонатно-кремнистой породе Ромашкинского месторождения, образование ксонотлита из кварца и кальцита в породе Тавельского месторождения, и частичное преобразование доломита в кальцит в карбонатной породе Бавлинского месторождения. Воздействие СБВ при 320°C и СКВ при 374°C может привести к значительному увеличению нефтеотдачи доманиковых пластов благодаря увеличению суммарной поверхности поровых каналов как в самой породе, так и керогене.

В работе [142] также показано, что после гидротермальных экспериментов с плотной породой из отложений Баженовской свиты (температура 300–350°C более 1 ч) пористость породы увеличилась с 0.88 до 2.20%, а проницаемость – с  $0.07 \times 10^{-5}$  до  $3.5\text{--}5.4 \times 10^{-5}$  мД. По мнению авторов, увеличение пористости и проницаемости пород будет способствовать прогреву более глубоких областей пласта и снижению энергозатрат при разработке Баженовской свиты с применением гидротермальных технологий.

Таким образом, преобразование высокомолекулярных компонентов в СБВ и СКВ зависит и от минерального состава вмещающих их пород. Наряду с увеличением пористости и проницаемости проявляются их адсорбционные и каталитические свойства. Так, глинистые минералы способствуют образованию не только низкомолекулярных УВ, но и наиболее активно «удерживают» высокомолекулярные соединения и способствуют их закоксовыванию при повышении температур. При этом образование асфальтенов происходит более интенсивно на бентоните, а УВ – на кремнеземе. Наличие в минеральной матрице железосодержащих минералов (пирита и гематита) приводит в среде СБВ к увеличению выхода нефтяной фракции из сланцевых пород. Десульфуризация высокомолекулярных компонентов в присутствии минералов горных пород протекает более интенсивно по сравнению с экспериментами без их добавления.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ современного состояния проблемы преобразования высокомолекулярных углеводородных компонентов битуминозных и сланцевых пород в подвижные УВ показал перспективность применения водных сред в различных фазовых состояниях. Дана общая характеристика высокоуглеродистых сланцевых и доманиковых пород, рассмотрены особенности фазового состояния воды в условиях высоких температур и давлений. Так, в СБВ, которая в интервале температур от 150 до 350°C и давлений от 0.5 до 25 МПа обладает свойствами полярного растворителя, протекают реакции по ионному механизму с участием заряженных частиц  $H^+$  и  $OH^-$ . А в СКВ при 374°C и 22.1 МПа и выше, проявляющей себя как неполярный «органический» растворитель, преобразования осуществляются по свободно-радикальной схеме вследствие гомолитического разрыва связи  $H-OH$ . Реализация различных механизмов преобразования ОВ пород в зависимости от агрегатного состояния водных сред позволяет прогнозировать состав образующихся продуктов.

2. Возможные пути преобразования высокомолекулярных компонентов (полициклических и гетероатомных соединений), входящих в состав тяжелой нефти и ОВ пород, представлены в литературе по результатам изучения поведения модельных соединений в СБВ- и СКВ-средах. Термическое разложение полиароматических соединений в СБВ по механизму необратимого гидролиза приводит к образованию кислородсодержащих УВ. А в СКВ реализуется радикальная деструкция связи  $C-S(N)$  в гетеросодержащих соединениях, включая и циклические структуры. Наиболее детально на данный момент исследованы закономерности преобразования асфальтенов, как компонентов, в наибольшей степени определяющих низкую подвижность высоковязкой нефти. Радикальная деструкция асфальтенов сопровождается отрывом периферийных групп и образованием полициклических соединений с большой ароматичностью и степенью конденсации.

3. Использование СБВ и СКВ для преобразования тяжелого углеводородного сырья приводит к повышению выхода и улучшению группового состава продуктов по сравнению с безводными термическими процессами. Высокое содержание

асфальтенов и полярных соединений в их составе указывает, что водная среда действует не только как растворитель, но и вступает в реакции с битуминозными компонентами и ОВ. Присутствие образующегося в этих условиях кокса пористой структуры может быть снижено за счет добавок доноров водорода, блокирующих радикальные реакции. В этом качестве, согласно многочисленным публикациям, выступают такие соединения, как тетралин, дигидроантрацен, муравьиная кислота, метилформиат,  $C_6$ -углеводороды,  $C_1$ - $C_3$ -спирты. Значительному снижению количества кокса в составе продуктов содействует присутствие катализаторов гидрирования и окислительного крекинга. Эффективность катализаторов гидрирования на основе  $Mo$ ,  $Ni$ ,  $Co$  и  $Fe$ , согласно литературным данным, зависит от наличия в реакционной системе водорода, вводимого извне или образующегося *in situ*. В случае же использования катализаторов окислительного крекинга предполагается несколько иной механизм действия. С одной стороны, происходит термолиз тяжелых компонентов нефти по свободно-радикальному механизму через разрыв  $C-C$ -связей, а с другой – идет образование синглетного кислорода и свободных радикалов  $OH^*$  и  $OOH^*$  на поверхности катализатора, что приводит к появлению кислородсодержащих соединений.

4. Преобразование высокомолекулярных компонентов в СБВ и СКВ зависит и от минерального состава вмещающих их пород. Наряду с увеличением пористости и проницаемости проявляются их адсорбционные и каталитические свойства. Так, глинистые минералы способствуют образованию не только низкомолекулярных УВ, но и наиболее активно «удерживают» высокомолекулярные соединения и способствуют их закоксовыванию при повышении температур. При этом образование асфальтенов происходит более интенсивно на бентоните, а УВ - на кремнеземе. Наличие в минеральной матрице железосодержащих минералов (пирита и гематита) приводит в среде СБВ к увеличению выхода нефтяной фракции из сланцевых пород. Десульфуризация высокомолекулярных компонентов в присутствии минералов горных пород протекает более интенсивно по сравнению с экспериментами без их добавления.

Таким образом, анализ результатов исследований, приведенных в открытых литературных

источниках, показывает перспективы использования СБВ и СКВ для разработки плотных низкопроницаемых битуминозных и сланцевых пород нетрадиционных коллекторов с учетом особенностей их органического и минерального состава.

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90112. Г.П. Каюкова и И.П. Косачев принимали участие в консультациях по этапам работы в рамках государственного задания Института органической и физической химии им. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Насырова Зухра Рамисовна – аспирант, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1110-9752>

Каюкова Галина Петровна – д.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5707-7370>

Косачев Игорь Павлович – к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2384-3310>

Вахин Алексей Владимирович – к.тех.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5168-7063>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Funazukuri T., Yokoi S., Wakao N.* Supercritical fluid extraction of Chinese Maoming oil shale with water and toluene // *Fuel*. Elsevier. 1988. V. 67. № 1. P. 10–14. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90004-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90004-X)
2. *Olukcu N., Yanik J., Saglam M., Yuksel M., Karaduman M.* Solvent effect on the extraction of Beypazari oil shale // *Energy & Fuels*. 1999. V. 13. № 4. P. 895–902. <https://doi.org/10.1021/ef9802678>
3. *Canel M., Missal P.* Extraction of solid fuels with sub-and supercritical water // *Fuel*. 1994. V. 73. № 11. P. 1776–1780. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90167-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90167-8)
4. *Yanik J., Yuksel M., Saglam M., Olukcu N., Bartle K., Frere B.* Characterization of the oil fractions of shale oil obtained by pyrolysis and supercritical water extraction // *Fuel*. 1995. Vol. 74. No 1. P. 46–50. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)P4329-Z](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)P4329-Z)
5. *Harfi K. El, Bennouna C., Mokhlisse A., Chanaa M. Ben, Lemee L., Joffre J., Ambles A.* Supercritical fluid extraction of Moroccan (Timahdit) oil shale with water // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999. V. 50. № 2. P. 163–174. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00028-5)
6. *Hu H., Zhang J., Guo S., Chen G.* Extraction of Huadian oil shale with water in sub-and supercritical states // *Fuel*. 1999. V. 78. № 6. P. 645–651. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00199-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00199-9)
7. *Deng S., Wang Z., Gu Q., Meng F., Li J., Wang H.* Extracting hydrocarbons from Huadian oil shale by sub-critical water // *Fuel processing technology*. 2011. V. 92. № 5. P. 1062–1067. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.001>
8. *Luik Lea H.L.* Extraction of fossil fuels with sub-and supercritical water // *Energy Sources*. 2001. V. 23. № 5. P. 449–459. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/009083101300058462>
9. *Hershkowitz F., Olmstead W.N., Rhodes R.P., Rose K.D.* molecular mechanism of oil shale pyrolysis in nitrogen and hydrogen atmospheres // *Geochemistry and Chemistry of Oil Shales*. 1983. V. 15. P. 301–316. <https://doi.org/10.1021/bk-1983-0230.ch015>
10. *Burnham A.K., Happe J.A.* On the mechanism of kerogen pyrolysis // *Fuel*. 1984. V. 63. № 10. P. 1353–1356. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90336-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90336-3)
11. *Zou C., Zhai G., Zhang G., Wang H., Zhang G., Li J., Wang Z., Wen Z., Ma F., Liang Y., Yang Z., Li X., Liang K.* Formation, distribution, potential and prediction of global conventional and unconventional hydrocarbon resources // *Petroleum Exploration and Development*. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina. 2015. V. 42. № 1. P. 14–28. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(15\)60002-7](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(15)60002-7)
12. *Chengzao J., Zheng M., Zhang Y.* Unconventional hydrocarbon resources in China and the prospect of exploration and development // *Petroleum Exploration and Development*. 2012. V. 39. № 2. P. 139–146. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(12\)60026-3](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(12)60026-3)
13. *Zou C.N., Zhu R.K., Wu S.T., Yang Z., Tao S.Z., Yuan X.J., Hou L.H., Yang H., Xu C.C., Li D.H.* Types, characteristics, genesis and prospects of conventional and unconventional hydrocarbon accumulations: taking tight oil and tight gas in China as an instance // *Acta Petrolei Sinica*. 2012. V. 33. № 2. P. 173–187.
14. *Грушевенко Д.А., Кулагин В.А.* Нетрадиционная нефть: технологии, экономика, перспективы. М.: ИНЭИ РАН, 2019. 62 с.
15. *Li N., Yan B., Xiao X.M.* A review of laboratory-scale research on upgrading heavy oil in supercritical water // *Energies*. 2015. V. 8. № 8. P. 8962–8989. <https://doi.org/10.3390/en8088962>

16. Закирова З.Р., Малова Ю.Н., Гарипова Л.Р., Мухаметзянова А.А., Ибрагимова Д.А., Петров С.М. Акватермолиз альтернативных источников нефти в условиях сверхкритического состояния воды // Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20. № 5. С. 30–33.
17. Антипенко В.Р., Каюкова Г.П., Абдрафикова И.М. Состав продуктов гидротермально-каталитической конверсии асфальтита Спиридоновского месторождения // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. С. 54–63. <https://doi.org/10.1134/s0028242119010040> [Antipenko V.R., Kayukova G.P., Abdrafikova I.M. Composition of hydrothermal-catalytic conversion products of asphaltite from the Spiridonovskoe Oilfield // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 1. P. 48–56. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010043>].
18. Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П., Романов Г.В., Туманян Б.П., Фосс Л.Е., Косачев И.П., Мусин Р.З., Рамазанова А.И., Вахин А.В. Превращения высоковязкой нефти при каталитическом и некаталитическом акватермолизе // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 4. С. 30–37.
19. Туманян Б.П., Синицин С.А., Петрухина Н.Н., Припахайло А.В. Перераспределение фракций асфальтенов в процессе термолиза остаточного нефтяного сырья // Технологии нефти и газа. 2014. № 2. С. 29–35.
20. Tumanyan B.P., Petrukhina N.N., Kayukova G.P., Nurgaliev D.K., Foss L.E., Romanov G.V. Aquathermolysis of crude oils and natural bitumen: chemistry, catalysts and prospects for industrial implementation // Russian Chemical Reviews. 2015. V. 84. № 11. P. 1145–1175. <https://doi.org/10.1070/rcr4500>
21. Fedyayeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. Peculiarities of composition of hydrocarbon and heteroatomic substances obtained during conversion of Kashpir oil shale in supercritical water // Russian J. of Physical Chemistry B. 2017. V. 11. № 8. P. 1246–1254.
22. Fedyayeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Dubov D.Y. Conjugated processes of black liquor mineral and organic components conversion in supercritical water // J. of Supercritical Fluids. 2019. V. 143. August 2018. P. 191–197.
23. Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Мокеев М.В. Изменения состава битумоида и химической структуры керогена при гидротермальном воздействии на породу // Геохимия. 2013. Т. 2013. № 9. С. 819–833. <https://doi.org/10.7868/s0016752513060034>
24. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 163. <https://doi.org/10.7868/S0028242113030027> [Bushnev D.A., Burdel'naya N.S. Modeling of oil generation by Domanik carbonaceous shale // Petrol. Chemistry. Springer. 2013. V. 53. № 3. P. 145–151. <https://doi.org/10.1134/S096554411303002X>]
25. Гафурова Д.Р., Корост Д.В., Козлова Е.В., Калмыков А.Г., Калмыков Г.А. Изменение пустотного пространства различных литотипов керогеносыщенных пород доманиковой формации при разных скоростях нагрева // Георесурсы. 2017. № 3. С. 255–263. <https://doi.org/10.18599/grs.19.3.17>
26. Закиева Р.Р., Петров С.М., Васильев Э.Р., Каюкова Г.П., Башкирцева Н.Ю. Влияние углеродистых добавок на превращения высокомолекулярных компонентов нефти в сверхкритической воде // Известия Уфимского научного центра РАН. 2020. № 1. С. 94–99. <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2020-0-1-94-99>
27. Petrov S.M., Ibragimova D.A., Safulina A.G., Vakhin A.V., Okekwe R.C., Karalin E.A. Conversion of organic matter in the carbonaceous medium in the supercritical water // J. of Petrol. Science and Engineering. 2017. V. 159. P. 497–505. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.060>
28. Sitnov S.A., Vakhin A.V., Mukhamatdinov I.I., Onishchenko Y.V., Feoktistov D.A. Effects of calcite and dolomite on conversion of heavy oil under subcritical condition // Petrol. Science and Technology. Taylor & Francis, 2019. V. 37. № 6. P. 687–693. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1564766>
29. Vakhin A. V., Onishchenko Y. V., Chemodanov A.E., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Nazimov N.A., Sharifullin A.V. The composition of aromatic destruction products of Domanic shale kerogen after aquathermolysis // Petrol. Science and Technology. 2019. V. 37. № 4. P. 390–395. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1547760>
30. Feoktistov D.A., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Sitnov S.A. Catalytic aquathermolysis of high-viscosity oil using iron, cobalt, and copper tallates // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2018. V. 53. № 6. P. 905–912. <https://doi.org/10.1007/s10553-018-0880-4>
31. Kayukova G., Mikhailova A., Nasurova Z., Sotnikov O., Nazimov E. Temperature influence on the composition of high-carbonic Domanic rocks organic matter during hydrothermal treatment in CO<sub>2</sub> atmosphere // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2019. V. 282. № 1. P. 12005. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/282/1/012005>
32. Liu Z., Meng Q., Dong Q., Zhu J., Guo W., Ye S., Liu R., Jia J. Characteristics and resource potential of oil shale in China // Oil Shale. 2017. V. 34. № 1. P. 15–41. <https://doi.org/10.3176/oil.2017.1.02>
33. World Energy Council. 2010 Survey of Energy Resources // Survey of Energy Resources. 2010. P. 618.
34. Хисамов Р.С., Базаревская В.Г., Тарасова Т.И., Бадуртдинова Н.А., Гибадуллина О.Г. Перспективы нефтеносности доманиковых отложений Волго-

- Уральской нефтегазонасыщенной провинции // Нефтяное хозяйство. 2017. № 6. С. 10–14.
35. *Khisatov R.S., Bazarevskaya V.G., Tarasova T.I., Mikhaylova O.V., S.N. Mikhaylov.* Geochemical evidence for petroleum potential of Domanic deposits in the Republic of Tatarstan // Oil industry. 2016. V. 98. P. 10–13.
  36. *Хисамов Р.С., Закиров И.С., Захарова Е.Ф., Базаревская В.Г., Абусалимова Р.Р., Тимиров Д.А.* опыт изучения и освоения доманиковых отложений на примере Бавлинского месторождения Республики Татарстан // Нефтяное хозяйство. 2018. № 11. С. 78–81. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-11-78-83>
  37. Баженов, ХМУН и палеозой. Вице-премьер РФ А. Новак утвердил федеральный проект по технологиям освоения ГРИЗ [Электронный ресурс] // Техническая библиотека Neftegaz.ru. 15 ноября 2021 г. Режим доступа: <https://neftegaz.ru/news/dobycha/708343-bazhen-khmun-i-paleozoy-vitse-premer-rf-a-novak-utverdil-federalnyy-proekt-po-tekhnologiyam-osvoeniya/>.
  38. *Толкачев В.М.* Сланцевая революция США и перспективы освоения нетрадиционных ресурсов нефти и газа России // Нефть. Газ. Новации. 2014. № 4. С. 95–98.
  39. *Преснякова О.В.* Сланцевая нефть доманикитов – что это? // Труды молодежной научно-практической конференции «ТатНИПИнефть». 2014. С. 1–11.
  40. *Ступакова А.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А., Богомолов А.Х., Кирихина Т.А., Коробова Н.И., Шарданова Т.А., Сулова А.А., Сауткин Р.С., Полудеткина Е.Н.* Поисковые критерии нефти и газа в доманиковых отложениях Волго-Уральского бассейна // Георесурсы. 2015. Т. 61. № 2. С. 77–86.
  41. *Муслимов Р.Х.* Полувековой опыт Республики Татарстан в изучении роли кристаллического фундамента в формировании ресурсной базы регионов // Сетевое научное издание «Нефтяная провинция». 2019. Т. 3. № 19. С. 1–28. <https://doi.org/10.25689/NP.2019.3.1-28>
  42. *Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Musin R.Z., Nasyrova Z.R., Aliev F.A., Vakhin, A.V.* // Energy Fuels. 2021. V. 35. P. 11223–11238. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01138>.
  43. *Хисамов Р.С., Базаревская В.Г., Яртиева А.Ф., Тарасова Т.И., Гибадуллина О.Г., Михайлова О.В.* Нефтепродуктивность доманиковой продуктивной толщи на территории деятельности НГДУ «Ленингорскнефть» // Нефтяное хозяйство. 2015. № 7. С. 10–14.
  44. *Kayukova G.P., Mikhailova A.M., Feoktistov D.A., Morozov V.P., Vakhin A. V.* Conversion of the organic matter of domanic shale and permian bituminous rocks in hydrothermal catalytic processes // Energy & Fuels. 2017. V. 31. № 8. P. 7789–7799. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00612>
  45. *Vakhin A. V., Onishchenko Y. V., Chemodanov A.E., Sitdikova L.M., Nurgaliev D.K.* Thermal transformation of bitumoid of Domanic formations of Tatarstan (Russian) // Oil Industry. 2016. V. 2016. № 10. P. 32–34.
  46. *Galimov E.M., Kamaleeva A.I.* Source of hydrocarbons in the supergiant Romashkino oilfield (Tatarstan): recharge from the crystalline basement or source sediments? // Geochemistry International. 2015. V. 53. № 2. P. 95–112. <https://doi.org/10.1134/S0016702915020032>
  47. *Ступакова А.В., Калмыков Г.А., Коробова Н.И., Фадеева Н.П., Гатовский Ю.А., Сулова А.А., Сауткин Р.С., Пронина Н.В., Большакова М.А., Завьялова А.П., Чухакина В.В., Петракова Н.Н., Мифтахова А.А.* Доманиковые отложения Волго-Уральского бассейна – типы разреза, условия формирования и перспективы нефтегазонасыщенности // Георесурсы. 2017. Спецвыпуск. Ч. 1. С. 112–124.
  48. *Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Morozov V.P., Musin R.Z., Vandyukova I.I., Sotnikov O.S., Remeev M.M.* Comparative study of changes in the composition of organic matter of rocks from different sampling-depth intervals of Domanik and Domankoid Deposits of the Romashkino Oilfield // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 10. P. 1124–1137. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100050>
  49. *Ayala R.S., Castro M.D.L. De.* Continuous subcritical water extraction as a useful tool for isolation of edible essential oils // Food Chemistry. 2001. V. 75. P. 109–113. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00212-6](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00212-6)
  50. *Wang Z., Deng S., Gu Q., Cui X., Zhang Y., Wang H.* Subcritical water extraction of Huadian oil shale under isothermal condition and pyrolysate analysis // Energy & Fuels. ACS Publications, 2014. V. 28. № 4. P. 2305–2313. <https://doi.org/10.1021/ef5000062>
  51. *Bröll D., Kaul C., Krämer A., Krammer P., Richter T., Jung M., Vogel H., Zehner P.* Chemistry in supercritical water // Angewandte Chemie - International Edition. 1999. V. 38. № 20. P. 2998–3014. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19991018\)38:20<2998::AID-ANIE2998>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19991018)38:20<2998::AID-ANIE2998>3.0.CO;2-L)
  52. *Weingärtner H., Franck E.U.* Supercritical water as a solvent // Angewandte Chemie - International Edition. 2005. V. 44. № 18. P. 2672–2692. <https://doi.org/10.1002/anie.200462468>
  53. *Marcus Y.* Supercritical Water: A Green Solvent: Properties and Uses. Wiley, 2012. 218 p.
  54. *Antipenko V.R., Goncharov I.V., Rokosov Y.V., Borisova L.S.* Products of conversion of sulfur-rich native asphaltite in supercritical water // Russian J. of Physical Chemistry B. 2011. V. 5. № 8. P. 1195–1208. <https://doi.org/10.1134/S1990793111080021>

55. *Кривцов Е.Б., Карпов Ю.О., Головки А.К.* Изменение структуры молекул смол и асфальтенов битума месторождения Баян Эрхэт в процессе акватермолиза // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322. № 3. P. 86–91.
56. *Kalinichev A.G., Churakov S.V.* Size and topology of molecular clusters in supercritical water: a molecular dynamics simulation. 1999. No March. P. 411–417. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00174-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00174-8)
57. *Antal Jr M.J., Brittain A., DeAlmeida C., Ramayya S., Roy J.C.* Heterolysis and homolysis in supercritical water // *Supercritical Fluids*. 1987. P. 77–86. <https://doi.org/10.1021/bk-1987-0329.ch007>
58. *Галкин А.А., Лукин В.В.* Вода в суб- и сверхкритическом состояниях-универсальная среда для осуществления химических реакций // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 1. С. 24–40.
59. *Savel'ev V.V., Pevneva G.S., Surkov V.G., Golovko A.K.* Effects of mechanical treatment and water under supercritical conditions on oil-saturated sandstone // *Solid Fuel Chemistry*. Springer. 2011. V. 45. № 2. P. 135–141.
60. *Caniaz R.O., Arca S., Yaşar M., Erkey C.* Refinery bitumen and domestic unconventional heavy oil upgrading in supercritical water // *J. of Supercritical Fluids*. 2019. V. 152. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104569>
61. *Yan T., Xu J., Wang L., Liu Y., Yang C., Fang T.* A review of upgrading heavy oils with supercritical fluids // *RSC Advances*. 2015. V. 5. P. 75129–75140. <https://doi.org/10.1039/c5ra08299d>
62. *Che F., Gray J.T., Ha S., Mcewen J.* Catalytic water dehydrogenation and formation on nickel: Dual path mechanism in high electric fields // *J. of Catalysis*. 2015. V. 332. P. 187–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.09.010>
63. *Clark P.D., Hyne J.B.* Studies on the chemical reactions of heavy oils under steam stimulation condition // *AOSTRA J. of Research*. 1990. V. 6. № 1. P. 29–39.
64. *Baráth E.* Hydrogen transfer reactions of carbonyls, alkynes, and alkenes with noble metals in the presence of alcohols/ethers and amines as hydrogen donors // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 12. Article number 671. 25 p.
65. *Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A., Feoktistov D.A., Yuan C., Klimovitskii A.E., Gareev B.I., Djimasbe R., Nurgaliev D.K., Kudryashov S.I., Egorova E.V., Fomkin A.V., Petrashov O.V., Afanasiev I.S., Fedorchenko G.D.* Hydrogen donating capacity of water in catalytic and non-catalytic aquathermolysis of extra-heavy oil: Deuterium tracing study // *Fuel*. 2021. V. 283. No March 2020. P. 118957. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118957>
66. *Sato T., Mori S., Watanabe M., Sasaki M., Itoh N.* Upgrading of bitumen with formic acid in supercritical water // *J. of Supercritical Fluids*. Elsevier B.V. 2010. V. 55. № 1. P. 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.07.010>
67. *Fedyeva O.N., Shatrova A.V., Vostrikov A.A.* Effect of temperature on bitumen conversion in a supercritical water flow // *J. of Supercritical Fluids*. 2014. V. 95. P. 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.10.009>
68. *Cheng Y., Fan H., Wu S., Wang Q., Guo J., Gao L., Zong B., Han B.* Enhancing the selectivity of the hydrogenation of naphthalene to tetralin by high temperature water // *Green Chemistry*. 2009. V. 11. № 7. P. 1061–1065. <https://doi.org/10.1039/b904305e>
69. *Akiya N., Savage P.E.* Roles of water for chemical reactions in high-temperature water // *Chemical Reviews*. ACS Publications. 2002. V. 102. № 8. P. 2725–2750. <https://doi.org/10.1021/cr000668w>
70. *Savage P.E.* Organic Chemical Reactions in Supercritical Water // *Chemical Reviews*. 1999. V. 99. № 2–3. P. 603–621. <https://doi.org/10.1021/cr9700989>
71. *Ogunsola O.M., Berkowitz N.* Extraction of oil shales with sub- and near-critical water. 1995. V. 45. № 95. P. 95–107. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(95\)00036-7](https://doi.org/10.1016/0378-3820(95)00036-7)
72. *Dutta R.P., McCaffrey W.C., Gray M.R., Muehlenbachs K.* Thermal cracking of Athabasca bitumen: Influence of steam on reaction chemistry // *Energy and Fuels*. 2000. V. 14. № 3. P. 671–676. <https://doi.org/10.1021/ef990223e>
73. *Andersson T., Hartonen K., Hyötyläinen T., Riekkola M.L.* Stability of polycyclic aromatic hydrocarbons in pressurised hot water // *Analyst*. 2003. V. 128. № 2. P. 150–155. <https://doi.org/10.1039/b211447j>
74. *Yang Y., Hildebrand F.* Phenanthrene degradation in subcritical water // *Analytica Chimica Acta*. 2006. V. 555. № 2. P. 364–369. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.08.078>
75. *Daud A.R.M., Pinilla J.L., Arcelus-arrillaga P., Hellgardt K., Kandiyoti R., Millan M.* Heavy oil upgrading in subcritical and supercritical water: studies on model compounds // *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Energy Fuel*. 2012. V. 57. № 2. P. 22–26.
76. *Timko M.T., Ghoniem A.F., Green W.H.* Upgrading and desulfurization of heavy oils by supercritical water // *J. of Supercritical Fluids*. 2015. V. 96. P. 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.015>
77. *Clark P.D., Hyne J.B., Tyrer J.D.* Chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands: 1. High temperature hydrolysis and thermolysis of tetrahydrothiophene in relation to steam stimulation processes // *Fuel*. 1983. V. 62. № 8. P. 959–962. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90170-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90170-9)

78. *Patwardhan P.R., Timko M.T., Class C.A., Bonomi R.E., Kida Y., Hernandez H.H., Tester J.W., Green W.H.* Supercritical water desulfurization of organic sulfides is consistent with free-radical kinetics // *Energy and Fuels*. 2013. V. 27. № 10. P. 6108–6117. <https://doi.org/10.1021/ef401150w>
79. *Adschiri T., Shibata R., Sato T., Watanabe M., Arai K.* Catalytic hydrodesulfurization of dibenzothiophene through partial oxidation and a water-gas shift reaction in supercritical water // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. P. 2634–2638. <https://doi.org/10.1021/ie970751i>
80. *Ates A., Azimi G., Choi K.H., Green W.H., Timko M.T.* The role of catalyst in supercritical water desulfurization // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 147. P. 144–155. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.018>
81. *Kida Y., Class C.A., Concepcion A.J., Timko M.T., Green W.H.* Combining experiment and theory to elucidate the role of supercritical water in sulfide decomposition // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. V. 16. № 20. P. 9220–9228. <https://doi.org/10.1039/c4cp00711e>
82. *Ogunsola O.M.* Decomposition of isoquinoline and quinoline by supercritical water // *J. of Hazardous Materials*. 2000. V. 74. № 3. P. 187–195. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00162-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00162-X)
83. *Yuan P.Q., Cheng Z.M., Zhang X.Y., Yuan W.K.* Catalytic denitrogenation of hydrocarbons through partial oxidation in supercritical water // *Fuel*. 2006. V. 85. № 3. P. 367–373. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.07.006>
84. *Josefsen L.B., Boyle R.W.* Unique diagnostic and therapeutic roles of porphyrins and phthalocyanines in photodynamic therapy, imaging and theranostics // *Theranostics*. 2012. V. 2. № 9. P. 916–966. <https://doi.org/10.7150/thno.4571>
85. *Dechaine G.P., Gray M.R.* Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal // *Energy and Fuels*. 2010. V. 24. № 5. P. 2795–2808. <https://doi.org/10.1021/ef100173j>
86. *Якубов М.Р.* Состав и свойства асфальтенов тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия. Дис. на соискание д. хим. наук. ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». Уфа. 2019. 297 с.
87. *Vogelaar B.M., Makkee M., Moulijn J.A.* Applicability of supercritical water as a reaction medium for desulfurisation and demetallisation of gasoil // *Fuel Processing Technology*. 1999. V. 61. № 3. P. 265–277. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00055-7)
88. *Al-Zeghayer Y.S., Sunderland P., Al-Masry W., Al-Mubaddel F., Ibrahim A.A., Bhartiya B.K., Jibril B.Y.* // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 282. P. 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.12.021>
89. *Mandal P.C., Goto M., Sasaki M.* Removal of nickel and vanadium from heavy oils using supercritical water // *J. of the Japan Petroleum Institute*. 2014. V. 57. № 1. P. 18–28. <https://doi.org/10.1627/jpi.57.18>
90. *Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Shunina E.N., Islamova G.G., Batalin G.A., Morozova E.V., Vakhin A.V., Nurgaliev D.K.* Thermal decomposition of kerogen in high-carbon Domanik Rock of the Romashkino Oilfield in sub- and supercritical water // *Energy & Fuels*. 2022. V. 36. № 7. P. 3549–3562. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04415>
91. *Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Khasanova N.M., Vakhin A.V.* Transformation of organic matter of Domanik rock from the Romashkino oilfield in sub- and supercritical water // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 6. P. 683–692.
92. *Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Shmeleva E.I., Mukhamedyarova A.N., Khasanova N.M., Nurgaliev D.K.* Transformation of the organic matter of Low-Permeability Domanik Rock in supercritical water and 1-propanol (A Review) // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. № 1. P. 62–82. <https://doi.org/10.1134/S096554412201008X> [*Насырова З.Р., Каюкова Г.П., Вахин А.В., Шмелева Э.И., Мухамедьярова А.Н., Хасанова Н.М., Нургалиев Д.К.* Преобразование органического вещества низкопроницаемой доманиковой породы в среде сверхкритической воды и пропанола-1 (обзор) // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 1. С. 75–95. <https://doi.org/10.31857/S0028242122010038>].
93. *Mandal P.C., Goto M., Sasaki M.* Removal of nickel and vanadium from heavy oils using supercritical water // *J. of the Japan Petroleum Institute*. 2014. V. 57. № 1. P. 18–28. <https://doi.org/10.1627/jpi.57.18>
94. *Olobunmi O.M., Norbert B.* Removal of heterocyclic S and N from oil precursors by supercritical water // *Fuel*. 1995. V. 74. № 10. P. 1485–1490. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00099-Q](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00099-Q)
95. *Speight J.G.* The chemistry and technology of petroleum. CRC press, 2014. 984 p. <https://doi.org/10.1201/9781420008388>
96. *Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A.E., Barré L., Andrews A.B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L.* Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins model // *Energy & Fuels*. ACS Publications. 2012. V. 26. № 7. P. 3986–4003. <https://doi.org/10.1021/ef300185p>
97. *Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю., Уланцев А.Д., Губкина И.М.* Коллоидные наносистемы в нефтяных средах // *Наука и технология углеводородов*. 2001. № 1. С. 55–59
98. *Корнеев Д.С.* Изучение зависимости реакционной способности нефтяных асфальтенов от строения их

- молекул методом ступенчатой термодеструкции // Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Томск: ИХН СО РАН, 2019. 136 с.
99. *Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N.* Transformation of petroleum asphaltenes in supercritical water // *The J. of Supercritical Fluids*. 2010. V. 55. № 1. P. 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.08.00>
100. *Han L., Zhang R., Bi J., Cheng L.* Pyrolysis of coal-tar asphaltene in supercritical water // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011. V. 91. № 2. P. 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.003>
101. *Morimoto M., Sato S., Takanohashi T.* Effect of water properties on the degradative extraction of asphaltene using supercritical water // *J. of Supercritical Fluids*. 2012. V. 68. P. 113–116. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.04.017>
102. *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.
103. *Антипенко В.Р.* Термические превращения высокосернистого природного асфальтита: Геохимические и технологические аспекты // Новосибирск: Наука, 2013. 184 с.
104. *Sato T., Mori S., Watanabe M., Sasaki M., Itoh N.* Upgrading of bitumen with formic acid in supercritical water // *J. of Supercritical Fluids*. Elsevier B.V. 2010. V. 55. № 1. P. 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.07.010>
105. *Kayukova G.P., Gubaidullin A.T., Petrov S.M., Romanov G. V., Petrukhina N.N., Vakhin A.V.* Changes of asphaltenes' structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system // *Energy & Fuels*. 2016. V. 30. № 2. P. 773–783. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01328>
106. *Li N., Zhang X., Zhang Q., Chen L., Ma L., Xiao X.* Reactivity and structural changes of asphaltene during the supercritical water upgrading process // *Fuel*. 2020. V. 278. June. P. 118331. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118331>
107. *Merdrignac I., Quoineaud A., Gauthier T., Nanarre C.R., February R.V., Re V., Recci M., June V.* Evolution of asphaltene structure during hydroconversion conditions // *Energy & Fuels*. 2006. V. 47. № 9. P. 2028–2036. <https://doi.org/10.1021/ef060048j>
108. *Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В.* Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 10. P. 1034–1050. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEN004174>
109. *Антипенко В.Р.* Изменение состава масляной фракции в процессе неизотермического аквагермолиза природного асфальтита // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 3. С. 196 [Antipenko V.R. Change in composition of the oil fraction during nonisothermal aquathermolysis of natural asphaltite // *Petrol. Chemistry*. 2012. V. 52. № 3. P. 171–178. <https://doi.org/10.1134/S0965544112030024>].
110. *Liu Y., Bai F., Zhu C.C., Yuan P.Q., Cheng Z.M., Yuan W.K.* Upgrading of residual oil in sub- and supercritical water: An experimental study // *Fuel Processing Technology*. 2013. V. 106. P. 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.032>
111. *Yuan P.Q., Zhu C.C., Liu Y., Bai F., Cheng Z.M., Yuan W.K.* Solvation of hydrocarbon radicals in sub-CW and SCW: An ab initio MD study // *J. of Supercritical Fluids*. 2011. V. 58. № 1. P. 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.05.006>
112. *Clark K.A., Pasternack D.S.* Hot water separation of bitumen from Alberta bituminous sand // *Industrial and Engineering Chemistry*. 1932. V. 24. № 12. P. 1410–1416. <https://doi.org/10.1021/ie50276a016>
113. *Park J.H., Son S.H.* Extraction of bitumen with sub- and supercritical water // *Korean J. of Chemical Engineering*. 2011. V. 28. № 2. P. 455–460. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0358-5>
114. *Meng M., Hu H., Zhang Q., Ding M.* Extraction of tumuji oil sand with sub- and supercritical water // *Energy and Fuels*. 2006. V. 20. № 3. P. 1157–1160. <https://doi.org/10.1021/ef050418o>
115. *Caniaz R.O., Erkey C.* Process intensification for heavy oil upgrading using supercritical water // *Chemical Engineering Research and Design*. 2014. V. 92. № 10. P. 1845–1863. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.06.007>
116. *Morimoto M., Sugimoto Y., Sato S., Takanohashi T.* Bitumen cracking in supercritical water upflow // *Energy & Fuels*. 2014. V. 28. № 2. P. 858–861. <https://doi.org/10.1021/ef401977j>
117. *Fedyeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A.* Composition of oil fractions obtained in combined thermolysis of heavy sulfur-rich petroleum and oxidation of activated carbon with supercritical water–oxygen fluid // *Russian J. of Physical Chemistry B*. 2018. V. 12. № 7. P. 1101–1111. <https://doi.org/10.1134/S1990793118070035>
118. *Vilcáez J., Watanabe M., Watanabe N., Kishita A., Adschiri T.* Hydrothermal extractive upgrading of bitumen without coke formation // *Fuel*. 2012. V. 102. P. 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.024>
119. Как местные нефтяники создают мультипликативный эффект для всей отечественной экономики [Электронный ресурс] // *Техническая библиотека*

- ка Neftegaz.ru. 22 января 2021 г. Режим доступа: <http://protatarstan.ru/ashalchinskoye-mestorozhdeniye-sverhvyazkoy-nefti/>.
120. *Bhargava S., Awaja F., Subasinghe N.D.* Characterisation of some Australian oil shale using thermal, X-ray and IR techniques // *Fuel*. 2005. V. 84. № 6 SPEC. ISS. P. 707–715. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.11.013>
  121. *Aboulkas A., El harfi K., Nadifiyine M., El bouadili A.* Investigation on pyrolysis of Moroccan oil shale/plastic mixtures by thermogravimetric analysis // *Fuel Processing Technology*. 2008. V. 89. № 11. P. 1000–1006. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.03.011>
  122. *Tao S., Tang D., Xu H., Liang J., Shi X.* Organic geochemistry and elements distribution in Dahuangshan oil shale, southern Junggar Basin: Origin of organic matter and depositional environment // *Intern. J. of Coal Geology*. 2013. V. 115. P. 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.05.004>
  123. *Бахтизина Н.В.* Освоение мировых ресурсов нетрадиционной нефти: вызовы для России // *Национальные интересы: приоритеты и безопасность*. 2013. № 35. С. 30–35.
  124. *Pan L., Dai F., Huang J., Liu S., Li G.* Study of the effect of mineral matters on the thermal decomposition of Jimsar oil shale using TG-MS // *Thermochimica Acta*. 2016. V. 627–629. P. 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.01.013>
  125. *Li S., Yue C.* Study of different kinetic models for oil shale pyrolysis // *Fuel Processing Technology*. 2004. V. 85. № 1. P. 51–61. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00097-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00097-3)
  126. *Zhang Y., Han Z., Wu H., Lai D., Glarborg P., Xu G.* Interactive matching between the temperature profile and secondary reactions of oil shale pyrolysis // *Energy and Fuels*. 2016. V. 30. № 4. P. 2865–2873. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00227>
  127. *Leif R.N., Simoneit B.R.T.* Ketones in hydrothermal petroleum and sediment extracts from Guaymas Basin, Gulf of California // *Organic Geochemistry*. 1995. V. 23. № 10. P. 889–904. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)00085-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)00085-2)
  128. *Shock E.L., Canovas P., Yang Z., Boyer G., Johnson K., Robinson K., Fecteau K., Windman T., Cox A.* Thermodynamics of organic transformations in hydrothermal fluids // *Thermodynamics of Geothermal Fluids*. De Gruyter Mouton. 2018. V. 76. P. 311–350. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.76.9>
  129. *Yang Z., Gould I.R., Williams L.B., Hartnett H.E., Shock E.L.* The central role of ketones in reversible and irreversible hydrothermal organic functional group transformations // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012. V. 98. P. 48–65. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.031>
  130. *Seewald J.S.* Organic–inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins // *Nature*. Nature Publishing Group. 2003. V. 426. № 6964. P. 327–333. <https://doi.org/10.1038/nature02132>
  131. *Saeed S.A., Taura U., Al-wahaibi Y., Al-muntaser A.A.* Hydrothermal conversion of oil shale: Synthetic oil generation and micro-scale pore structure change // *Fuel*. 2022. V. 312. March. P. 122786. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122786>
  132. *Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Vakhin A. V., Djimasbe R., Chemodanov A.E.* Heavy oil hydrocarbons and kerogen destruction of carbonate–siliceous Domanic shale rock in sub- and supercritical water // *Processes*. 2020. V. 8. Article number 800. <https://doi.org/10.3390/pr8070800>
  133. *Mikhailova A.N., Kayukova G.P., Batalin G.A., Babayev V.M., Vakhin A.V.* Comparative influence’s research of the compound of metals carboxylates on the generation and composition of hydrocarbons from domanic deposits at steam-thermal effect in CO<sub>2</sub> environment // *J. of Petroleum Science and Engineering*. 2019. Article number. 106699. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106699>
  134. *Каюкова Г.П., Киямова А.М., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Петров С.М., Романов Г.В., Ситдикова Л.М., Плотникова И.Н., Вахин А.В.* Генерация углеводородов при гидротермальных превращениях органического вещества доманиковых пород // *Химия и технология топлив и масел*. 2016. № 2. С. 21–28.
  135. *Киямова А.М., Каюкова Г.П., Романов Г.В.* Состав высокомолекулярных компонентов нефте-и битумсодержащих пород и продуктов их гидротермальных превращений // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 4. С. 243–253 [*Kiyamova A.M., Kayukova G.P., Romanov G.V.* Composition of the high-molecular-mass components of oil-and bitumen-bearing rocks and their hydrothermal transformation products // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 4. С. 231–242. <https://doi.org/10.1134/S0965544111030078>].
  136. *Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Mukhamadyarova A.N., Jimasbe R., Gareev B.I., Vakhin A.V.* Hydrocarbon composition of products formed by transformation of the organic matter of rocks from Tatarstan Domanik deposits in supercritical water // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. № 2. P. 199–213. <https://doi.org/10.1134/S0965544122060081> [*Насырова З.Р., Каюкова Г.П., Мухамадьярова А.Н., Джимасбе Р., Вахин А.В.* Углеводородный состав продуктов преобразования органического вещества пород доманиковых отложений Татарстана в сверхкритической водной среде // *Пе-*



- тролеомика (Нефтехимия). 2022. Т. 2. № 1. С. 81–98. <https://doi.org/10.53392/27823857-2022-2-1-81>].
137. *Насырова З.Р., Каюкова Г.П., Ескин А.А., Гареев Б.И., Морозов В.П., Вахин А.В.* Изменение углеводородов доманиковых пород при воздействии сверхкритической воды // *Neftegaz.RU*. 2022. Т. 3. № 123. С. 48–56.
138. *Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Gareev B.I., Morozov V.P., Vakhin A.V.* The effect of supercritical water on conversion of resins, asphaltenes and kerogens in rocks of different lithofacies of Domanic deposits of Tatarstan // *Fuel*. 2022. V. 329. Article number 125429. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125429>
139. *Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Khasanova N.M., Morozov V.P., Vakhin A. V., Nazimov N.A., Sotnikov O.S., Khisamov R.S.* Influence of hydrothermal and pyrolysis processes on the transformation of organic matter of dense low-permeability rocks from Domanic formations of the Romashkino oil field // *Geofluids*. Hindawi, 2018. Article ID 9730642, 14 pages. <https://doi.org/10.1155/2018/9730642>
140. *Mikhailova A.N., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Eskin A.A., Vandyukova I.I.* Composition features of hydrocarbons and rocks of Domanic deposits of different oil fields in the Tatarstan territory // *Petroleum Science and Technology*. 2019. V. 37. № 4. P. 374–381. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1547757>
141. *Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Морозов В.П., Вахин А.В.* Гидротермальные превращения органического вещества высокоуглеродистой доманиковой породы при разных температурах в углекислотной среде // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 307–320 [*Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Morozov V.P., Vakhin A.V.* Hydrothermal transformations of organic matter of carbon-rich Domanik Rock in carbon dioxide environment at different temperatures // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. P. 278–290]. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030093>
142. *Popov E., Kalmykov A., Cheremisin A., Bychkov A., Bondarenko T., Morozov N., Karpov I.* Laboratory investigations of hydrous pyrolysis as ternary enhanced oil recovery method for Bazhenov formation // *J. of Petroleum Science and Engineering*. 2017. V. 156. № September 2016. P. 852–857. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.06.017>
143. *Stainforth J.G.* Practical kinetic modeling of petroleum generation and expulsion // *Marine and Petroleum Geology*. Elsevier Ltd. 2009. V. 26. № 4. P. 552–572. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2009.01.006>
144. *Pan Y., Li M., Sun Y., Li Z., Liu P., Jiang B., Liao Y.* Characterization of free and bound bitumen fractions in a thermal maturation shale sequence. Part 1 : Acidic and neutral compounds by negative-ion ESI FT-ICR MS // *Organic Geochemistry*. 2019. V. 134. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2019.05.005>
145. *Kishita A., Takahashi S., Kamimura H., Miki M., Moriya T., Enomoto H.* Upgrading of bitumen by hydrothermal visbreaking in supercritical water with alkali // *J. of the Japan Petroleum Institute*. 2003. V. 46. № 4. P. 215–221. <https://doi.org/10.1627/jpi.46.215>
146. *Hyne J.B., Greidanus J.W., Tyrer J.D., Verona D., Rizek C., Clark P.D., Clarke R.A., Koo J.* The future of heavy crude and tar sands // In *Aquathermolysis of heavy oils*. In Proceedings of the 2nd International Conference, Caracas, Venezuela. 1982. V. 1. P. 7–17.
147. *Towfighi J., Sadrameli M., Niaei A.* Coke formation mechanisms and coke inhibiting methods in pyrolysis furnaces // *J. of Chemical Engineering of Japan*. 2002. V. 35. № 10. P. 923–937. <https://doi.org/10.1252/jcej.35.923>
148. *Xiao Y., Longo J.M., Hieshima G.B., Hill R.J.* Understanding the kinetics and mechanisms of hydrocarbon thermal cracking: an ab initio approach // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1997. V. 36. № 10. P. 4033–4040. <https://doi.org/10.1021/ie960724c>
149. *Van Speybroeck V., Van Neck D., Waroquier M., Wauters S., Saeys M., Marin G.B.* Ab initio study of radical addition reactions: Addition of a primary ethylbenzene radical to ethene(I) // *J. of Physical Chemistry A*. 2000. V. 104. № 46. P. 10939–10950. <https://doi.org/10.1021/jp002172o>
150. *Sabbe M.K., Vandeputte A.G., Reyniers M.F., Van Speybroeck V., Waroquier M., Marin G.B.* Ab initio thermochemistry and kinetics for carbon-centered radical addition and  $\beta$ -scission reactions // *J. of Physical Chemistry A*. 2007. V. 111. № 34. P. 8416–8428. <https://doi.org/10.1021/jp072897t>
151. *Rahmani S., McCaffrey W., Elliott J.A.W., Gray M.R.* Liquid-phase behavior during the cracking of asphaltenes // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2003. V. 42. № 17. P. 4101–4108. <https://doi.org/10.1021/ie020921d>
152. *Watanabe M., Kato S.N., Ishizeki S., Inomata H., Smith R.L.* Heavy oil upgrading in the presence of high-density water: Basic study // *J. of Supercritical Fluids*. 2010. V. 53. № 1–3. P. 48–52. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.11.013>
153. *Твердохлебов В.П., Храменко С.А., Бурюкин Ф.А., Павлов И.В., Прошкин С.Е.* Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2010. Т. 3. № 4. P. 369–386.
154. *Eletsii P.M., Sosnin G.A., Zaikina O.O., Kukushkin R.G., Yakovlev V.* Heavy oil upgrading in the presence of water // *J. of Siberian Federal University*.

- Chemistry. 2017. V. 10. № 4. P. 545–572. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0048> [Елецкий П.М., Соснин Г.А., Заикина О.О., Кукушкин Р. Г., Яковлев В.А. Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды // Журн. Сибирского федерального ун-та. Химия. Т. 10. № 4. С. 545–572].
155. *Kapadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D.* A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen // *Fuel Processing Technology*. 2015. V. 131. P. 270–289. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.027>
156. *Berkowitz N., Calderon J.* Extraction of oil sand bitumens with supercritical water // *Fuel Processing Technology*. 1990. V. 25. № 1. P. 33–44. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(90\)90093-8](https://doi.org/10.1016/0378-3820(90)90093-8)
157. *Chen W., Chen C.* Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review // *Applied Energy*. Elsevier. 2019. N June. P. 114078. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114078>
158. *Shah A., Fishwick R.P., Leeke G.A., Wood J.* Experimental optimization of catalytic process in situ for heavy-oil and bitumen upgrading // *J. of Canadian Petroleum Technology*. 2011. March. P. 19–21. <https://doi.org/10.2118/136870-PA>
159. *Alemán-Vázquez L.O., Cano-Domínguez J.L., García-Gutiérrez J.L.* Effect of tetralin, decalin and naphthalene as hydrogen donors in the upgrading of heavy oils // *Procedia Engineering*. 2012. V. 42. P. 532–539. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.445>
160. *Dutta R.P., Martin S., Plummet M., Schobert H.H.* Thermal upgrading of petroleum resids using polar H-donor solvents // *Preprints of symposia – Division of fuel chemistry ACS*. 1997. V. 43. № 3. P. 538–542.
161. *Фрейдлина Р.Х., Гасанов, Р. Г., Кузьмина, Н. А., Чуковская, Е.Ц.* Карбонилы переходных металлов в сочетании с донорами водорода – инициаторы радикального восстановления трихлорметильных соединений // *Успехи химии*. 1985. Т. 54. № 7. С. 1127–1151.
162. *Уразаев, В.* Растворители // *Технологии в электронной промышленности*. 2006. № 1. С. 44–49.
163. *Gupta, M., Spivey, J.J.* New and future developments in catalysis: Chapter 5. Catalytic processes for the production of clean fuels. Elsevier Inc. Chapters, 2013. 630 p.
164. *Johnstone R.A.W., Wilby A.H., Entwistle I.D.* Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds // *Chemical Reviews*. 1985. P. 129–170. <https://doi.org/10.1021/cr00066a003>
165. *Mukhamatdinov I.I., Salih I.S.S., Khelkhal M.A., Vakhin A.V.* Application of aromatic and industrial solvents for enhancing heavy oil recovery from the Ashalcha Field // *Energy and Fuels*. 2021. V. 35. № 1. P. 374–385. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03090>
166. *Liu Y., Fan H.* The effect of hydrogen donor additive on the viscosity of heavy oil during steam stimulation // *Energy & fuels*. ACS Publications. 2002. V. 16. № 4. P. 842–846. <https://doi.org/10.1021/ef010247x>
167. *Zhao F., Liu Y., Wu Y., Zhao X., Tan L.* Study of catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2012. V. 48. № 4. P. 273–282. <https://doi.org/10.1007/s10553-012-0368-6>
168. *Al-muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A., Saleh M.M., Djimasbe R., Yuan C., Zairov R.R., Ancheyta J.* Effect of decalin as hydrogen-donor for in-situ upgrading of heavy crude oil in presence of nickel-based catalyst Effect of decalin as hydrogen-donor for in-situ upgrading of heavy crude oil in presence of nickel-based catalyst // *Fuel*. 2021. November. P. 122652. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122652>
169. *Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Kudryashov S.I.* Extra-heavy oil aquathermolysis using nickel-based catalyst // *Catalysts*. 2021. V. 11. February 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11020189>
170. *Vakhin A. V., Mukhamatdinov I.I., Aliev F.A., Feoktistov D.F., Sitnov S.A., Gafurov M.R., Minkhanov I.F., Varfolomeev M.A., Nurgaliev D.K., Simakov I.O.* Industrial application of nickel tallowate catalyst during cyclic steam stimulation in boca de jaruco reservoir // *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. OnePetro, 2021. <https://doi.org/10.2118/206419-MS>
171. *Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J.* Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part II: Hydrogen donating capacity of water in the presence of iron(III) oxide nanocatalyst // *Journal of Supercritical Fluids*. 2016. V. 110. P. 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.12.014>
172. *Dejhosseini M., Aida T., Watanabe M., Takami S., Hojo D., Aoki N., Arita T., Kishita A., Adschiri T.* Catalytic cracking reaction of heavy oil in the presence of cerium oxide nanoparticles in supercritical water // *Energy and Fuels*. 2013. V. 27. № 8. P. 4624–4631. <https://doi.org/10.1021/ef400855k>
173. *Arcelus-Arrillaga P., Pinilla J.L., Hellgardt K., Millan M.* Application of water in hydrothermal conditions for upgrading heavy oils: A review // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. № 5. P. 4571–4587. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00291>
174. *Monin J.C., Audibert A.* Thermal cracking of heavy-oil/mineral matrix systems // *SPE Reservoir Engineering (Society of Petroleum Engineers)*. 1988. V. 3. № 4. P. 1243–1250.

175. *Hu M., Cheng Z., Zhang M., Liu M., Song L., Zhang Y., Li J.* Effect of calcite, kaolinite, gypsum, and montmorillonite on huadian oil shale Kerogen pyrolysis // *Energy and Fuels*. 2014. V. 28. № 3. P. 1860–1867. <https://doi.org/10.1021/ef4024417>
176. *Montgomery W., Sephton M.A., Watson J.S., Zeng H.* The effects of minerals on heavy oil and bitumen chemistry when recovered using steam-assisted methods // *Soc. of Petroleum Engineers – SPE Heavy Oil Conference Canada*. 2014. V. 1. P. 414–420.
177. *Nasyrova Z., Aliiev A., Petrov S., Safulina A., Mukhamatdinov I.* The catalytic effects of carbonate minerals on characteristics of heavy oil in hydrothermal reactions // *Petroleum Science and Technology*. 2018. V. 36. № 18. P. 1439–1445. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1484767>
178. *Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Feoktistov D.A., Vakhin A.V.* Conversion of heavy oil with different chemical compositions under catalytic aquathermolysis with an amphiphilic Fe–Co–Cu catalyst and kaolin // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. № 6. P. 6488–6497. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00347>
179. *Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Ескин А.А., Морозов В.И.* Влияние природных минералов–пирита и гематита на преобразование органического вещества доманиковой породы в гидротермальных процессах // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 1. С. 28–38. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010088> [*Kayukova, G.P., Mikhailova, A.N., Kosachev, I.P., Eskin, A.A., Morozov, V.I.* Effect of the natural minerals pyrite and hematite on the transformation of Domanik rock organic matter in hydrothermal processes // *Petrol. Chemistry*. 2019. 9. V. 59. № 1. P. 24–33. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010080>]
180. *Каюкова Г.П., Абдрафикова И.М., Сахибгареев И.Р., Косачев И.П., Романов Г.В.* Влияние каталитического эффекта минералов на гидротермальные преобразования тяжелой нефти // *Технология нефти и газа*. 2012. Т. 5. С. 43–48 [*Kayukova G.P., Abdrafikova I.M., Sakhibgareev I.R., Kosachev I.P., Romanov G.V.* The catalytic effect of minerals on hydrothermal transformations of heavy oil // *Oil & Gas Technologies*. 2012. V. 82. № 5. P. 43–48]
181. *Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Гареев Б.И., Насырова З.Р., Вахин А.В.* Состав и распределение микроэлементов в породах, экстрактах и асфальтенах из доманиковых отложений разных литолого-фациальных типов Ромашкинского месторождения // *Петролеумика*. 2021. Т. 1. № 1. С. 57–69. <https://doi.org/10.1134/S2782385721010065> [*Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Gareev B.I., Nasyrova Z.R., Vakhin A.V.* Composition and distribution of microelements in rocks, extracts, and asphaltenes from Domanik deposits of various lithologo-facial types of Romashkino oilfield // *Petrol. Chemistry*. 2021. Vol. 61. № 5. P. 1–12. <https://doi.org/10.1134/S0965544121060086>]
182. *Espitalié, J., Senga Makadi K.T.J.* Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis // *Organic Geochemistry*. 1984. V. 6. P. 365–382. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90059-7](https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90059-7)
183. *Jovančićević B., Vitorović D., Šaban M., Wehner H.* Evaluation of the effects of native minerals on the organic matter of Aleksinac oil shale based on the composition of free and bound bitumens // *Organic Geochemistry*. 1992. V. 18. № 4. P. 511–519. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90114-D](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90114-D)