

## 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 внутрипластового 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 семилюкского 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].

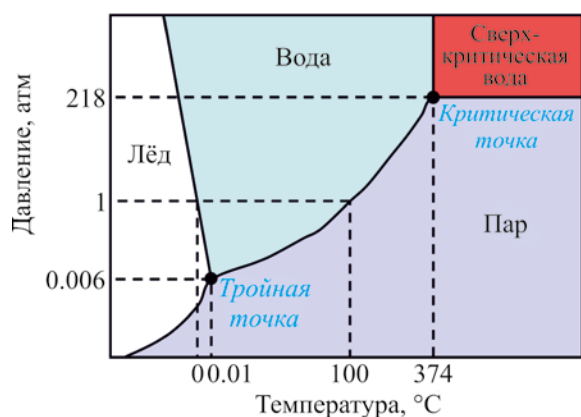


Рис. 1. График зависимости термодинамических фаз воды от температуры и давления.

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.

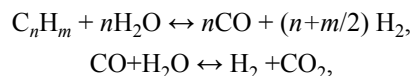
Вода в СБВ-состоянии – источник  $H^+$  и  $OH^-$ , что позволяет использовать ее в качестве полярного растворителя, а также кислотно-основного катализатора. По мере приближения к критической точке (374°C, 21.8 МПа) диэлектрическая проницаемость воды достигает показателя неполярного «органического» растворителя ( $\epsilon = 6$ ) [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 100–350°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 150–350°C. В качестве источника кислорода применяли пероксид водорода. Добавление кислорода приводило к увеличению конверсии фенантрена примерно с 61 до 100% при 350°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 парциального 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  $H_2S$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$ , УВ с короткой цепью  $C_1$ – $C_4$ , 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  $\approx$  бензилфенилсульфид  $>$  изопропилфенилсульфид  $\approx$  гексилсульфид  $\approx$  тетрагидротиофен  $\gg$  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 –  $MoS_2$ . Кида и др. [81] считают, что СКВ при 400°C и 27.5 МПа влияет на процессы десульфуризации гексилсульфида – образование в продуктах реакции пентана, CO и  $CO_2$  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 термкрекинга.

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  $\alpha$ -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.

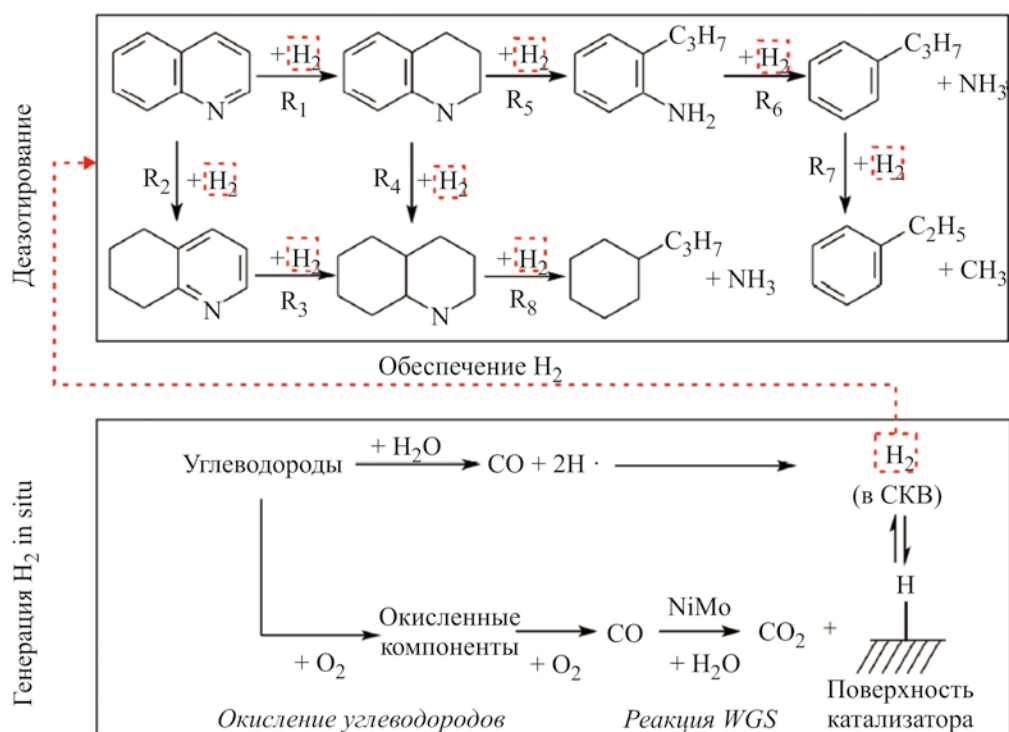


Рис. 2. Схема реакций каталитического деазотирования хинолина, протекающих в условиях частичного его окисления в СКВ [15, 83].

В ряде работ [19, 87–89] показано, что в гидро-термальных условиях порфириновые комплексы неустойчивы и их структура разрушается при температуре выше  $300^\circ\text{C}$ , 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 ( $374^\circ\text{C}$ , 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  $^{14}\text{N}$ , указывающее на структурные преобразования алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины [91, 92]. Схема многостадийной цепной реакции демееталлизации 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 и 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  $400^\circ\text{C}$ , 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.

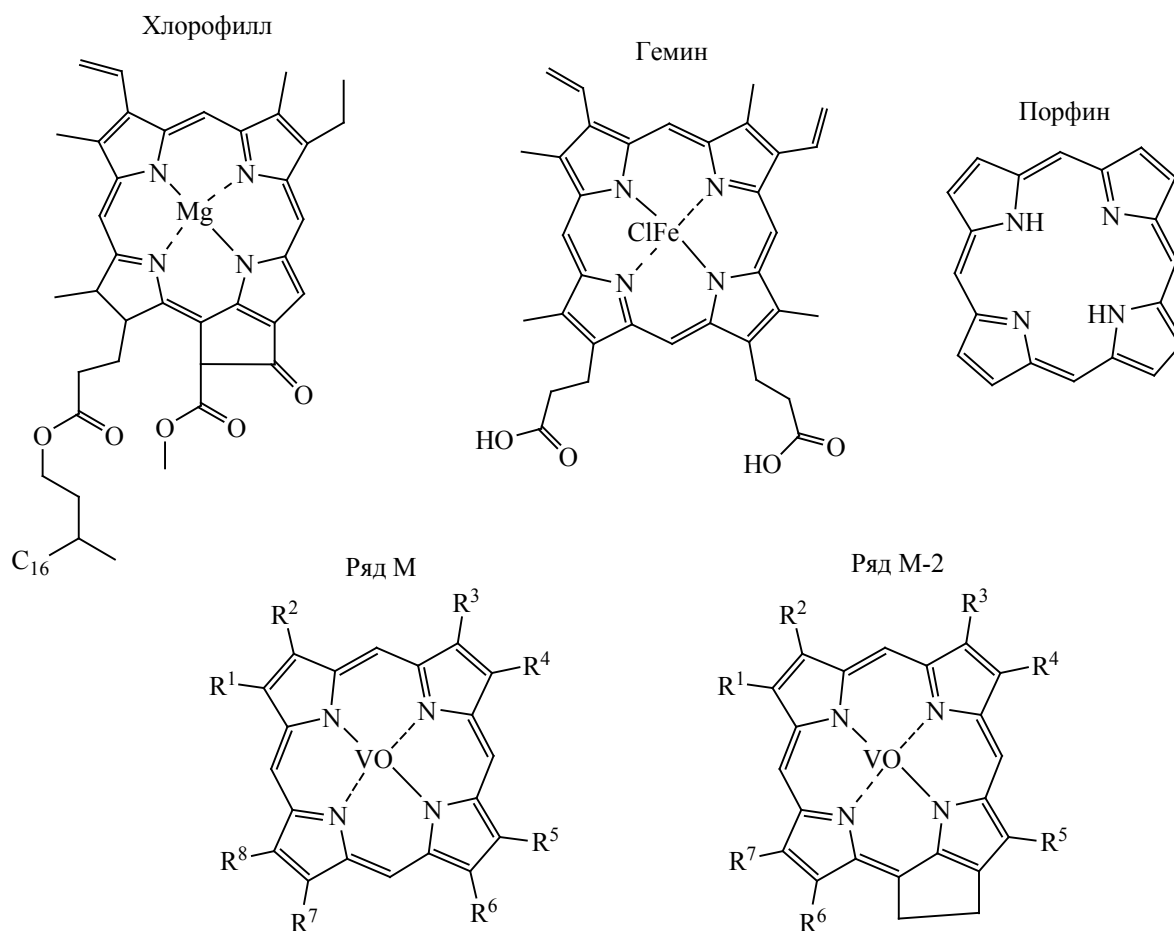


Рис. 3. Структурные формулы хлорофилла и металлопорфиринов рядов М и М-2 [86].

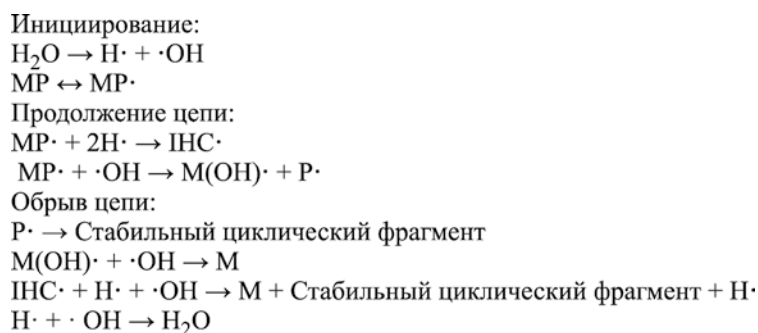


Рис. 4. Схема цепной реакции деметаллизации металлсодержащего порфирина в СКВ [93]. MP – металлсодержащий порфирин; ИНС – промежуточное гидрированное соединение; М – металл.

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 метал-лосодержащих соединений невозможно только в СКВ, необходимо активировать данный процесс применением катализатора.

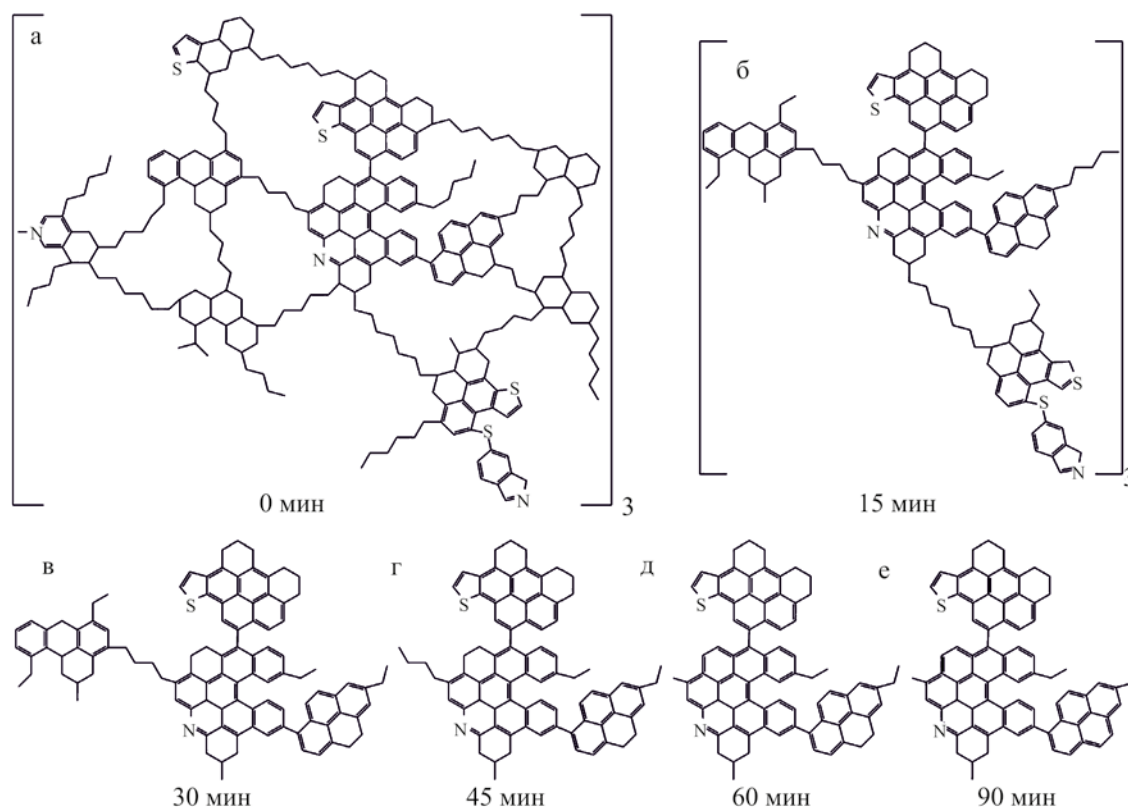
**Асфальтены.** Асфальтены – наиболее высокомолекулярные компоненты нефти, состоящие из 5–8 циклов и содержащие ароматические, нафтеновые и алифатические фрагменты. Ароматические фрагменты молекул связаны между собой мостиками, содержащими метиленовые группы и гетероатомы серы, азота и кислорода. В состав 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 термоллиза. 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 термоллиза 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]: (а)–(е) – 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  $H/C$ ,  $N/C$  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-

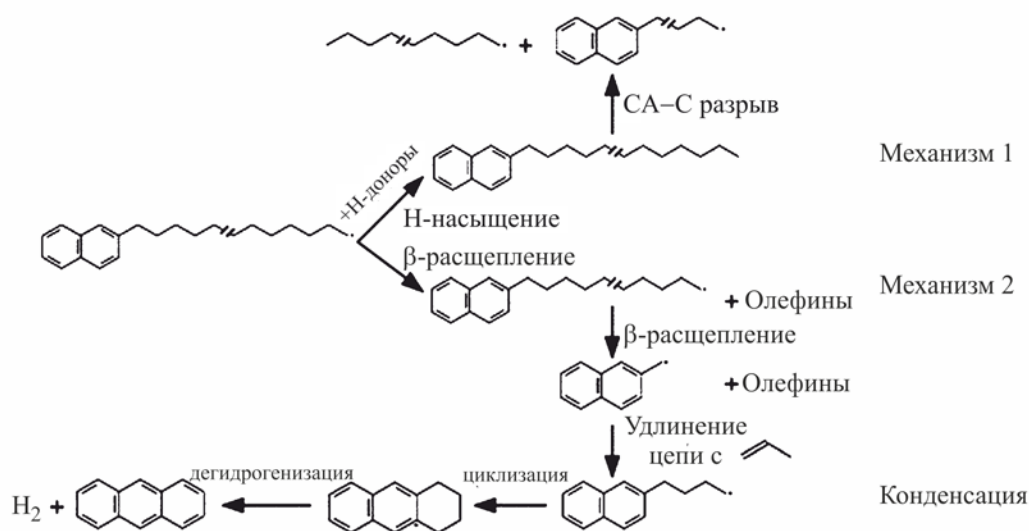


Рис. 6. Основные реакции, протекающие при облагораживании (Upgrading) состава тяжелой нефти в СКВ [110].

образованию нефтяных асфальтенов в СКВ при температуре 380°C и давлении 22.89 МПа в течение 3 ч показали, что процесс деструкции асфальтенов сопровождается деалкилированием 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:  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  и  $CH_4$ , 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,  $\beta$ -расщепление, изомеризация и Н-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  $\beta$ -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-

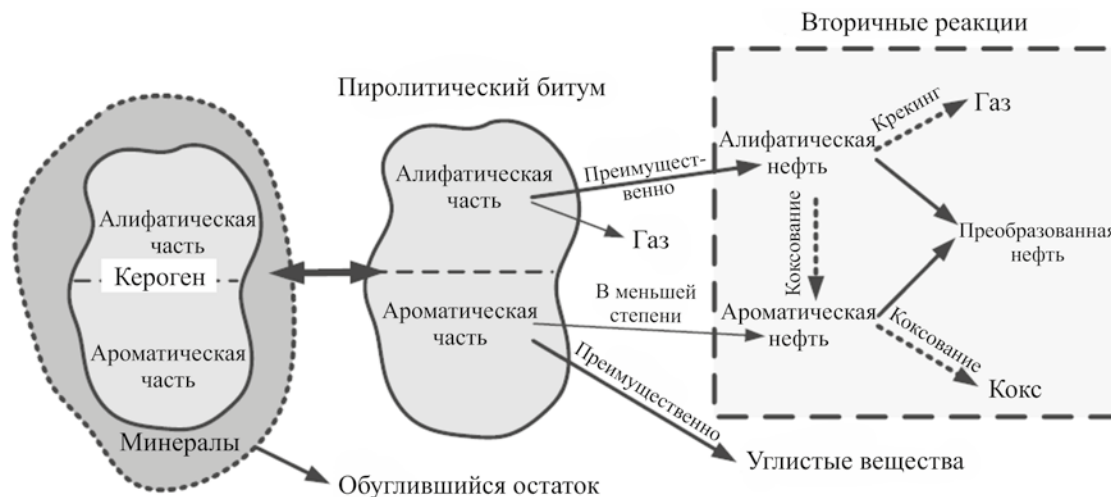


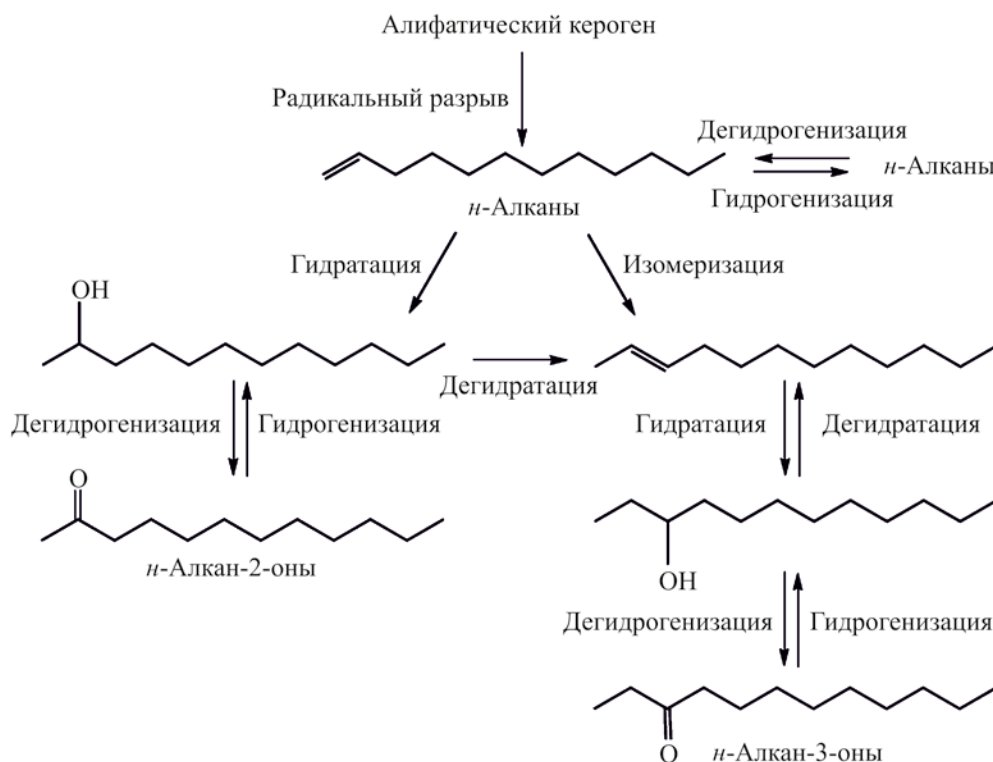
Рис. 7. Модель термического разложения керогена [9, 10].

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 ГГынюк (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  $360^{\circ}\text{C}$  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.

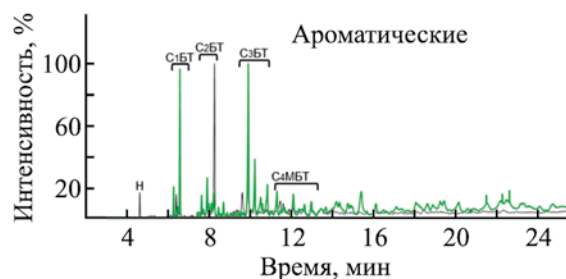
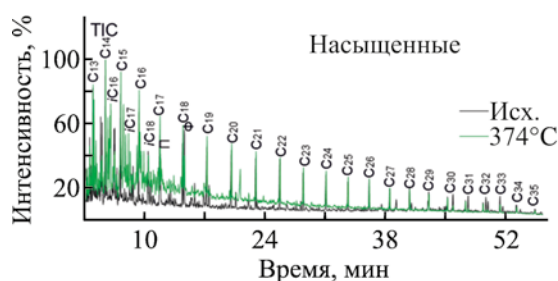
В серии работ [90–92, 132, 136–138] приведены результаты экспериментов по изучению влияния СБВ и СКВ на преобразование ОВ высокоуглеродистых карбонатно-кремнистых доманиковых керогенсодержащих пород Ромашкинского и Тавельского месторождений и низкоуглеродистой карбонатной породы Бавлинского месторождения с  $S_{\text{орг}}$  7.07, 1.90 и 0.33%, соответственно, отобранных из разных литолого-фациальных зон накопления ОВ на территории Татарстана. Опыты проведены в СБВ при  $320^{\circ}\text{C}$  и в СКВ при 374 и  $420^{\circ}\text{C}$  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  $420^{\circ}\text{C}$  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.

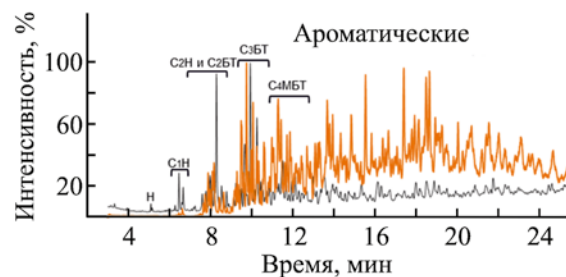
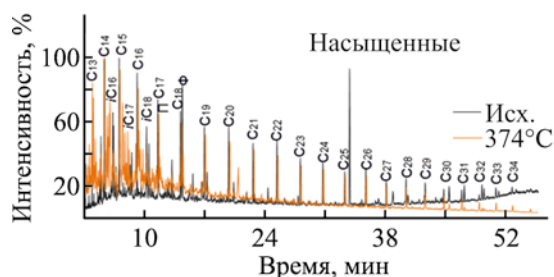
Нефть, извлекаемая из пород после обработки в среде СКВ, по характеру молекулярно-массового распределения алканов согласно химической классификации Ал. А. Петрова относится к типу  $A^1$  (рис. 9) [138].

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-

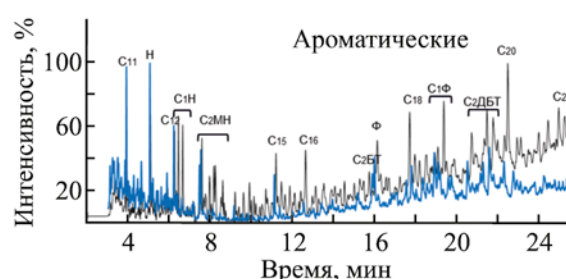
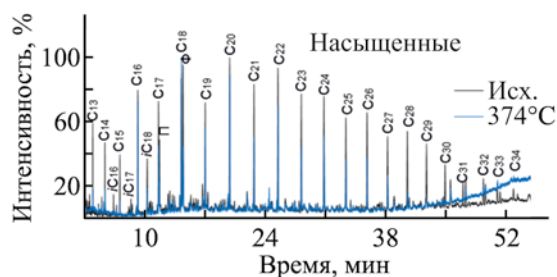
## 1. Чишминская площадь Ромашкинского месторождения (1720 м)



## 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 (ТИС) [137]. Насыщенные УВ:  $C_n$  –  $n$ -алканы,  $iC_n$  – изопrenoидные алканы, П – пристан, Ф – фитан. Ароматические УВ:  $C_n$  – арилизопrenoиды,  $C_nH$  – нафталины,  $C_nФ$  – фенантрены,  $C_nБТ$  – метилбензотиофены,  $C_nДБТ$  – 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.

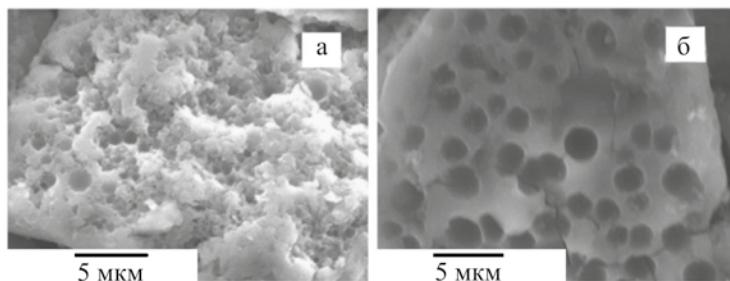
В работе [143] предложена модель образования и вытеснения нефти ShellGenex, которая позволяет оценить: ее первичную миграцию через породы, направленность преобразования тяжелых компонентов и роль свободных радикалов в кинетике крекинга УВ. В настоящее время общепризнанно, что разложение органических 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.

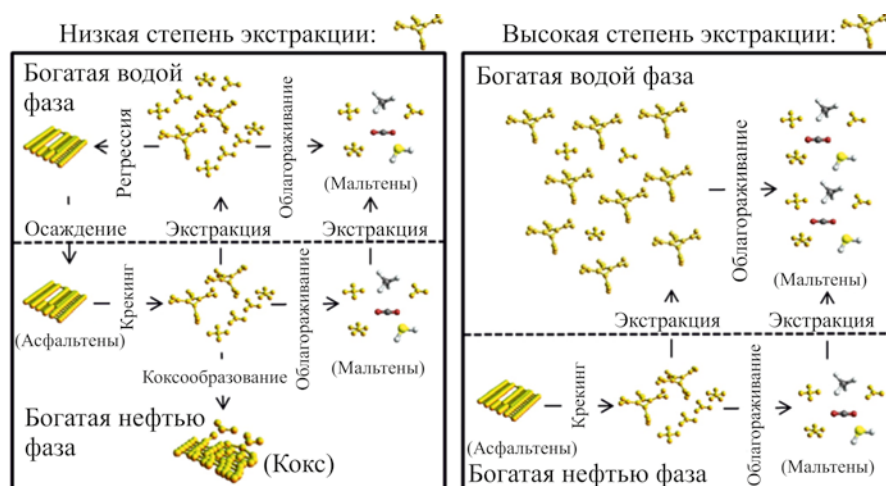
Коксы имеют структуру пространственного полимера, состоящего из упорядоченных в двумерной плоскости ароматических колец, связанных углеродными цепочками, составляющими неупорядоченную их часть. Поры, размеры и формы кокса меняются в зависимости от исходного сырья, технологических условий коксования и 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.

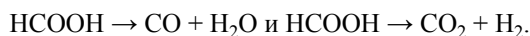
Образование кокса в реакционной системе происходит в результате дефицита водорода [154, 155]. За последние несколько лет были разработаны многочисленные технологии, обеспечивающие альтернативу молекулярному водороду. Для гидрирования новообразованных радикалов при облагораживании тяжелой нефти непосредственно 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 СО 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 С–Н, 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 нафтенно-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 ретрогрессивных 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 ретрогрессивные 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.

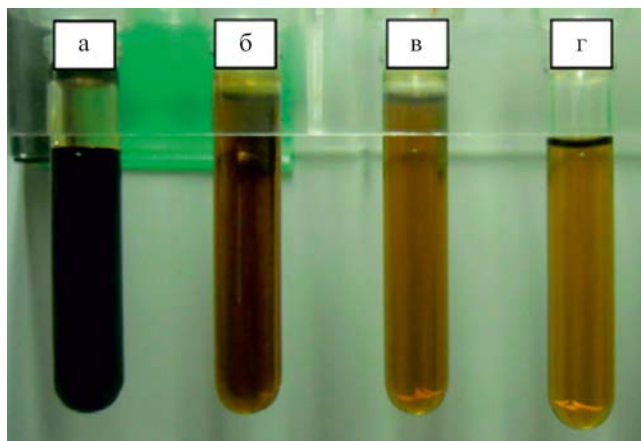
Результаты экспериментов по воздействию СБВ и СКВ на образцы сланцевых пород и углей из месторождений России, Эстонии, Болгарии, Узбекистана при 573–673 К в присутствии  $C_6$ -углеводородов,  $C_1$ – $C_3$ -спиртов, а также  $CO_2$  представлены в работе [8]. Показано, что выход экстракта зависит не 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 тяжёлых компонентов нефти по свободно-радикальному механизму через разрыв  $\text{C}-\text{C}=\text{связей}$ ,  $\beta$ -расщепление и Н-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 тяжёлых 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 количеству 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 тяжёлых компонентов нефти по свободно-радикальному меха-

низму через разрыв С–С-связей, а с другой – идет образование синглетного кислорода и свободных радикалов  $\text{OH}^\bullet$  и  $\text{OON}^\bullet$  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 акватермолизом [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 порообразующих 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  $OH^\bullet$  и  $OOH^\bullet$  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 закоксуыванию 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. Акватермализация 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 акватермализе // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 4. С. 30–37.
19. Туманян Б.П., Силин С.А., Петрухина Н.Н., Припайло А.В. Перераспределение фракций асфальтенов в процессе термализации 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., Safiulina 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 нефтегазоносной провинции // Нефтяное хозяйство. 2017. № 6. С. 10–14.
35. *Khisamov R.S., Bazarevskaya V.G., Tarasova T.I., Mikhaylova O.V., S.N. Mikhaylov.* Geochemical evidence for petroleum potential of Domanic depnEPEosits 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. Бажен, ХМУН и палеозой. Вице-премьер РФ А. Новак утвердил федеральный проект по технологиям освоения ТриЗ [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., Кирюхина Т.А., Коробова Н.И., Шарданова Т.А., Суслова 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.* Нефте-носность 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., Суслова А.А., Сауткин Р.С., Пронина Н.В., Большакова М.А., Завьялова А.П., Чупахина В.В., Петракова Н.Н., Мифтахова А.А.* Доманиковые отложения Волго-Уральского бассейна – типы разреза, условия формирования и перспективы нефтегазоносности // 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. Р. 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. Fedyaeva 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., Recei 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/RC2011v080n10ABEH004174>
109. Антипенко В.Р. Изменение состава масляной фракции в процессе неизотермического аква термолиза 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. Fedyaeva 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 библиоте-

- 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. Eleetskii 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.energy-fuels.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 tallate 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., Aliev 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., Sakhibgareyev 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. Jovančičević 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)