

УДК 665.658.6

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО АКВАТЕРМОЛИЗА

© 2017 г. Г. П. Каюкова^{1,2,*}, Л. Е. Фосс^{1,2}, Д. А. Феоктистов^{1,2}, А. В. Вахин²,
Н. Н. Петрухина³, Г. В. Романов¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия

³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: kayukova@iopc.ru

Поступила в редакцию 17.10.2016 г.

Выявлено влияние температур 250, 300 и 350°C на характер изменения группового и углеводородного состава тяжелой нефти Ашальчинского месторождения в лабораторных экспериментах по моделированию процессов ее акватермолиза в пластовых условиях. Опыты проведены в присутствии породообразующего минерала – каолина с использованием нефтерастворимого карбоксилата железа и протонодонора – тетралина. Показано, что с ростом температуры до 300 и 350°C, по сравнению с исходной нефтью, увеличивается в 1.5–1.75 содержание насыщенных фракций, соответственно, и почти в два раза снижается содержание смол. В составе насыщенных фракций увеличивается содержание *n*-алканов, более легких гомологов алкилциклогексанов и триметилалкилбензолов, что обусловлено протеканием реакций крекинга с предпочтительной деструкцией высокомолекулярных смол. Заметное увеличение содержания новообразованных углеводородов и асфальтенов при температуре 350°C свидетельствует о протекании в данных условиях не только интенсивных процессов крекинга, но и процессов конденсации. Выявлены изменения в количественном и качественном составе протонодонора – тетралина, вследствие его дегидрирования с образованием нафталина, и гидрирования с образованием *цис*- и *транс*-изомеров декалина.

Ключевые слова: тяжелая нефть, состав, температура, превращения, моделирование, акватермолиз, карбоксилат железа, протонодонор.

DOI: 10.7868/S0028242117030066

Перспективы промышленного освоения месторождений высоковязких нефтей и природных битумов России, в том числе и в Татарстане, обусловлены ростом потребности в углеводородах, изменением структуры запасов нефти с преобладанием доли тяжелого углеводородного сырья, а также развитием эффективных технологий их добычи и переработки [1–4]. В связи со снижением запасов легкой нефти и высокой опоскованности недр, в Татарстане очень остро встает вопрос об освоении альтернативных источников углеводородного сырья, которыми являются тяжелые нефти и природные битумы, широко распространенные в отложениях пермского возраста на глубинах до 500 м от поверхности. Темпы и объемы освоения этого вида сырья, обогащенного тяжелыми углеводородами (УВ), асфальтовыми компонентами, серосодержащими органическими соединениями и металлокомплексами, зависят от знания состава, процессов протекающих в пластах, и совершенствования системы методов и

технологии разработки месторождений [2, 5–8]. Особенности состава тяжелых нефтей и природных битумов обуславливают необходимость постановки специальных исследований по разработке новых технологий облагораживания, в том числе в пластовых “*in situ*” или наземных условиях, главной целью которых является перевод высокомолекулярных компонентов в легкокипящие УВ с применением термических и паротепловых технологий [9–11]. Термические и гидротермально-каталитические превращения нефтей и органического вещества пород в среде водяного пара в литературе рассматриваются в качестве одного из методов моделирования процессов генерации УВ и их последующего преобразования в осадочной толще, а также при использовании тепловых методов увеличения нефтеотдачи [12, 13]. В последние годы опубликован ряд работ [13–20] по изучению механизма влияния породообразующих минералов, нанодисперсных катализаторов, протонодоноров на изменения состава и реологи-

ческих характеристик тяжелой нефти в условиях паротеплового воздействия на нефтяную дисперсную систему. Так, изучены [18] превращения высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения (республика Татарстан) при каталитическом и некаталитическом акватермолизе при 300°C в присутствии породообразующего минерала и протонодонора. В качестве нефтерастворимого прекурсора катализатора использовали композицию карбоксилатов Ni и Co. Выявлены особенности изменения компонентного, углеводородного и фракционного состава тяжелой нефти и ее реологических характеристик в данных процессах.

Исследованы [19] продукты гидротермально-каталитической конверсии сверхтяжелой нефти Ашальчинского месторождения, полученные в закрытой системе при различных температурах: 210, 250 и 300°C с различным содержанием воды в присутствии природного катализатора — оксида железа (гематита). Показано, что процессы деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти: бензолных и спирто-бензолных смол и асфальтенов, приводят к новообразованию светлых фракций, которые в исходной нефти отсутствовали.

Химизму акватермолиза, изменению состава тяжелых высоковязких нефтей в этом процессе и применяемым катализаторам посвящен обзор [20]. По мнению авторов [20, 21] проблема промышленной разработки тяжелого углеводородного сырья, к которому относятся высоковязкие нефти и природные битумы, связана с комплексом разнообразных причин и факторов, влияющих на процесс их извлечения, транспорт и переработку. Одним из направлений решения таких задач может быть создание научных основ преобразования нефти и природных битумов в промысловых условиях, включая и пластовые, с целью снижения вязкости, что облегчит также транспорт и переработку. Поэтому исследования в данном направлении в области создания новых технологий комплексного освоения тяжелого углеводородного сырья представляются важными и актуальными.

Цель настоящей работы — выявление закономерностей превращения высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти в условиях лабораторных экспериментов по моделированию процесса каталитического акватермолиза применительно к условиям внутрипластового облагораживания с применением водяного пара.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила тяжелая нефть Ашальчинского месторождения с плотностью 0.9727 г/см³ [7]. Породообразующий минерал — каолин. Выбор проведения экспериментов

в присутствии породы обусловлен, во-первых, каталитическим эффектом минералов в процессах акватермолиза, а во-вторых — возможными сорбционными свойствами по отношению к высокомолекулярным компонентам нефти и металлам [18]]. В качестве нефтерастворимого прекурсора катализатора использовали карбоксилат железа, полученный обменной реакцией натриевых солей таллового масла и неорганических солей соответствующих металлов. Прекурсор легко растворяется в нефти, бензине и тетралине, поэтому его вводили в нефть в растворе протонодонора — тетралина в количестве 0.3 мас. % металлов в расчете на навеску нефти. Поскольку при крекинге высокомолекулярных компонентов нефти происходит образование и рекомбинация свободных радикалов, что приводит к образованию высокомолекулярных соединений, водород, необходимый для стабилизации радикалов, частично обеспечивается за счет применения растворителей — доноров водорода. Тетралин является донором водорода во многих современных схемах получения жидких продуктов из угля и широко используется в лабораторных и опытно-промышленных экспериментах по акватермолизу тяжелой нефти [15, 20].

Опыты проведены в автоклаве емкостью 1 л при 250, 300 и 350°C в течение 5 ч при начальном давлении воздуха в системе 1.5 МПа в условиях, описанных ранее в [18]. В автоклав загружали смесь нефти, каолина, прекурсора катализатора в тетралине и воды в соотношении 100 : 100 : 5 : 30. В процессе опытов давление в реакционной системе поднимали до 9 МПа. По окончании опытов извлеченный из реактора каолин, насыщенный нефтью, подвергали экстракции в аппарате Сокслета смесью растворителей: бензол, хлороформ и изопропиловый эфир, взятых в равных соотношениях. Продукты опытов, как и исходную нефть, разделяли согласно ГОСТ 32269–2013 “Битумы нефтяные. Метод разделения на четыре фракции”, являющегося аналогом широко используемого за рубежом “SARA”-анализа, на четыре фракции: асфальтены, насыщенные УВ, ароматические УВ и смолы. Асфальтены предварительно осаждали из нефти и продуктов ее конверсии в 40-кратном количестве *n*-гексана, а мальтены разделяли жидкостно-адсорбционной хроматографией на Al₂O₃, прокаленным при 425°C. Насыщенные УВ выделяли элюированием их с адсорбента *n*-гексаном, ароматические соединения — толуолом, а смолы вытесняли с адсорбента смесью растворителей: бензол и изопропиловый спирт в соотношении 1 : 1.

Углеводородный состав продуктов акватермолиза исследован методом хромато-масс-спектрометрии [12, 13, 22]. Анализ выполнен на приборе DFS Thermo Electron Corporation (Германия) в Институте органической и физической химии

Таблица 1. Групповой состав исходной нефти и продуктов каталитического акватермолиза

Объект	Насыщенные углеводороды	Ароматические углеводороды	Смолы	Асфальтены
Исходная нефть	26.83	39.02	28.78	5.37
Продукты опытов, полученные при различных температурах:				
250°C	37.50	36.50	18.50	7.50
300°C	40.63	38.05	15.59	5.73
350°C	47.05	28.53	15.83	8.59

КазНЦ РАН. Метод ионизации – энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Использовали капиллярную колонку с неподвижной фазой ID-VP5X (аналог DB-5MS) длиной 50 м, диаметром 0.32 мм. Газ-носитель – гелий со скоростью потока 2 мл/мин. Температура инжектора 250°C, режим программирования температуры – от 60 (изотерма в течение 1 мин) до 280°C со скоростью подъема 10 град/мин, выдержка при конечной температуре 20 мин. Пробу исследуемого образца перед вводом разводили в CCl₄ в концентрации ~10⁻³ г/мл. Обработку масс-спектральных данных проводили с использованием программы “Xcalibur”. Записывали масс-фрагментограммы по общему ионному току ТИС, с последующей их реконструкцией и интерпретацией по ионам *m/z* 85 (алканы), *m/z* 83 (алкилциклогексаны), *m/z* 133 и 134 (алкилтриметилбензолы) [13, 22–24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты лабораторных экспериментов по каталитическому акватермолизу тяжелой нефти, проведенных при 250, 300 и 350°C с использованием нефтерастворимого прекурсора катализатора – карбоксилата железа – представлены в табл. 1. По сравнению с исходной нефтью, при всех температурах происходит значительное увеличение в составе нефти содержания насыщенных УВ при заметном снижении содержания смол, что обусловлено деструкцией последних. Наиболее глубокие преобразования компонентов нефти происходят при 350°C: почти в 2 раза увеличивается в продуктах опыта содержание насыщенных УВ и в 2 раза снижается содержание смол. Однако при данной температуре происходит не только образование легких фракций, но и интенсивное образование асфальтенов. Содержание асфальтенов увеличивается и в продуктах опыта при 250°C, но в меньшей степени. Накопление асфальтенов в продуктах опытов дает основание полагать, что с увеличением температуры, наряду с процессами крекинга, протекают процессы как уплотнения, вследствие обеднения водородом молекул асфальтенов и смол, так и новообразования асфальтенов. В работе [25] при изучении термических превращений смол и асфальтенов сделан вывод о

том, что в протекании процесса образования асфальтенов принимают участие ароматические структуры молекул смол и масел. При высоких температурах происходит интенсивное деалкилирование, в результате чего увеличивается степень ароматичности смол и асфальтенов. При этом происходит и как внутримолекулярная, так и межмолекулярная конденсация с образованием конденсированных ароматических структур молекул фракций смол, агрегация которых приводит к росту выхода асфальтенов. При этом асфальтены с короткими алифатическими цепочками вступают также в реакции внутренней циклизации. Аналогичные закономерности в изменении структурных и фазовых характеристик асфальтенов выявлены в работах [19, 26].

В работе [18] показано, что основное отличие преобразования нефти в модельной системе в присутствии породообразующего минерала каолина с использованием катализатора, представляющего собой композицию карбоксилатов никеля и кобальта и протондонора, состоит в активации реакций деструкции по С–С-, С–N-, С–O-, С–S-связям и блокировании реакций полимеризации и, соответственно, меньшем коксообразовании. Согласно [20], влияние карбоксилатов металлов на протекание процессов деструкции тяжелой нефти связано с взаимодействием металлов с сероводородом и сернистыми соединениями с образованием каталитически активных сульфидов металла, которые, в свою очередь, ослабляют связь С–S в серосодержащих соединениях, что приводит к деструкции их молекул.

Используемый в качестве породообразующего минерала каолин проявляет кислотные свойства, что способствует протеканию реакций, как крекинга, так и конденсации [18, 20]. При относительно низких температурах (250°C) применяемый железосодержащий катализатор, который должен благоприятствовать протеканию реакций с переносом водорода от тетралина и нафтеноароматических компонентов нефти, обладающих донорно-водородными свойствами, к свободным радикалам, образующимся в процессе термического крекинга, по-видимому, не обеспечивает их насыщение, и, следовательно, не предотвращает их рекомбинацию. Тетралин, по-видимому,

также при относительно низких температурах не проявляет себя эффективно как донор водорода. Поскольку опыты проведены в воздушной среде, то при отсутствии достаточного источника водорода в реакционной системе происходит образование поликонденсированных продуктов, в частности, асфальтенов.

Известно, что асфальтены легко образуются при окислении гудронов кислородом воздуха при 180–280°C [27, 28]. В этих условиях преобладающей реакцией, как и при высоких температурах, по-видимому, является окислительное дегидрирование масел и смол. По мнению автора работы [25], если число ароматических циклов достигает трех, то молекулы собираются в пачки, образуя агрегаты асфальтенов. Склонность молекул к ассоциации возрастает с увеличением ароматичности и содержания гетероатомов, особенно кислородсодержащих функциональных групп.

При более высокой температуре 350°C заметно интенсифицируется процесс протекания реакций гидрогенолиза связей углерод–гетероатом, гидрирования ароматических колец и частично деструкции связей C–C в молекулах смол. Но и в данных условиях параллельно имеет место и процесс поликонденсации образующихся радикальных фрагментов, приводящий к образованию асфальтенов. Это дает основание полагать также о недостаточном количестве протонов донора водорода в системе.

Анализ хроматограмм по общему ионному току ГИС (рис. 1) и по характеристичным фрагментным ионам: m/z 85 (алканы), m/z 83 (алкилциклогексаны) и m/z 134 (триметилалкилбензолы) (рис. 2–4), позволил выявить особенности изменений в индивидуальном углеводородном составе продуктов опытов и, в частности, оценить изменения, связанные с содержанием в них тетралина при различных температурах. Полученные данные свидетельствуют о протекании процессов дегидрирования тетралина с выделением водорода и, следовательно, о его химической активности в процессах каталитического акватермолиза, но в различной степени в зависимости от температуры опытов. В составе продуктов опыта при 250°C (рис. 1а), в значительных количествах присутствует протонодонор – тетралин, что указывает на его низкую конверсию при данной температуре. Кроме тетралина отмечено и присутствие в небольших количествах продукта его дегидрирования – нафталина, а также продукта гидрирования – декалина, который присутствует в виде *цис*- и *транс*- изомеров. В опытах при 300°C концентрация тетралина снижается при заметном увеличении относительного содержания *цис*- и *транс*- изомеров декалина (рис. 1б). Заметное снижение содержания тетралина наблюдается и в продуктах опыта при 350°C, однако полного дегидрирования

не происходит. Можно отметить небольшое увеличение содержания нафталина и заметное снижение содержания изомеров декалина, особенно его *транс*-изомера.

Масс-фрагментограммы продуктов опытов по характеристическим ионам подтверждают наличие в продуктах опытов вновь образованных *n*-алканов (рис. 2), алкилциклогексанов (рис. 3) и триметилалкилбензолов (рис. 4). Также как и по данным ГИС, менее всего заметны изменения в углеводородном составе продуктов, полученных при 250°C. Более заметны изменения в относительном содержании УВ при температурах 300°C и 350°C. Так, при 350°C, судя по масс-фрагментограммам (рис. 2), заметно образование *n*-алканов состава C₁₄–C₃₂, содержание которых увеличивается относительно алканов изопреноидного строения (рис. 1в). В исходной нефти Ашальчинского месторождения *n*-алканы практически отсутствуют, данная нефть по химической классификации Ал.А. Петрова относится к нефтям типа B², в составе которых преобладают алканы изопреноидного строения [6, 7]. Обращает на себя внимание, что с увеличением температуры растет содержание высокомолекулярных *n*-алканов состава C₁₉ и выше. Среди алкилциклогексанов (рис. 3в) заметно возрастает концентрация, наоборот, более легких гомологов состава C₁₄–C₁₈ [22]. Особенно ярко выражено увеличение содержания новообразованных легких ароматических УВ при 300 и 350°C среди алкилтриметилбензолов, которые в [23, 24] идентифицируются как арилизопреноиды (рис. 4в), содержащие алкильные заместители, подобные изопреноидным алканам регулярного строения. Изменения в их молекулярном составе находят свое отражение в значениях арилизопреноидного индекса AIR [23], который представляет собой отношение суммы арилизопреноидов состава C₁₃–C₁₇ к сумме их высокомолекулярных гомологов состава C₁₈–C₂₂. Согласно [23] арилизопреноидный индекс, характеризует изменение стабильности зоны сероводородного заражения при осадконакоплении.

Можно полагать, что данный показатель может также характеризовать и изменения стабильности реакционной среды в модельных экспериментах по каталитическому акватермолизу тяжелой нефти. С увеличением температуры от 250 до 300°C значение данного показателя увеличивается почти в 1.5 раза: от 0.42 до 0.67, то есть при 300°C происходит деструкция соединений, связанных своим происхождением с исходным органическим веществом. Значение данного показателя несколько снижается до 0.61 с увеличением температуры до 350°C. Однако важным является то обстоятельство, что в составе продукта присутствуют низкомолекулярные новообразованные триметилзамещенные ароматические структуры,

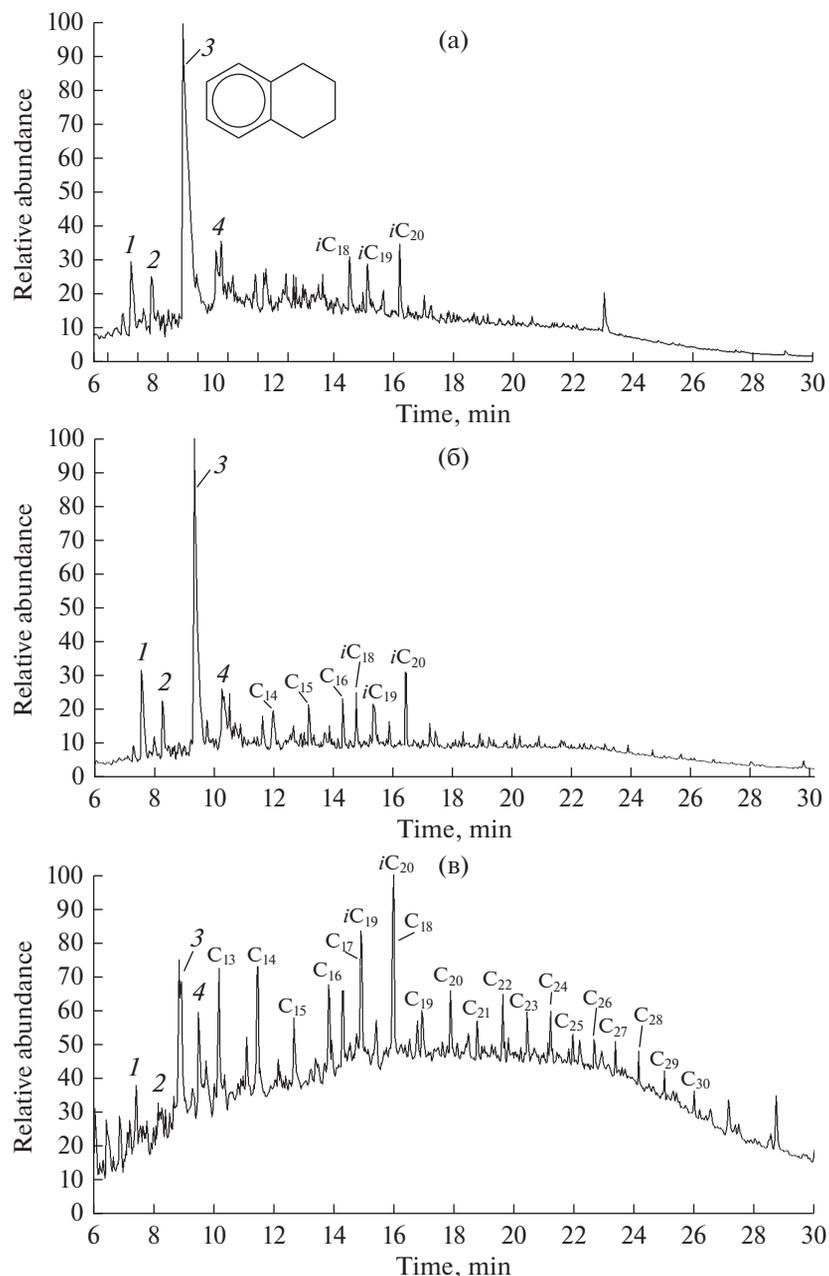


Рис. 1. Хроматограмма по ТИС продуктов каталитического акватермолиза Ашальчинской нефти, полученных при температурах: (а) 250°C; (б) 300°C; (в) 350°C. iC_{19} – пристан; iC_{20} – фитан. 1 – *цис*-изомер декалина; 2 – *транс*-изомер декалина; 3 – тетралин; 4 – нафталин. C_{13} – C_{30} – *n*-алканы.

не содержащие длинной алкильной цепи, по-видимому – продукты деструкции алкильных изопреноидных цепей арилизопреноидов или иных высокомолекулярных ароматических структур. В частности, был идентифицирован 1-этил 3,5-диметилбензол (рис. 4в).

Ранее нами было показано [18], что в продуктах каталитического акватермолиза наблюдается заметное увеличение содержания *n*-алкилбензолов. В данном случае, наличие в системе тетрали-

на, который из-за высокой концентрации перекрывает пики новообразованных алкилбензолов и других ароматических углеводородов, не позволило оценить их относительное содержание в продуктах опытов.

Таким образом, изменения в групповом и углеводородном составе продуктов каталитического акватермолиза тяжелой нефти подтверждают наиболее интенсивное протекание процессов деструкции ее высокомолекулярных компонентов с

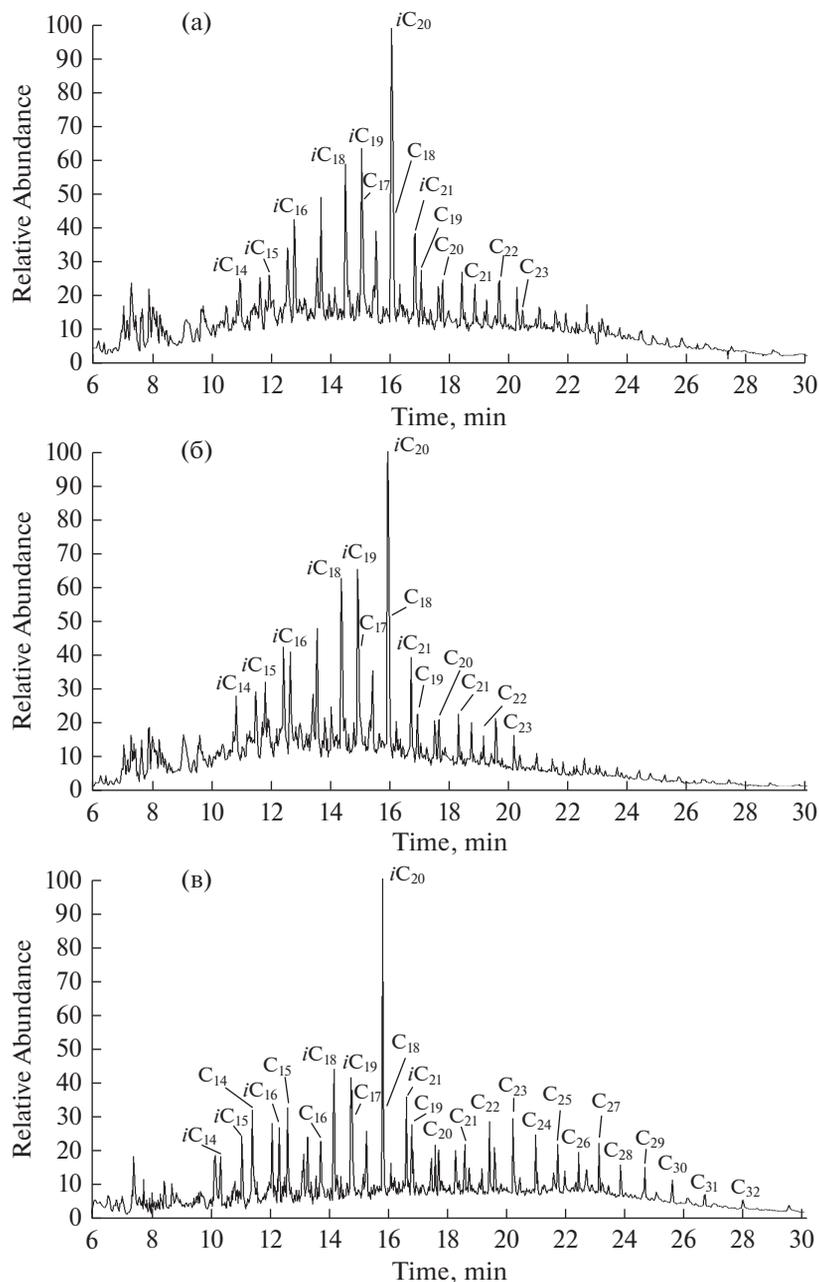


Рис. 2. Масс-фрагментограммы по m/z 85 (алканы) продуктов каталитического акватермолиза ашальчинской нефти, полученных при температурах: (а) 250°C; (б) 300°C; (в) 350°C. C_{14} – C_{32} – количество атомов углерода в n -алканах.

образованием низкомолекулярных как алифатических, так и ароматических углеводородов при температуре 350°C. Однако, значительное содержание асфальтенов в продуктах данного опыта, по сравнению с исходной нефтью (8.59 против 5.37%) является нежелательным фактором. Более низкое содержание асфальтенов и также достаточно высокое содержание насыщенных и ароматических углеводородов в продуктах опыта, полученных при температуре 300°C (табл. 1), дает основание полагать, что при данной температуре

могут быть созданы благоприятные условия для конверсии тяжелой нефти в пластовых условиях с использованием в качестве нефтерастворимого прекурсора катализатора карбоксилата железа.

Особенности протекания процессов преобразования тяжелой нефти при различных температурах подтверждает не только углеводородный состав продуктов опытов, но и состав образующихся газов (табл. 2). Так, в составе газов в основном преобладают азот и кислород, так как опыты проведены в воздушной среде. При 250°C наблю-

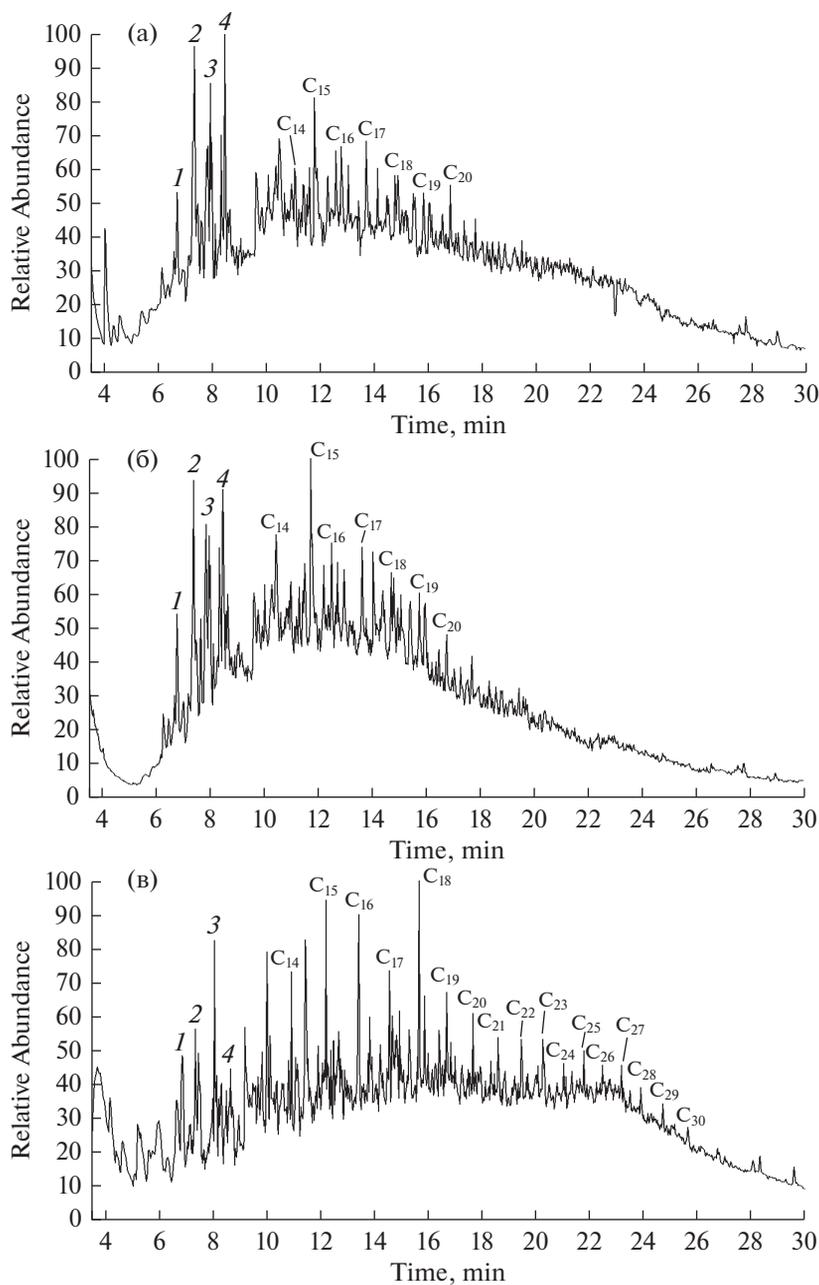


Рис. 3. Масс-фрагментогаммы по m/z 83 (алкилциклогексаны) продуктов каталитического акватермолиза ашальчинской нефти, полученных при температурах: (а) 250°C; (б) 300°C; (в) 350°C. C₁₄–C₃₀ – количество атомов углерода в *n*-алкилциклогексанах; 1 – 1-этил-2,6-диметилциклогексан; 2 – 1-этил-2,2,6-триметилциклогексан; 3 – 2-метилбутилциклогексан; 4 – 3-метилпентилциклогексан.

дается образование CO₂ в количестве 3.7%, содержание которого заметно увеличивается до 9.36% при 300°C, что указывает на более интенсивное протекание процесса. С увеличением температуры до 350°C содержание CO₂ снижается по сравнению с предыдущим опытом до 3.52%. Но при этом наблюдается образование метана, что свидетельствует о гомолитическом разрыве C–C-связей УВ

и, следовательно, о более интенсивных процессах конверсии тяжелой нефти.

Таким образом, результаты исследований показали, что при температурах 250, 300 и 350°C в условиях приближенных к пластовым в результате протекания реакций крекинга высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти с применением нефтерастворимого прекурсора катализатора –

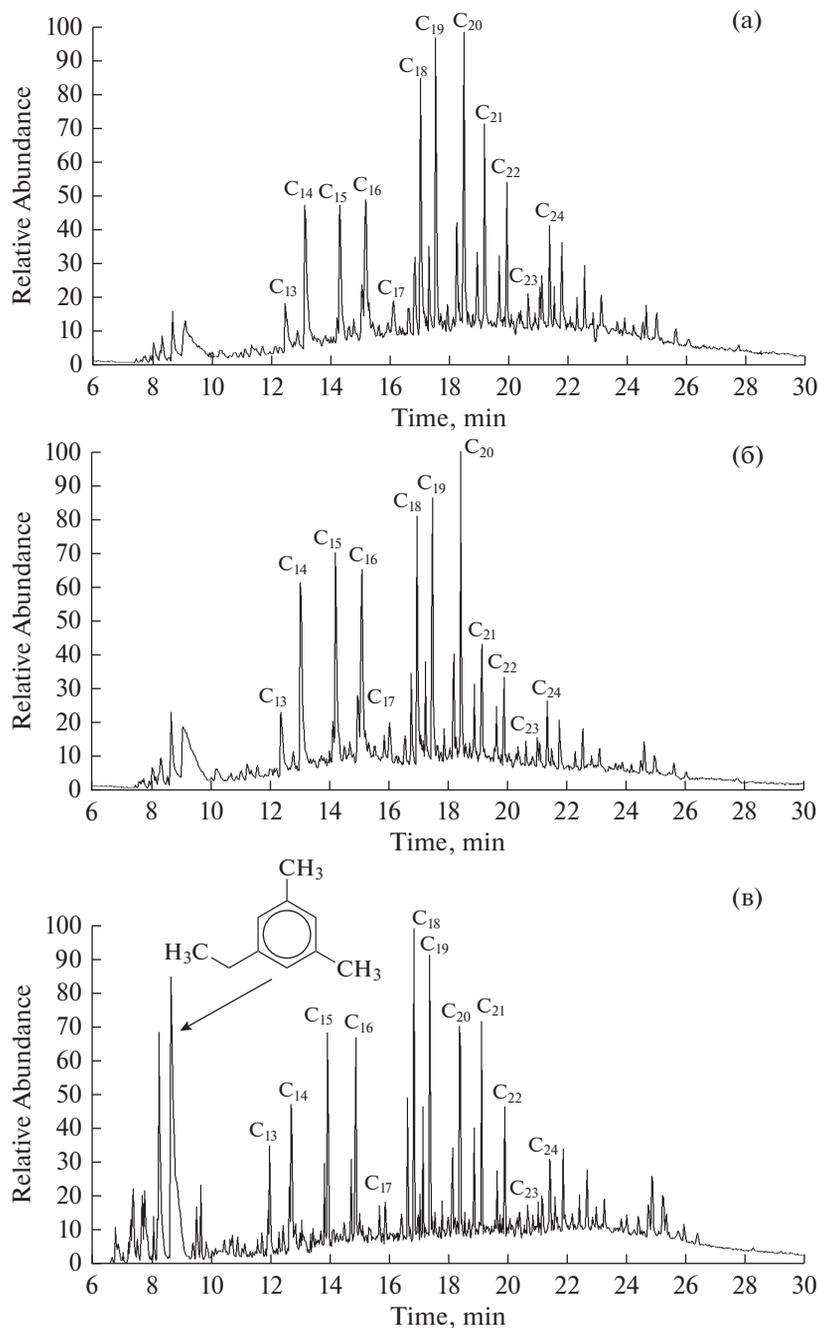


Рис. 4. Масс-фрагментограммы по m/z 134 (триметилалкилбензолы) продуктов каталитического акватермолиза ашальчинской нефти, полученных при температурах: (а) 250°C; (б) 300°C; (в) 350°C. C_{13} – C_{24} – количество атомов углерода в триметилалкилбензолах.

карбоксилата железа и протонодонора – тетралина можно увеличить в ее составе в 1.5–1.7 содержание насыщенных фракций и почти в два раза снизить содержание смол, что позволит уменьшить не только вязкость тяжелой нефти, но и повысить эффективность извлечения УВ из геологических пластов. Кроме того, наличие вновь образованных УВ

в продуктах термокatalитических превращений тяжелой нефти (n -алканов, алкилциклогексанов и алкилтриметилбензолов), а также газов может служить контрольным критерием за протеканием данного процесса.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому (Приволжскому) феде-

Таблица 2. Состав газовой фазы продуктов каталитического акватермолиза тяжелой нефти

Содержание, %	Температура опытов, °С		
	250	300	350
N ₂ + O ₂	96.30	90.64	93.75
CO ₂	3.70	9.36	3.52
Метан	отс.	следы	2.73

ральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахтизина Н.В. // Научно-технический Вестник ОАО "НК "Роснефть". 2011. № 24. С. 30.
2. Макаревич В.Н., Искрицкая Н.И., Богословский С.А. // Электронный журнал ФГУП "ВНИГРИ" Нефтегазовые технологии. Теория и практика. С.-Петербург. 2010. Т. 5. № 2. [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.ngtr.ru>, свободный.
3. Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы Республики Татарстан / Р.Х. Муслимов, Г.В. Романов, Г.П. Каюкова и др. – Казань: Изд-во "ФЭН" Академии Наук РТ, 2012. 396 с.
4. Хисамов Р.С. Высокоэффективные технологии освоения нефтяных месторождений. М.: Недра, 2004. 638 с.
5. Успенский Б.В., Валеева И.Ф. Геология месторождений природных битумов Татарстана. Казань: "ООО "ПР Гард"", 2008. 349 с.
6. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х. и др. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. М.: Наука, 1999. 304 с.
7. Каюкова Г.П., Петров С.М., Успенский Б.В. Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. М.: ГЕОС, 2015. 343 с.
8. Шакиров А.Н. Геологические основы применения методов увеличения нефтеотдачи в продуктивных отложениях палеозоя Татарстана. СПб.: Недра, 2003. 372 с.
9. Курочкин А.К., Топтыгин С.П. // Сфера Нефтегаз. 2010. № 1. С. 92.
10. Gregoli D.P., Rimmer A.A. // Пат. 6016868 A US 7E 21B 43/24. World Energy Systems, Incorporated. Заявл. 20.05.2000; опубл. 25.01.2002. Бюл. № 24 (1 ч).
11. Веллингтон С.Л., Мадгавкар А.М., Райан Р.Ч. // Пат. 2004115632/03. Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В. (NL). Заявл. 24.10.2002; опубл. 27.10.2005. Бюл. № 24 (1 ч).
12. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. Органическая геохимия углеводородов. В 2-х кн. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2012. Кн. 1. 392 с.
13. Антипенко В.Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита. Геохимические и технологические аспекты. Новосибирск: Наука, 2013. 184 с.
14. Fan H., Zhang Y., Lin Y. // Fuel. 2004. № 83. P. 2035.
15. Liu Yongjian, Fan Hongfu. // Energy & Fuels. 2002. V. 16. № 4. P. 842.
16. Maity S.K., Ancheyta J., Marroquin G. // Energy & Fuels. 2010. V. 24. P. 2809.
17. Лэнгдон Дж.И., Уэр Ч.Х. // Патент US. 2475637 С2. Уорлд Энерджи Системз Инкорпорейтед / Заявл. 27.02.2011. Бюл. № 6; опубл. 20.02.2013. Бюл. № 5.
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. // Технология топлив и масел. 2014. № 4. С. 30.
19. Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Петров С.М., Рамазанова А.И., Мусин Р.З., Морозов В.И. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 110 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 2. P. 104].
20. Туманян Б.П., Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П., Нургалеев Д.К., Фосс Л.Е., Романов Г.В. // Успехи химии. 2015. 84. № 11. С. 1145.
21. Туманян Б.П., Романов Г.В., Нургалеев Д.К., Каюкова Г.П., Петрухина Н.Н. Перспективные аспекты преобразования высоковязких нефтей и природных битумов в промысловых условиях. 2014. № 3. С. 6.
22. Иванова И.К. // Нефтегазовое дело. 2008. С. 1–10. Интернет ресурс: <http://www.ogbus.ru/> Режим доступа: 01.04.2013.
23. Schwark L., Frimmel F. // Chemical Geology. 2004. V. 206. P. 231.
24. Красноярова Н.А., Чиркова Д.Ю., Серебренникова О.В. // Вест. Томского гос. университета. 2014. № 388. С. 235.
25. Дмитриев Д.Е. Химические превращения смол и асфальтенов тяжелых нефтей. Дис. на соискание канд. хим. наук. 02.00.13. Томск: Институт химии нефти СО РАН, 2010. 123 с.
26. Каюкова Г.П., Gubaidullin A.T., Petrov S.M., Romanov G.V., Petrukhina N.N. and Vakhin A.V. // Energy & Fuels. 2016. V. 30. № 2. P. 773.
27. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. 255 с.
28. Вазиров Р.Р., Ларионов С.П., Обухова С.А., Теляшев Э.Г., Имашев У.Б. Окислительная каталитическая конверсия тяжелого нефтяного сырья. Уфа: Реактив, 1999. 132 с.