

УДК 665.658.6

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛОВ И МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

© 2018 г. Г. П. Каюкова^{1,2,*}, Д. А. Феоктистов^{1,2}, А. М. Михайлова¹,
И. П. Косачев¹, Р. З. Мусин¹, А. В. Вахин²

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

²Казанский (Приволжский) федеральный университет

*E-mail: kayukova@iopc.ru

Поступила в редакцию 17.02.2017 г.

В модельных экспериментах выявлена направленность гидротермально-каталитических процессов конверсии высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти в зависимости от природы металлов и условий опытов, проведенных при температуре 300 °С в нейтральной и углекислотной средах с использованием в качестве катализаторов – нефтерастворимых карбоксилатов, содержащих металлы переменной валентности: никель, железо, кобальт и медь. Оценен выход и качество полученных продуктов как под воздействием отдельных металлов, так их композиций. В качестве модифицирующих добавок исследовали пропанол и тетралин. Показано значительное снижение вязкости тяжелой нефти в углекислотной среде с использованием композиции катализаторов, содержащих железо, кобальт и медь совместно с добавкой пропанола, вследствие увеличения в ее составе содержания насыщенных и ароматических углеводородов (УВ) и снижения содержания смол. Увеличение значений показателя $C_{13}-C_{17}/C_{18}-C_{22}$ может служить контрольным параметром протекания гидротермально-каталитических процессов.

Ключевые слова: тяжелая высоковязкая нефть, состав, свойства, гидротермальные и каталитические процессы.

DOI: 10.7868/S0028242118020053

В последние годы в мире широко ведутся исследования, связанные с созданием новых высокоэффективных технологий извлечения и переработки тяжелого нефтяного сырья, к основным видам которого относятся тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы, широко распространенные в пермских отложениях республики Татарстан [1–8]. Добыча этого сырья осложняется большим числом проблем, связанных с высоким содержанием в нем высокомолекулярных УВ и гетеросодержащих соединений, отсутствием легких фракций, что обеспечивает его малую подвижность в пластовых условиях, также как и в процессах транспортировки и переработки [8]. Особенности тяжелых нефтей и природных битумов предполагают разработку новых технологий облагораживания их состава в пластовых условиях, главная цель которых – перевод высокомолекулярных компонентов в легкокипящие УВ. Эта цель может быть достигнута как в результате внутрислового гидрокрекинга [9, 10], так и при глубокой переработке нефти непосредственно на промыслах

[8] с применением различных катализаторов конверсии [11–19]. Известны работы по применению для этих целей водо- и нефтерастворимых соединений переходных металлов [11–16], а также гетерогенных катализаторов аналогично традиционным каталитическим системам нефтепереработки [15–20]. Ведутся работы и по интенсификации данных процессов с введением в реакционные системы доноров водорода [11, 13, 14], а также по разработке технологий введения катализаторов непосредственно в продуктивный пласт [15]. Большое внимание в последние годы в процессах добычи тяжелой нефти уделяется углекислому газу [21]. В работе [22] показано, что при закачке в пласт пара и углеводородного растворителя снижается межфазное натяжение на границе “тяжелая нефть – вода”, что способствует увеличению нефтеизвлечения. Технологические воздействия различных факторов на тяжелую нефть приводят к изменению ее дисперсной структуры, что может как положительно, так и негативно сказаться на ее технологических показателях [23]. Поэтому

при разработке технологий необходимы глубокие знания о химической природе исходного сырья и о превращениях его состава как в природных, так и в техногенных процессах.

Цель настоящей работы – подбор наиболее эффективного катализатора и условий реакционной среды для интенсификации процессов внутривагонной конверсии высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти при добыче паротепловым методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – тяжелая высоковязкая нефть из пермских отложений Ашальчинского месторождения Республики Татарстан, добытая с применением парогравитационного метода SAGD [2–8], а также продукты ее преобразования в модельных гидротермально-каталитических процессах. Исходная температура в продуктивном пласте данного месторождения порядка 8 °С, давление 0,44 МПа [22]. При добыче нефти с применением пара температура на устье скважины может достигать 300–350 °С, но температура в пласте по данным специалистов ПАО “Татнефть” порядка 150 °С, давление не более 4 МПа. В этих условиях снижается вязкость нефти, но состав ее существенно не меняется, поэтому в процессе дальнейшего хранения вязкость снова возрастает и нефть становится малоподвижной, что создает определенные проблемы для ее дальнейшей транспортировки на НПЗ.

Опыты проведены при 300 °С на основании результатов ранних работ [11, 12, 17], в нейтральной и углекислотной средах, в автоклаве емкостью 1 л в присутствии 30% водной фазы в расчете на 200 г нефти, взятой в опыт, в течение 5 ч при начальном давлении в реакционной системе 1,5 МПа. В процессе опытов давление парогазовой смеси поднимали до 9 МПа. В качестве прекурсоров катализаторов использовали карбоксилаты (резинаты) металлов переменной валентности: Ni, Co, Fe и Cu, полученные обменной реакцией натриевых солей таллового масла и неорганических солей соответствующих металлов, показавшие в работах [11, 12] положительные результаты. Карбоксилаты металлов легко растворяются в нефти, бензине, тетралине. В данной работе катализатор вводили в нефть в расчете 0,3 мас.% металла на нефть. Параллельно проводили опыт без катализатора при неизменных прочих условиях.

Поскольку для катализаторов характерна специфичность, и смесь двух катализаторов в ряде случаев оказывает значительно большее влияние на скорость реакции, чем каждый из них в отдельности [15], наряду с исследованием влияния отдельных металлов, изучали их композиции, состоящие из карбоксилатов

Fe и Co, а также Fe, Co и Cu. Дополнительно в реакционную систему в качестве модифицирующих добавок вводили пропанол и тетралин в количестве 5% к массе навески нефти, но с учетом водной фазы; концентрация тетралина в системе была порядка 3,7 мас.%.

Выбор тетралина в опытах был определен тем, что данный органический растворитель используется в качестве донора водорода, так как способен легко отдавать протоны от атомов водорода в ходе реакций крекинга [13]; последние легко взаимодействуют с углеводородными радикалами. В результате концентрация свободных радикалов в реакционной системе снижается и, следовательно, протекание реакций образования кокса затрудняется.

При выборе пропанола предполагалось, что растворитель, обладающий высокой полярностью при использовании совместно с карбоксилатами металлов, будет способствовать снижению вязкости за счет взаимодействия его ОН-группы и полярных групп смолисто-асфальтеновых веществ, разрушая при этом их ассоциативные образования. Кроме того, он относится к протонным растворителям, и также как и тетралин является донором протонов [24].

После автоклавных опытов воду от нефти отделяли в делительной воронке. Кроме того, экстракцией из отделенной воды гексаном извлекали легкие УВ, которые после отгонки растворителя объединяли с продуктом реакции.

Вязкость тяжелой нефти и продуктов опытов была измерена при температурах 10, 20, 30, 40, 50, 60 °С на ротационном вискозиметре марки FUNGILAB ALPHA L.

Исходную нефть и ее продукты преобразования разделяли согласно ГОСТ 32269–2013, являющегося аналогом широко используемого за рубежом “SARA” анализа, на четыре фракции: насыщенные УВ (НУ), ароматические соединения (АС), смолы и асфальтены. Асфальтены предварительно осаждали из исходных продуктов в 40-кратном количестве алифатического растворителя – *n*-гексана. Мальтены разделяли жидкостно-адсорбционной хроматографией на Al₂O₃, прокаленным при 425 °С, на насыщенные УВ путем их элюирования с адсорбента гексаном, ароматические соединения – толуолом, смолы вытесняли с адсорбента смесью бензола и изопропилового спирта, взятых в равных соотношениях.

Фракционный состав исходной нефти и продуктов ее гидротермально-каталитических преобразований определяли методом атмосферной перегонки в колбе Вюрца. Отбирали следующие дистиллятные фракции: н.к. – 180 °С, 180–250 °С и остаток >250 °С. Приемники с отобранными

дистиллятами взвешивали и по разности определяли массу каждой фракции.

Углеводородный состав продуктов гидротермально-каталитических превращений тяжелой нефти исследовали методом ХМС на приборе DFS Thermo Electron Corporation (Германия) в Институте органической и физической химии КазНЦ РАН. 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. Режим программирования температуры – от 60 до 280 °С со скоростью подъема 10°/мин, выдержка при конечной температуре 20 мин. Обработку масс-спектральных данных проводили с использованием программы “Хcalibur”. Записывали масс-фрагментограммы по общему ионному току (ГИС) и по фрагментным ионам m/z 133 и 134, характерным для триметилалкилбензолов (арилизопреноидов) [25–27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные компонентного состава свидетельствуют (табл. 1), что исходная нефть в ходе гидротермальных и гидротермально-каталитических опытов претерпевает существенные изменения вследствие протекания химических реакций крекинга, ведущих к разрушению крупных молекул с образованием более легких насыщенных УВ и соединений ароматического ряда.

В присутствии парогазовой смеси в реакционной среде при температуре порядка 300 °С, также, как и при добыче тяжелой нефти, с применением водяного пара [4], даже без использования катализатора наблюдается деструкция наименее устойчивых связей углерод–гетероатом смолисто-асфальтеновых компонентов. Применение резинатов Fe, Ni, Co и Cu в при 300 °С и давлении 9 МПа способствует повышению содержания легких углеводородных фракций за счет более интенсивного крекинга смол и частично асфальтенов. Так, в нейтральной среде, по сравнению с исходной нефтью и контрольным опытом, в продуктах опытов увеличивается содержание насыщенных

Таблица 1. Групповой состав нефти Ашальчинского месторождения и продуктов ее преобразования в гидротермально-каталитических процессах

№ п/п	Объект	*Групповой состав, мас.%			
		НУ	АС	смолы	асфальтены
1	Исходная нефть	26.83	39.02	28.78	5.37
Нейтральная среда, N ₂					
2	Нефть без катализатора	30.89	37.71	25.18	6.22
3	Нефть + катализатор (Cu)	38.62	34.49	21.81	5.08
4	Нефть + катализатор (Ni)	38.61	35.39	20.73	5.27
5	Нефть + катализатор (Fe)	37.83	39.05	18.32	4.80
6	Нефть + катализатор (Co)	38.29	37.98	18.45	5.28
7	Нефть + катализатор (Fe, Co)	31.95	37.89	22.10	8.06
8	Нефть + катализатор (Fe, Co, Cu)	33.14	34.64	23.63	8.59
Углекислотная среда, CO ₂					
4	Нефть без катализатора	33.15	38.36	22.56	5.93
5	Нефть + катализатор (Fe, Co, Cu), пропанол	39.56	38.00	16.13	6.31
6	Нефть + катализатор (Fe, Co, Cu), тетралин	34.57	39.61	20.13	5.69

*НУ – насыщенные УВ; АС – ароматические соединения.

углеводородов, снижается содержание смол и асфальтенов. Наиболее заметно снижение содержания асфальтенов с использованием катализаторов, содержащих Fe или Cu.

Карбоксилаты Ni и Co также способствуют снижению содержания асфальтенов в тяжелой нефти и по каталитическому воздействию на нефть показывают близкие свойства. Содержание ароматических углеводородов не зависит природы металла, входящего в состав карбоксилата, и менее всего подвержено изменениям.

Применение для облагораживания состава тяжелой нефти композиций карбоксилатов, содержащих Fe и Co, а также Fe, Co и Cu, показало заметное увеличение в составе продуктов ее превращений содержания асфальтенов. Отмечено также образование углистых веществ типа нерастворимых карбено-карбоидов. Это дает основание полагать, что комплексное воздействие на нефть металлов различной природы, способствует более интенсивному протеканию реакций, как крекинга, так и уплотнения. В частности, реакции гидрогенолиза C—C-связей приводят к образованию, как газообразных продуктов, так и соединений большей молекулярной массы (кокса) в результате реакций между свободными радикалами. Скорее всего, это связано с недостаточным содержанием свободного водорода в реакционной системе, необходимого для гидрирования образующихся активных радикалов в процессах деструкции высокомолекулярных компонентов нефти.

Сравнительный анализ показал, что в углекислотной среде, в сравнении с нейтральной средой, в продуктах контрольного опыта выше содержание насыщенных УВ (33,15 против 30,89%), ниже содержание смол (22,55 против 25,18%) и ниже содержание асфальтенов (5,93 против 6,22%). Проведение опытов в углекислотной среде с использованием катализаторов, содержащих Fe, Co и Cu совместно с добавкой пропанола, по сравнению с исходной нефтью, приводит к резкому снижению в продуктах опытов содержания смол (с 28,78 до 16,13%) и увеличению (с 26,83 до 39,56%) насыщенных УВ. При этом не наблюдалось резкого увеличения содержания асфальтенов, как это имело место в нейтральной среде.

Менее всего устойчивы в гидротермально-каталитических системах смолы. Так, в [11] нами было показано, что в присутствии композиции карбоксилатов Ni и Co наиболее подвержены преобразованиям спирто-бензольные смолы, содержащие термически мало устойчивые сложно-эфирные связи, которые по данным работы [4], в природных условиях образуются в результате протекания низкотемпературных окислительных и биохимических процессов. Эффект их деструкции

усиливается в присутствии катализаторов переносных металлов. По аналогии с работой [20] введение в реакционную систему в качестве модифицирующей добавки пропанола благоприятствует протеканию реакций с образованием насыщенных УВ.

Наличие в аналогичной реакционной системе ароматической добавки — тетралина, выступающего в качестве протонодонора [14], способствует в большей степени увеличению содержания ароматических соединений, а также снижению в продуктах опыта содержания асфальтенов. Это согласуется с ранее полученными данными [11, 13, 14], что тетралин и другие ароматические добавки ингибируют процессы коксования. Здесь и в работе [11] нами показано, что катализатор благоприятствует протеканию реакций с переносом водорода от тетралина и нафтено-ароматических компонентов нефти, обладающих донорно-водородными свойствами, к свободным радикалам, и, тем самым, обеспечивает их насыщение и предотвращает рекомбинацию. В присутствии тетралина интенсифицируется также протекание реакции гидрогенолиза связей углерод-гетероатом, гидрирования ароматических колец и частично деструкции связей C—C в молекулах смол и асфальтенов.

Изменения в групповом составе тяжелой ашальчинской нефти находят свое отражение в изменении ее вязкостно-температурных характеристик (табл. 2). Исследование каталитической активности карбоксилатов металлов железа, никеля, кобальта и меди в инертной среде показало возможность снижения вязкости тяжелой нефти на 30–50% при температуре 10 °С, близкой к пластовой температуре.

Из данных табл. 2, следует, что в нейтральной среде большее снижение вязкости достигается с применением катализаторов, содержащих железо и кобальт, по сравнению с катализаторами, содержащими никель и медь. Наблюдается снижение вязкости и в контрольном опыте, но не так заметно, как в присутствии катализатора. Более заметные изменения в вязкости тяжелой нефти при применении композиций катализаторов, содержащих железо и кобальт, а также железо, кобальт и медь.

Продукты гидротермально-каталитических опытов, полученные в углекислотной среде, характеризуются более низкой вязкостью, по сравнению с исходной нефтью и контрольными опытами, как в нейтральной, так и углекислотной средах (табл. 2).

Углекислый газ среди остальных газов обладает наилучшей способностью растворяться в тяжелой нефти, что способствует ее разжижению и снижению вязкости [21]. Наибольшее снижение вязкости

Таблица 2. Вязкостно-температурные характеристики продуктов преобразования нефти Ашальчинского месторождения в гидротермально-каталитических процессах

№ п/п	Объект	Вязкость, мПа·с, в зависимости от температуры, °С					
		10	20	30	40	50	60
1	Исходная нефть	9961	3368	1348	602	304	166
Инертная среда, N ₂							
2	Нефть без катализатора	8521	2654	1033	469	242	137
3	Нефть + катализатор (Cu)	7214	2363	953	440	226	126
4	Нефть + катализатор (Ni)	6127	2253	932	428	222	124
5	Нефть + катализатор (Fe)	5437	1977	791	380	204	116
6	Нефть + катализатор (Co)	5055	1920	789	373	194	110
7	Нефть + катализатор (Fe, Co)	4214	1801	841	397	206	117
8	Нефть + катализатор (Fe, Co, Cu)	4608	1725	795	379	197	112
Углекислотная среда, CO ₂							
3	Нефть без катализатора	7558	2619	1093	503	250	137
4	Нефть + катализатор (Fe, Co, Cu) + пропанол	3610	1860	794	377	195	144
5	Нефть + катализатор (Fe, Co, Cu) + тетралин	5005	1903	810	389	199	118

в интервале температур от 10 до 60°С в сравнении с исходной нефтью и контрольным опытом наблюдается в случае продукта опыта, полученного с использованием композиции карбоксилатов, содержащих Fe, Co и Cu, совместно с добавкой пропанола. Это является результатом увеличения доли насыщенных УВ в групповом составе данного продукта при заметном снижении содержания смол (табл. 1).

Применение в аналогичных условиях совместно с композицией резинатов металлов тетралина, как донора водорода [14], также ведет к снижению вязкости, что является следствием исключения рекомбинации образующихся свободных радикалов. Но по сравнению с системой, в которой присутствует пропанол, здесь изменения при низких температурах менее значительны.

С увеличением температуры вязкость существенно снижается для всех исследованных продуктов опытов и при температуре 60°С, независимо от природы металла и активирующих добавок, приближается к одному и тому же значению. Это согласуется с ранее полученными результатами [28], где показано, что различия в вязкостных характеристиках образцов ашальчинской нефти

в определенных температурных интервалах наблюдаются в зависимости от их химического типа, и, главным образом, от наличия в них парафиновых структур. Исследования выполнены на образцах одной и той же нефти, которая относится к химическому типу Б², в котором n-алканы практически отсутствуют.

При проведении опытов в углекислотной среде и введении добавок углеводородных растворителей в нефтяную систему встает вопрос об их влиянии на вязкость исследуемой нефти. Проведенные дополнительные исследования показали (рис. 1), что при насыщении нефти углекислым газом в автоклаве при давлении 1,5 МПа в течение 5 ч, температурно-вязкостные характеристики нефти практически не изменяются.

Введение в нефть тетралина или 5% пропанола в количестве 5% снижает ее вязкость. Но здесь важно отметить, что введение растворителей в нефть, не приводит к деструкции ее высокомолекулярных компонентов, что являлось одной из задач данной работы.

Увеличение в продуктах опытов фракций, выкипающих до 250°С, свидетельствует о том, что снижение вязкости связано не только с добавками

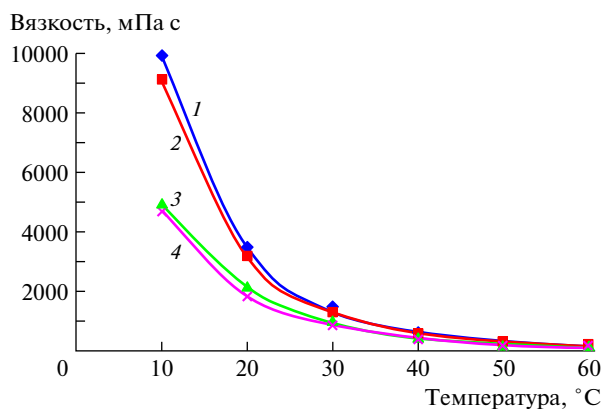


Рис. 1. Вязкостно-температурные характеристики нефти Ашальчинского месторождения: 1 – исходная нефть; 2 – нефть после насыщения CO₂; 3 – нефть с 5% тетралина; 4 – нефть с 5% пропанола.

углеводородных растворителей, но и с образованием легких фракций в процессе деструкции компонентов нефти (табл. 3). Согласно результатам атмосферной перегонки в исходной нефти Ашальчинского месторождения незначительное содержание легких фракций (2,51%).

Основная часть ее состава приходится на остаток выше 250 °C (82,97%). Гидротермально-каталитическое воздействие на нефть в среде CO₂ приводит к увеличению бензиновых фракций (н.к. – 180 °C) и фракций 180–250 °C во всех продуктах опытов. Наиболее заметное изменение во фракционном составе отмечается при использовании композиции резинатов Fe, Co и Cu совместно с пропанолом. Выход легких фракций, по сравнению с контрольным опытом, увеличился более чем в 2 раза: 11,74 против 4,72%. Увеличено содержание фракции 180–250 °C с 17,74 до 21,98%, что согласуется с увеличением содержания насыщенных УВ в групповом составе продукта данного опыта. Наибольшее увеличение выхода фракции

180–250 °C относительно всех образцов происходит в случае применения в опытах тетралина. Это можно объяснить повышением в продуктах опытов моноциклических соединений, которыми представлена керосиновая фракция. Следует отметить, что и в контрольном опыте по сравнению с исходной нефтью увеличено содержание светлых фракций в результате превращения высокомолекулярных компонентов нефти в более низкомолекулярные углеводороды.

По данным газовой хроматографии ашальчинская нефть относится к нефтям химического типа Б², в составе которых преобладают алканы изопреноидного строения, *n*-алканы практически отсутствуют [6]. Судя по хроматограммам продуктов опытов ашальчинская нефть сохраняет свой исходный химический тип – тип Б², и изменения в относительном содержании алканов практически не идентифицируются. Исследования показали, что наиболее заметные изменения наблюдаются в молекулярно-массовом распределении триметилалкилбензолов [25], что фиксируется на основании масс-фрагментограмм по *m/z* 134 (рис. 2). Среди триметилалкилбензолов значительная доля принадлежит УВ с изопреноидной цепью длиной от C₄ до C₁₂ (арилизопреноидам) [26, 27], которые также проявляются по *m/z* 133. Однако следует отметить, что на масс-фрагментограммах по *m/z* 133 в отличие от *m/z* 134, фиксируется и наличие тетралина в реакционной системе, что ухудшает вид масс-фрагментограмм.

Это находит свое отражение в изменении значений арилизопреноидного индекса AIR [26], который представляет собой отношение суммы арилизопреноидов состава C₁₃–C₁₇ к их высокомолекулярным гомологам состава C₁₈–C₂₂. По сравнению с контрольным опытом в присутствии добавок пропанола и тетралина значения данного показателя по *m/z* 134 увеличиваются с 0,57 до 0,71 и 1,12 соответственно. При введении в реакционную

Таблица 3. Результаты атмосферной перегонки нефти Ашальчинского месторождения и продуктов ее превращения в углекислотной среде

Объект	Выход фракций на сырье, мас. %		
	НК – 180 °C	180–250 °C	< 250 °C (остаток)
Исходная нефть	2.51	14.52	82.97
Нефть без катализатора	4.72	17.74	77.54
Нефть + катализатор (Fe, Co, Cu) + пропанол	11.74	21.98	66.26
Нефть + катализатор (Fe, Co, Cu) + тетралин	5.53	23.05	71.42

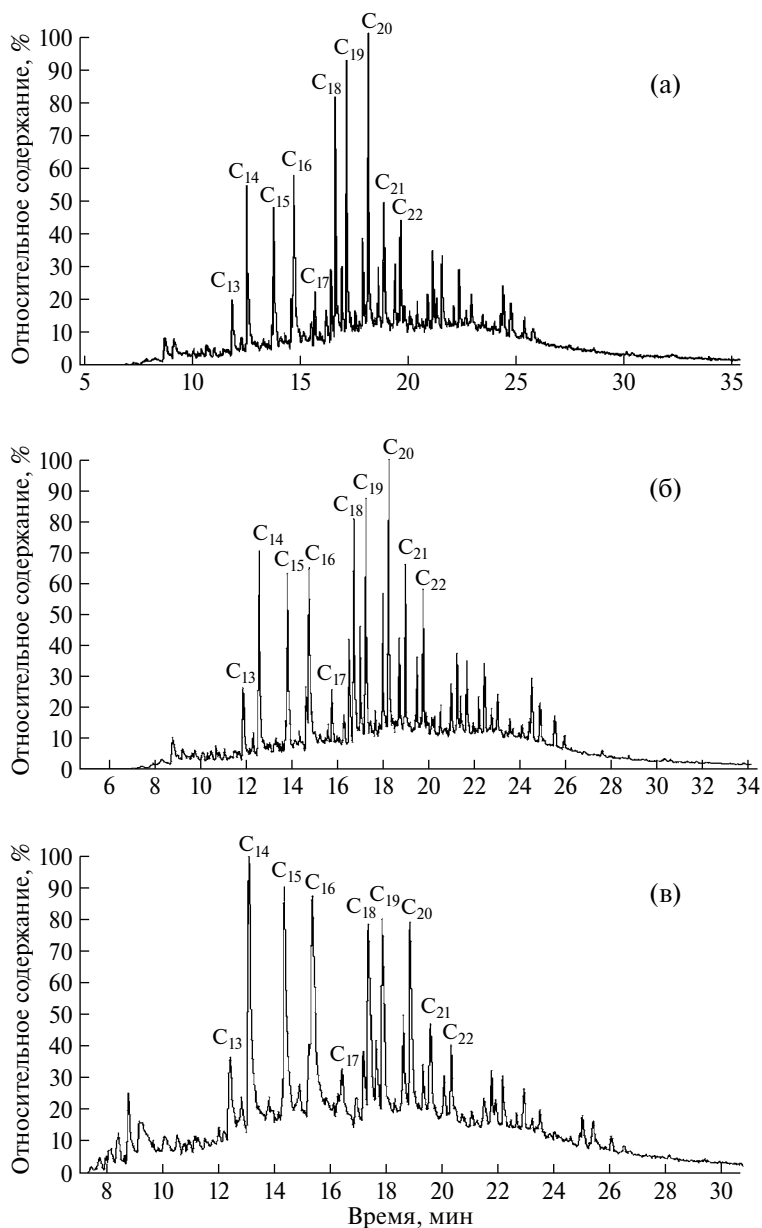


Рис. 2. Масс-фрагментограммы триметилалкилбензолов по m/z 134 в ашальчинской нефти после гидротермально-каталитических опытов в углекислотной среде: а) нефть без катализатора (контрольный опыт); б) нефть с катализатором (Fe, Co, Cu) + пропанол; в) – нефть с катализатором (Fe, Co, Cu) + тетралин. C_{13} – C_{22} – триметилалкилбензолы.

систему тетралина почти в два раза увеличивается содержание более низкомолекулярных арилизопреноидов состава C_{13} – C_{17} над их высокомолекулярными гомологами состава C_{18} – C_{22} . Можно полагать, что данный показатель характеризует изменения реакционной среды и состава преобразованной нефти под воздействием термических и каталитических процессов.

Таким образом, по результатам гидротермальных экспериментов проведен выбор наиболее эффективного катализатора, а также изучено

влияние среды и добавок (тетралина и пропанола) на характер преобразования тяжелой высоковязкой ашальчинской нефти. Показано, что при температуре 300°C в гидротермально-каталитической среде с использованием в качестве прекурсоров катализатора композиции нефтерастворимых карбоксилатов, содержащих железо, кобальт и медь, наиболее заметные изменения в составе нефти происходят в углекислотной среде с добавкой пропанола. По сравнению с нейтральной средой, в групповом составе нефти увеличивается

содержание насыщенных УВ и снижается содержание смол, что приводит к ее превращению в менее вязкую нефть, обогащенную бензиновыми и керосиновыми фракциями. Увеличения содержания асфальтенов, в отличие от нейтральной среды в аналогичных условиях не наблюдается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 17-45-160823.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Юсупова Т.Н., Искрицкая Н.И., Петров С.М. // Нефть. Газ. Новации. 2012. № 2. С. 21.
3. Хисамов Р.С. Высокоэффективные технологии освоения нефтяных месторождений. М.: Недра, 2004. 638 с.
4. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Лебедев Н.П., Петров Г.А. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. М.: Наука, 1999. 304 с.
5. Успенский Б.В., Валева. Геология месторождений природных битумов Татарстана. Казань: "ООО "ПР Гард", 2008. 349 с.
6. 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.
7. Шакиров А.Н. Геологические основы применения методов увеличения нефтеотдачи в продуктивных отложениях палеозоя Татарстана. СПб.: Недра, 2003. 372 с.
8. Курочкин А.К., Хазеев Р.Р. // Сфера, нефть и газ. 2015. Т. 46. № 2. С. 52.
9. Gregoli A.A., Rimmer D.P. // Patent US6016868. Filed date Jun, 24. 1998. Pub. date Jan, 25, 2002. 23 p.
10. Wellington S., Madgavkar L., Madhav A. // PCT/US02/34198. Intern. Publ. № WO 03/036030 A2. Filling date 24.10.2002. Pub. date 01.05.2003. 22 p.
11. 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.
12. Каюкова Г.П., Фосс Л.Е., Феоктистов Д.А., Вахин А.В., Петрухина Н.Н., Романов Г.В. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 394. [Petrol. Chemistry. V. 57. № 4. P.]
13. Maiti S. K., Ancheyta J., Marroquin G. for Viscosity // Energy & Fuels. 2010. V. 24. P. 2809.
14. Liu Yongjian, Fan Hongfu. // Energy & Fuels. 2002. V. 16. N 4. P. 842.
15. Лэнгдон Дж. И., Уэр Ч.Х. // Пат. РФ 2475637 С2. Заявл. 27.02.2011 Бюл. № 6. Опул. 20.02.2013. Бюл. № 5. 30 с.
16. Туманян Б.П., Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П., Нургалиев Д.К., Фосс Л.Е., Романов Г.В. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 11. С. 1145.
17. 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].
18. Вазиров Р.Р., Ларионов С.П., Обухова С.А. и др. Окислительная каталитическая конверсия тяжелого нефтяного сырья. Уфа: Реактив, 1999. 132 с.
19. Хаджиев С.Н., Сагитов С.А., Лядов А.С., Куликова М.В., Крылова А.Ю. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 88 [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 2. P. 88].
20. Каюкова Г.П., Петров С.М., Романов Г.В. // Технология топлив и масел. 2012. № 4. С. 9.
21. Трухина О.С., Синцов И.А. // Успехи современного естествознания. 2016. № 3. С. 205.
22. Маганов Н.У., Ибрагимов Н.Г., Хисамов Р.С., Ибатуллин Р.Р., Амерханов М.И., Зарипов А.Т. // Георесурсы, Геоэнергетика, Геополитика. 2014. № 2 (10). С. 12.
23. Туманян Б.П., Петрухина Н.Н., Аллогулова К.О. // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 1. С. 19.
24. Уразаев В. // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 1. С. 44.
25. Антипенко В.Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита. Геохимические и технологические аспекты. Новосибирск: Наука, 2013. 184 с.
26. Schwark L., Frimmel F. // Chemical Geology. 2004. V. 206. P. 231.
27. Красноярова Н.А., Чиркова Д.Ю., Серебренникова О.В. // Вестник Томского государственного университета. 2014. № 388. С. 235.
28. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Абдрафикова И.М., Петров С.М. // Нефтяное хозяйство. 2013. № 9. С. 44.