

УДК 665.6–404

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ ДОМАНИКОВОЙ КАРБОНАТНО-КРЕМНИСТОЙ ПОРОДЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ДОНОРОВ ВОДОРОДА И КАТАЛИЗАТОРА Ni-Fe

© 2025 г. Г. П. Каюкова<sup>1,2</sup>, З. Р. Насырова<sup>1</sup>, А. Н. Михайлова<sup>1</sup>,  
Я. В. Онищенко<sup>1</sup>, А. В. Вахин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета, Россия, Казань  
<sup>2</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, Казань  
E-mail: stasu07@mail.ru

Поступила в редакцию 01.11.2024

После доработки 21.02.2025

Принята к публикации 26.03.2025

Выявлено влияние доноров водорода — тетралина и пропанола-1, а также катализатора Ni-Fe в композиции с пропанолом-1 на термическое разложение органического вещества карбонатно-кремнистой породы Ромашкинского месторождения с содержанием  $C_{орг}$  7.07% в среде сверхкритической воды при температуре 374°C и давлениях от 18 до 24 МПа. Установлено, что добавка пропанола-1, по сравнению с тетралином, более эффективно влияет на процесс разложения керогена в сверхкритической воде и подавляет процесс коксообразования. В присутствии пропанола-1 наиболее интенсивно протекают процессы деструкций алкильных цепей органического вещества, с образованием насыщенных углеводородов. Введение в реакционную систему пропанола-1 совместно с катализатором Ni-Fe в меньшей степени инициирует процесс деструкции керогена с образованием жидких фракций нефти, но активизирует процессы уплотнения, ведущие к образованию значительных количеств карбенов/карбоидов и кокса. Наиболее заметные различия, в зависимости от введения различных добавок в реакционную систему, наблюдаются в структурно-групповом составе смол, в которых соотношение  $CH_3/CH_2$ -групп снижается и увеличивается содержание кислородсодержащих S=O, C=O и O–H-групп по мере снижения степени конденсации их структуры. В отличие от смол, значения показателей степени ароматичности и степени конденсации асфальтенов увеличиваются вследствие увеличения количества атомов водорода в структуре колец. Общим для асфальтенов и смол всех опытов является возрастание содержания гидроксильных O–H-групп. В карбенах/карбоидах относительно низкое содержание алифатических  $CH_2$  и  $CH_3$  и кислородсодержащих CO-групп, по сравнению с высокой степенью ароматичности и конденсации их структуры.

**Ключевые слова:** доманиковые породы, сланцевые отложения, органическое вещество, кероген, тяжелая нефть, смолы, асфальтены, карбены/карбоиды, сверхкритическая вода, тетралин, пропанол-1, катализатор Ni-Fe.

DOI: 10.53392/27823857-2025-5-1-100; EDN: EMSKBC

В современном мире потребление энергоресурсов увеличивается каждый год, при этом запасы удобных и относительно дешевых энергоносителей уменьшаются, в особенности это касается нефти и газа. На сегодняшний день актуальной задачей является поиск альтернативного сырья, способного заменить легкую нефть в производстве энергии [1–5]. Одним из таких источников являются горючие сланцы благодаря своим огромным запасам — 689 млрд т

на территории 42 стран [1], поскольку сланцевая нефть может компенсировать нехватку ископаемой энергии в условиях роста цен на нефтепродукты и тенденции сокращения поставок сырой нефти [1–5]. Эти цифры во много раз превышают запасы сырой нефти, которые составляют около 170 млрд т.

Сланцевая революция и большой прогресс США в области добычи углеводородов (УВ) из плотных, низкопроницаемых сланцевых пород постави-

ли на повестку дня вопросы изучения и освоения нетрадиционных сланцевых залежей по всему миру [6, 7–11]. Стремительное развитие таких технологий, как гидроразрыв пласта и рефрактометрия горизонтальных скважин оказало сильное воздействие на увеличение добычи сланцевой нефти и газа [4]. Проведенные исследования по закачке газа в пласты сланцевой нефти и газового конденсата по результатам работ также показывают повышение нефтеотдачи [12]. Новые объемы вновь открытых сланцевых залежей в свою очередь открывают новые возможности для производства энергии и переработки в топливо и химические вещества [13]. Особое геологическое строение залежей сланцевой нефти, а также наличие в сланцевых низкопроницаемых породах нерастворимого органического вещества (ОВ) — керогена, обуславливает необходимость применения новых технологий, отличных от традиционных, методов разработки нефтяных месторождений [4, 11, 14–19].

Среди всех рассмотренных методов наиболее перспективными считаются технологии, связанные с закачкой в пласт пара или воды при температурах от 150 до 374°C и выше, а также при давлениях 0.5–25 МПа, что соответствует субкритическому и сверхкритическому состояниям воды (СКВ) [11, 18, 19]. Ряд исследований [20–26] демонстрирует способность СКВ проникать в структуру керогена сланцевых пород, разрушая его каркас, что приводит к изменению порового пространства и более эффективному извлечению углеводородов.

Одной из сложных проблем, возникающих при использовании СКВ для улучшения качества тяжелого углеводородного сырья, считается образование кокса из-за дефицита водорода [19, 27, 28]. Применение доноров водорода, которые обратимо отдают свой атом водорода в реакциях гидрирования и дегидрирования и способны ингибировать радикальные фрагменты, образующиеся в результате деградации высокомолекулярных компонентов нефти, и тем самым, предотвращая процесс формирования кокса, стало одним из решений данной проблемы. Донорами водорода могут служить органические соединения с низким окислительным потенциалом, а также протонные растворители с атомами водорода, расположенными рядом с гетероатомами, такими как кислород, азот и сера. В работе [33] на примере высокоуглеродистой доманиковой породы Ромашкинского месторождения нами изучено влияние добавки пропанола-1 на процесс разложения керогена в СКВ и показано, что, в отличие от контрольного эксперимента, в условиях данного опыта образования нерастворимых высокоуглеро-

дистых веществ типа карбенов/карбоидов не наблюдалось.

Результаты экспериментальных исследований [34–41] показали, что катализаторы на основе металлов переменной валентности: Мо, Ni, Со, Fe и др. могут ускорить перенос атомов водорода к радикалам органических молекул, эффективно предотвращая их агрегацию, концентрацию и полимеризацию и, следовательно, сводить к минимуму процессы, приводящие к образованию кокса. Эффективность применения катализаторов гидрирования зависит от наличия в реакционной системе донора водорода или водорода, образующегося *in situ*. При разработке сланцевых отложений СКВ, также как и дополнительно вводимые в реакционную среду компоненты, участвует как в химических, так и физических процессах преобразования ОВ, которые еще не изучены, в полной мере, что требует более глубоких исследований, направленных на решение данной проблемы.

Цель данной работы — провести сравнительное исследование по оценке влияния СКВ с добавками доноров водорода — тетралина и пропанола-1, а также композиции пропанола-1 с катализатором Ni-Fe, на преобразования органического вещества карбонатно-кремнистой породы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Объекты исследования.* Объектом исследования служил образец породы, отобранный с глубины 1720 м карбонатно-кремнистых отложений из доманикового горизонта Чишминской площади Ромашкинского месторождения, а также продукты модельных экспериментов по преобразованию ОВ данной породы в среде СКВ с добавками доноров водорода и катализатора. Образец породы с содержанием  $S_{орг}$  7.07% характеризуется следующим минеральным составом: 43% кварца, 19% кальцита, 19% микроклина, 12% слюды и 6% доломита [33].

*Автоклавные эксперименты.* Лабораторные эксперименты по преобразованию ОВ доманиковой породы проведены в среде СКВ при температуре 374°C с добавками доноров водорода — тетралина и пропанола-1, а также композиции пропанола-1 с комплексным катализатором на основе Ni-Fe в среде азота при времени воздействия 1 ч [33]. С повышением температуры и давления свойства воды и ее растворов изменяются, что обусловлено преобразованием структуры водородных связей. Эксперименты были проведены при температуре 374°C, когда вода переходит в сверхкритическое состояние, превращаясь в высокотемпературную жидкую фазу с высокой гидrolитической активностью, способной

разрушать структуру различных сложных соединений [19, 20]. Для достижения состояния СКВ при температуре 374°C был проведен подбор начального давления азота и объема необходимой воды в соответствии со справочными данными базы NIST [<https://webbook.nist.gov/chemistry/>]. Начальное давление азота составило 1 МПа, Количество загружаемой породы — 100 г. В контрольном эксперименте было добавлено 130 мл воды, а в экспериментах с пропанолом-1, тетралином и катализатором — 100 мл воды и 20 мл растворителя в качестве донора водорода. В процессе экспериментов давление составляло: 24 МПа (контрольный опыт), 18 МПа (пропанол-1), 24 МПа (тетралин и пропанол-1 + Ni-Fe).

В работе применен катализатор, полученный из нефтерастворимых прекурсоров, представляющих собой композицию переходных металлов Ni и Fe с карбоксилатными лигандами, обменной реакцией натриевых солей таллового масла и неорганических солей соответствующих металлов [36, 38–41] в количестве 2 г к весу навески породы. Выбор тетралина в опытах был определен тем, что данный органический растворитель способен легко отдавать протоны в ходе реакций крекинга [31, 32, 34, 36], которые взаимодействуют с углеводородными радикалами. При выборе пропанола-1 предполагалось [33, 38], что растворитель, обладающий высокой полярностью, будет способствовать снижению вязкости за счет взаимодействия ОН-группы и полярных групп смолисто-асфальтеновых веществ нефти, разрушая при этом их ассоциативные образования. Пропанол-1 относится также к протонным растворителям [42], способным образовывать при диссоциации H<sup>+</sup> (протоны), и который может, как и тетралин, передавать атомарный водород радикальным фрагментам.

Образцы породы предварительно очищали от механических и масляных загрязнений промывкой поверхности водой и ветошью, пропитанной ацетоном, и размельчали до размера 0.20–0.25 меш. В работе для экстракции образцов породы в аппарате Сокслета и для проведения жидкостно-адсорбционной хроматографии экстрактов использовались растворители: *n*-гексан, толуол, изопропанол, хлороформ, по квалификации относящиеся к «химически чистым», приобретенные в АО «ЭККОС-1».

*Методы исследования образцов до и после автоклавных экспериментов.* Степень преобразования ОВ образцов пород определяли методом пиролиза Rock-Eval [33], которым оценивали: нефтегенерационный потенциал образцов GP = S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub>, мг УВ/г породы; индекс продуктивности PI = S<sub>1</sub>/(S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub>) и водородный индекс HI = S<sub>2</sub>/C<sub>орг</sub> 100%, мг УВ/г C<sub>орг</sub>.

Экстракцию растворимого органического вещества из породы проводили в аппарате Сокслета смесью растворителей, содержащих хлороформ, толуол, изопропанол, взятых в равном соотношении 1 : 1 : 1. Растворители по квалификации «химически чистые», и приобретены в АО «ЭККОС-1».

Полученные образцы экстрактов были разделены в соответствии с SARA-анализом на четыре фракции: насыщенные УВ, ароматические УВ, смолы и асфальтены. Осаждение асфальтенов было проведено 40-кратным количеством алифатического растворителя *n*-гексана в течение 24 ч с последующим смывом с них, адсорбированных мальтенов гексаном в аппарате Сокслета. Асфальтены удаляли с фильтра раствором толуола. В отдельных опытах на фильтре после смыва асфальтенов толуолом оставался нерастворимый в толуоле остаток, подобный углистым веществам типа карбенов/карбоидов [43]. Из мальтенов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с использованием стеклянной колонки (20 × 500 мм), заполненной оксидом алюминия (ТУ 6-09-3916 фр. 0.04-0.16 мм), предварительно прокаленным при температуре 450°C в течение 3 ч, были выделены фракции: насыщенных УВ элюированием гексаном, ароматических соединений — толуолом, и смол, путем вытеснения их с адсорбента смесью толуола и изопропанола в пропорции 3 : 1.

Структурно-групповой состав смол, асфальтенов и карбенов/карбоидов определяли методом ИК-Фурье спектроскопии на ИК-спектрометре Perkin Elmer Spectrum two FT-IR с приставкой UATR (Single Reflection Diamond). Образцы наносили на поверхность алмазной приставки: твердые образцы прижимали прессом для достижения максимального поглощения, жидкие образцы регистрировали без предварительной обработки. Регистрацию спектров осуществляли в диапазоне 4000–450 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. ИК-спектры поглощения сравнивали по оптической плотности (D) в максимумах соответствующих полос поглощения, характерных для колебаний алифатических CH<sub>3</sub>–, CH<sub>2</sub>– и СН–структурных фрагментов при 1465–1380 и 2957–2857 см<sup>-1</sup>; ароматических С=C и С–Н-связей при 1600 и 900–650 см<sup>-1</sup> и 3100–3000 см<sup>-1</sup>; карбонильных групп (C=O) при 1730–1700 см<sup>-1</sup>; Csp<sup>3</sup>-O структур в простых, сложных эфирах и спиртах в области 1150–1050 см<sup>-1</sup>; сульфоксидных групп (S=O) при 1030 см<sup>-1</sup> [44]. По полученным значениям D были рассчитаны структурные параметры: *A-Фактор*, *C-Фактор*, *CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>*, *Ароматичность*, *Степень конденсации* [45–51].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка нефтегенерационных свойств пород пиролитическим методом Rock-Eval. Результаты анализа образцов пород пиролитическим методом Rock-Eval до и после модельных экспериментов приведены в табл. 1. Исходный образец породы с содержанием  $C_{орг}$  7.07% характеризуется низким содержанием свободных углеводородов ( $S_1$  — 1.52 мг УВ/г породы) и высоким содержанием керогена ( $S_2$  — 22.17 мг УВ/г породы) [33]. В работе [43] нами показано, что кероген из исходной породы согласно диаграмме Ван Кревелена относится к типу II, который характеризуется тем, что способен при температурном воздействии, по мере увеличения степени своей зрелости, генерировать нефтяные углеводороды. При этом, деструктивные изменения, протекающие в структуре керогена, с увеличением температуры и давления до сверхкритического состояния воды (374°C и 22 МПа) характерны для зоны — катагенеза (нефтегазообразования), а при более высоких температурах — для зоны метагенеза, интенсивного газообразования.

В СКВ в опытах с тетралином и пропанолом-1, как и с катализатором, при 374°C идут процессы разложение керогена с образованием свободных УВ, о чем свидетельствует увеличение их содержания в породе относительно остаточного керогена, что приводит к снижению водородного индекса ( $HI = S_2/C_{орг} 100\%$ ) и нефтегенерационного потенциала ( $GP = S_1 + S_2$ ) и увеличению индекса продуктивности ( $PI = S_1/(S_1 + S_2)$ ) данной породы (табл. 1).

Заметные изменения в составе ОВ породы наблюдаются уже в контрольном опыте, в котором только под воздействием СКВ содержание  $C_{орг}$  в породе снижается почти в два раза, с 7.0 до 4.1%, вследствие интенсивного разложения керогена с

22.2 до 1.9 мг УВ/г породы. Более заметно снижение  $S_2$  в опытах с тетралином до 1.0 мг УВ/г породы, но наибольшее снижение  $S_2$  до 0.3 мг УВ/г породы отмечено в эксперименте с пропанолом-1. Нефтегенерационный потенциал исходной породы GP снижается с 23.7 до 1.3 мг УВ/г породы в присутствии пропанола-1. При этом индекс продуктивности PI данной породы возрастает от 0.06 до 0.48 в контрольном опыте, и далее, при добавке в реакционную среду тетралина или пропанола-1 увеличивается почти в 1.5 раза (0.71 и 0.76 соответственно). Судя по близким значениям PI, тетралин и пропанол-1 влияют на процесс преобразования ОВ доманиковой породы в СКВ с образованием фракций нефти практически одинаково. Однако по отдельным пиролитическим параметрам, этот процесс более эффективен с пропанолом-1, о чем указывают более низкие значения нефтегенерационного потенциала породы — GP и водородного индекса — HI, после опытов. Добавление в реакционную среду СКВ пропанола-1 совместно с катализатором, содержащим Ni-Fe, приводит также к возрастанию значения PI: с 0.06 в исходной породе до 0.27, но это значение более чем в два раза ниже, значений, полученных в опытах с чистыми растворителями. В присутствии катализатора наблюдается менее интенсивное разложение керогена, что влияет и на другие пиролитические параметры породы. Судя по разнице значений GP между исходным потенциалом породы (23.7 мг УВ/г породы) и ее остаточным потенциалом (3.2, 3.4, 1.3 и 8.1 мг УВ/г породы), можно полагать о значительном количестве углеводородов, генерированных ОВ породы в условиях проведенных экспериментов (табл. 1). Из этого также следует, что наименьший выход УВ из породы в эксперименте при совместном применении пропанола-1 и катализатора Ni-Fe.

**Таблица 1.** Данные анализа образцов пород пиролитическим методом Rock-Eval до и после экспериментов по их обработке в среде СКВ

№ п/п	Объект	Пиролитический анализ Rock-Eval						
		$C_{орг}$	$T_{max}$	$S_1$	$S_2$	GP	PI	HI
1	Исходный образец	7.07	429	1.5	22.2	23.7	0.06	312.7
2	Контрольный опыт, СКВ	4.1	435	1.8	1.9	3.7	0.48	46.3
3	СКВ + Тетралин	3.1	487	2.4	1.0	3.4	0.71	32.2
4	СКВ + Пропанол-1	3.3	447	1.0	0.3	1.3	0.76	9.1
5	СКВ + Пропанол-1 + Ni-Fe	3.7	440	2.2	5.9	8.1	0.27	159.4

\*  $S_1$  — количество свободных УВ в породе, мг УВ/г породы;  $S_2$  — количество УВ, образующихся в ходе деструкции керогена, мг УВ/г породы;  $T_{max}$  — температура, при которой отмечается максимальный выход УВ;  $GP = S_1 + S_2$  — нефтегенерационный потенциал породы, мг УВ/г породы;  $PI = S_1/(S_1 + S_2)$  — индекс продуктивности;  $HI = S_2/C_{орг} 100\%$  — водородный индекс, мг УВ/г  $C_{орг}$ .

Состав нефтяных экстрактов по данным SARA анализа. По групповому составу (табл. 2), в экстракте из исходной породы наблюдается высокое содержание высокомолекулярных соединений: 37.0% смол и 29.0% асфальтенов, и низкое содержание углеводородных фракций: 14.8% насыщенных и 19.2% ароматических УВ. Под воздействием СКВ в условиях контрольного эксперимента качество экстракта из породы улучшается, вследствие существенного снижения содержания смол и асфальтенов, и возрастания доли насыщенных углеводородов до 33.9%. Однако образуются высокоуглеродистые вещества типа карбенов/карбидов в количестве 14.5%, которые, как можно полагать, являются продуктами разложения керогена. Более интенсивное образование карбенов/карбидов наблюдается в автоклавных экспериментах с тетралином — 22.2%, при снижении содержания асфальтенов и смол, содержание ароматических соединений увеличивается. Содержание насыщенных УВ составляет всего 7.9%, что почти в два раза ниже, чем в экстракте из исходной породы и в четыре раза ниже содержания их в контрольном эксперименте.

Особый интерес вызывает опыт с пропанолом-1, в котором образования карбенов/карбидов не зафиксировано [33]. Сравнение данных группового состава показывает, что в составе продуктов опыта с пропанолом-1, несмотря на отсутствие карбенов/карбидов, по сравнению с добавкой тетралина, повышенное содержание асфальтенов, смол и ароматических соединений, и также низкое содержание насыщенных УВ (8.8%). Вероятно, в процессе практически полного разложения керогена, его крупные фрагменты и продукты последующей их деструкции перераспределяются между фракциями смол, асфальтенов и ароматических соединений. Можно полагать, что высокое содержание ароматических соединений в продукте данного опыта, способствует растворению смол и асфальтенов, и,

следовательно, их более интенсивному извлечению из породы.

При введении в реакционную систему СКВ пропанола-1 в смеси с катализатором Ni-Fe, качество извлекаемого из породы экстракта заметно ухудшается, поскольку 49.2% его состава приходится на долю карбенов/карбидов. При этом содержание асфальтенов и смол снижается почти в два раза, по сравнению с исходным экстрактом, также снижается и содержание насыщенных УВ. В данном эксперименте, под влиянием катализатора наиболее интенсивно протекают процессы деструкции высокомолекулярных компонентов — смол и асфальтенов, но, по-видимому, из-за дефицита водорода в реакционной системе, интенсивно протекают и процессы уплотнения продуктов деструкции. Это согласуется с данными пиролитического анализа (табл. 1), который показал более высокое содержание  $S_2$  (мг УВ/на г породы) после автоклавного эксперимента с катализатором, по сравнению с другими опытами, поскольку нерастворимые в органических растворителях карбены/карбиды и кокс могут частично оставаться в породе.

*Структурно-групповой состав смолисто-асфальтеновых компонентов по данным ИК-спектроскопии.* Как рассмотрено выше, в составе экстрактов из породы после автоклавных экспериментов в СКВ с добавками доноров водорода и катализатора наблюдается высокое содержание высокомолекулярных компонентов (смол, асфальтенов и карбенов/карбидов), поэтому основное внимание было направлено на изучение особенностей изменений их структурно-группового состава методом ИК-спектроскопии [44–51]. ИК-спектры смол, асфальтенов и карбенов/карбидов приведены на рис. 1.

Асфальтены — компоненты нефти, растворимые в толуоле, осаждаемые из растворов алифатических растворителей при определенных экспериментальных условиях. Смолы растворимы в растворите-

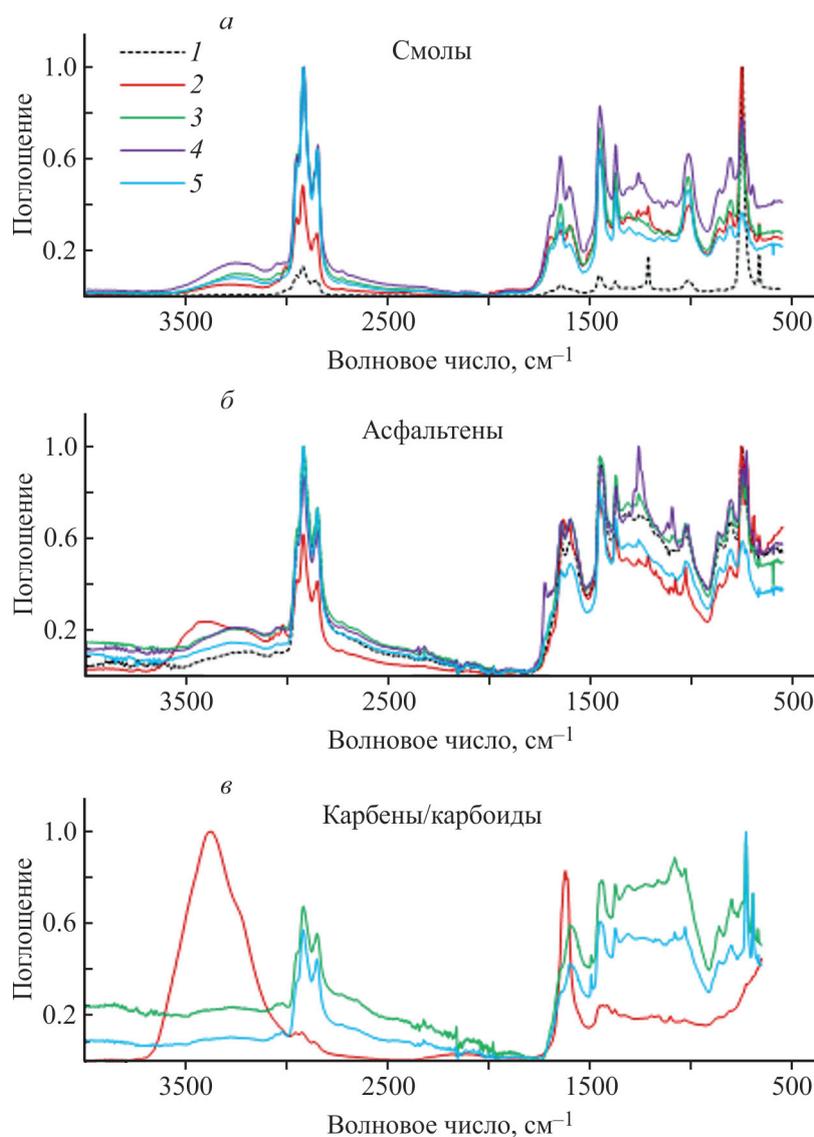
**Таблица 2.** Данные по групповому составу нефтяных экстрактов до и после экспериментов по обработке пород в среде СКВ

№ п/п	Объект	SARA-анализ нефтяных экстрактов, мас%*				
		НУ	АС	смолы	асф.	карбены/ карбиды
1	Исходный образец	14.8	19.2	37.0	29.0	отс.
2	Контрольный опыт, СКВ	33.9	14.3	13.5	23.8	14.5
3	СКВ + Тетралин	7.9	24.2	24.4	21.3	22.2
4	СКВ + Пропанол-1	8.8	30.1	36.8	24.3	отс.
5	СК В+ Пропанол-1 + Ni-Fe	5.8	17.3	15.1	12.6	49.2

\* НУ — насыщенные углеводороды, АС — ароматические соединения, Асф — асфальтены.

лях, которые осаждают асфальтены, и могут быть отделены от фракций нефти, остающихся после осаждения асфальтенов (мальтенов), с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии. Смолы также сильно адсорбируются на асфальтенах. Угlistые вещества типа карбенов/карбоидов осаждаются вместе с асфальтенами и остаются на фильтре после смыва асфальтенов толуолом. Все эти высокомолекулярные соединения играют важную роль в определении свойств нефтяных дисперсных систем в процессах добычи и переработки тяжелого углеводородного сырья [52]. ИК спектры исследованных компонентов экстрактов содержат одни и те же полосы поглощения, которые достаточно четко проявляются в области спектра от 1800 до 1300  $\text{см}^{-1}$ ,

между 3100 и 2800  $\text{см}^{-1}$  и от 900 до 700  $\text{см}^{-1}$ . ИК спектры сравнивали по оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения при 1465–1380 и 2957–2857  $\text{см}^{-1}$ , обусловленных колебаниями функциональных групп, таких как  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -, входящих в состав алкильных заместителей, и при 3100 и 1600  $\text{см}^{-1}$ , 900–650  $\text{см}^{-1}$ , отражающих колебания ароматических  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$ -связей, соответственно [44–46]. Различия в спектрах достаточно четко проявляются в области поглощения ароматических  $\text{C}=\text{C}$ -связей и кислородсодержащих функциональных карбонильных групп ( $\text{C}=\text{O}$ ) при 1730–1700  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  структурных фрагментов в простых, сложных эфирах и спиртах в области 1150–1060  $\text{см}^{-1}$  и сульфоксидных групп ( $\text{S}=\text{O}$ ) при



**Рис. 1.** ИК-спектры смол (а), асфальтенов (б) и карбенов/карбоидов (в) до и после автоклавной обработки пород в среде СКВ. 1 — исходный образец; 2 — контрольный опыт, СКВ; 3 — СКВ + тетралин; 4 — СКВ + пропанол-1; 5 — СКВ + пропанол-1 + Ni-Fe.

1030  $\text{см}^{-1}$ . Обращают на себя внимание отличия ИК-спектра (рис. 1, *с*) карбенов/карбоидов, образованных в контрольном эксперименте, от спектров аналогичных структур, образованных в экспериментах с участием тетралина и композиции пропанола-1 с катализатором Ni-Fe, наличием двух интенсивных пиков, один из которых соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп O–H (3342  $\text{см}^{-1}$ ), а второй — валентным колебаниям ароматических связей C=C (1600  $\text{см}^{-1}$ ).

Спектры карбенов/карбоидов экспериментов с участием тетралина и композиции пропанола-1 с катализатором Ni-Fe подобны между собой и имеют высокое сходство со спектрами асфальтенов (рис. 1, *б*). В спектрах наблюдаются интенсивные пики полос поглощения алкильных  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп (1465–1380 и 2957–2925  $\text{см}^{-1}$ ) и колебаний ароматических C=C- и C–H-связей.

По полученным значениям оптической плотности (D) рассчитаны спектральные показатели, показывающие структурные характеристики исследуемых объектов:

*A-Фактор*, *C-Фактор*,  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ , *Ароматичность*, *Степень конденсации* [45–51], представленные в табл. 3.

*Смолы*. В смолах соотношение метил- и метиленовых групп  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  ( $D_{2957 \text{ см}^{-1}}/D_{2925 \text{ см}^{-1}}$ ), являющееся индикатором длины алифатической цепи, снижается в присутствии как тетралина, так и пропанола-1, и при наличии в реакционной системе катализатора с 0.70 до 0.58, по сравнению со смолами из исходной породы и контрольного опыта. Это свидетельствует о том, что в структуре смол снижается содержание метильных  $\text{CH}_3$ -групп и увеличивается длина алифатической цепи за счет метиленовых  $\text{CH}_2$ -групп. Значения *A-Фактора*, одного из индикаторов, отражающих содержание алифатических  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп относительно ароматических валентных колебаний C=C-связей, снижается в эксперименте контрольного опыта с 0.85 до 0.71 и в эксперименте с пропанолом-1 до 0.77. В остальных экспериментах значения данного параметра находятся на уровне исходных смол. При

**Таблица 3.** Значения спектральных показателей структурно-группового состава смол, асфальтенов и карбенов/карбоидов до и после экспериментальных опытов

№ п/п	Объект	Спектральные показатели				
		$\text{CH}_3/\text{CH}_2$	A-Фактор	C-Фактор	ароматичность	степень конденсации
Смолы						
1	Исходный образец	0.70	0.85	0.36	0.24	0.84
2	Контрольный опыт, СКВ	0.71	0.71	0.44	0.27	0.43
3	СКВ + Тетралин	0.62	0.84	0.38	0.12	0.38
4	СКВ + Пропанол-1	0.63	0.77	0.38	0.15	0.31
5	СКВ + Пропанол-1 + Ni-Fe	0.58	0.87	0.46	0.10	0.44
Асфальтены						
1	Исходный образец	0.60	0.74	0.21	0.11	0.19
2	Контрольный опыт, СКВ	0.67	0.60	0.16	0.36	0.33
3	СКВ + Тетралин	0.63	0.71	0.22	0.22	0.31
4	СКВ + Пропанол-1	0.66	0.68	0.34	0.23	0.29
5	СКВ + Пропанол-1 + Ni-Fe	0.57	0.77	0.31	0.14	0.29
Карбены/карбоиды						
1	Исходный образец			отс.		
2	Контрольный опыт, СКВ	0.99	0.20	0.06	1.85	0.28
3	СКВ + Тетралин	0.69	0.28	0.09	3.16	0.22
4	СКВ + Пропанол-1			отс.		
5	СКВ + Пропанол-1 + Ni-Fe	0.59	0.70	0.14	0.58	0.26

\*  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  ( $D_{2957 \text{ см}^{-1}}/D_{2925 \text{ см}^{-1}}$ ), A-Фактор ( $(D_{2857 \text{ см}^{-1}} + D_{2925 \text{ см}^{-1}})/(D_{2857 \text{ см}^{-1}} + D_{2925 \text{ см}^{-1}} + D_{1630 \text{ см}^{-1}})$ ), C-Фактор ( $(D_{1710 \text{ см}^{-1}}/(D_{1710 \text{ см}^{-1}} + D_{1600-1630 \text{ см}^{-1}}))$ ), ароматичность ( $(D_{3000-3100 \text{ см}^{-1}}/D_{2800-3000 \text{ см}^{-1}})$ ), степень конденсации ( $(D_{3000-3100 \text{ см}^{-1}}/D_{1600-1630 \text{ см}^{-1}})$ ) [46].

этом степень ароматичности и степень конденсации уменьшается почти в два раза, с 0.24 до 0.10 и с 0.84 до 0.31 соответственно. Наблюдаемые изменения в структуре смол указывает на увеличение содержания алифатического углерода относительно ароматического, а также на снижение количества атомов водорода, непосредственно связанных с кольцевыми структурами, по мере увеличения степени их кольцевой конденсации. При этом увеличивается интенсивность полос поглощения в области 900–730  $\text{см}^{-1}$  ароматического триплета (рис. 1, а), что подтверждает увеличение содержания кольцевых структур. В ароматическом триплете в области 900–730  $\text{см}^{-1}$  пик вблизи 749  $\text{см}^{-1}$  связан с вибрацией 4 атомов водорода, прилегающих к ароматическому кольцу. Кроме того, еще два пика при 860 и 807  $\text{см}^{-1}$  связаны с ароматической С–Н внеплоскостной деформацией одиночного прилегающего атома водорода и ароматической С–Н внеплоскостной деформацией четырех прилегающих атомов водорода, соответственно [45]. В смолах контрольного опыта и опыта с катализатором заметно увеличивается содержание кислородсодержащих функциональных СО групп (1710  $\text{см}^{-1}$ ), по сравнению с функциональными группами ароматического кольца, что находит свое отражение в более высоких значениях *С-Фактора* ( $D_{1710 \text{ см}^{-1}} / (D_{1710 \text{ см}^{-1}} + D_{1600-1630 \text{ см}^{-1}})$ ) и указывает на увеличение содержания кислорода в исследуемом объекте.

*Асфальтены.* Асфальтены, в отличие от смол, характеризуются меньшей степенью алифатических разветвлений, и содержанием алифатических  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ - и кислородсодержащих функциональных групп относительно валентных колебаний С=С-связей ароматического кольца, а также меньшим содержанием ароматического углерода относительно алифатического и большей степенью кольцевой конденсации своей структуры (табл. 3). При введении различных добавок в реакционную систему СКВ, значения показателей *ароматичности* и *степени конденсации*, в отличие от смол, увеличиваются. Эти изменения обусловлены увеличением содержания ароматического углерода относительно алифатического углерода, а также большей степенью ароматического замещения, по сравнению с кольцевой конденсацией. Возможно, это связано с разным содержанием кислорода в составе смол и асфальтенов. Значения *С-фактора* асфальтенов, за исключением контрольного эксперимента, увеличиваются с 0.21 до максимального значения 0.34 в опыте с добавкой пропанола-1. Судя по ИК-спектрам (рис. 1, б), помимо увеличения интенсивности полосы поглощения валентного колебания кетона СО (1710  $\text{см}^{-1}$ ), которая используется при вычисле-

нии *С-фактора*, наблюдается значительное увеличение содержания сульфоксидных S=O (1030  $\text{см}^{-1}$ ), сложноэфирных С=O (1742  $\text{см}^{-1}$ ) и гидроксильных О–Н-групп (3342  $\text{см}^{-1}$ ). В асфальтенах, как и в смолах, не наблюдается ярких различий, связанных с изменением их структуры в зависимости от условий проведения экспериментов. Так, содержание алкилметиленовых  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп (2957 и 2925  $\text{см}^{-1}$ ), кроме контрольного эксперимента, в основном, остается на уровне исходного образца. При этом *степень ароматичности* (1630–1600  $\text{см}^{-1}$ ) преимущественно возрастает, за исключением опыта с участием пропанола-1 и катализатора Ni-Fe. Наблюдается снижение содержания кольцевых структур (900–730  $\text{см}^{-1}$ ) и сульфоксидных S=O групп (1030  $\text{см}^{-1}$ ) в асфальтенах контрольного опыта и эксперимента с композицией пропанола-1 и Ni-Fe. После экспериментов с тетралином и пропанолом-1 содержание кольцевых и сульфоксидных структур в асфальтенах не изменилось по сравнению с исходным образцом. Содержание сложноэфирных С=O (1742  $\text{см}^{-1}$ ) в основном не изменилось, кроме опыта с участием пропанола-1, а содержание гидроксильных групп О–Н (3342  $\text{см}^{-1}$ ), наоборот, значительно увеличилось в структурно-групповом составе всех исследуемых асфальтенов, как и в смолах. Согласно данным в работе [24] можно полагать, что увеличение кислородсодержащих групп в компонентах продуктов опытов, по сравнению с их содержанием в исходной породе, свидетельствует об участии СКВ в окислительно-восстановительных реакциях [19].

*Карбены/карбоиды.* Образование карбенов/карбоидов наблюдалось в контрольном опыте и в экспериментах с тетралином и композицией пропанола-1 с катализатором Ni-Fe (табл. 2). Сравнительный анализ показал, что карбены/карбоиды контрольного опыта, значительно отличается от асфальтенов и смол этого же опыта как ИК спектрами (рис. 1, с), так и значениями спектральных показателей структурно-группового состава. Для карбенов/карбоидов характерно высокое значение  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ -соотношения, указывающее на высокую степень разветвления алифатических фрагментов в их структуре (0.99 против 0.67 и 0.71). На относительно низкое содержание алифатических  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ -групп, по сравнению с ароматическими валентными колебаниями С=С-связей, указывает весьма низкое значение *А-фактора* (0.20 против 0.71 и 0.60 соответственно). Карбены/карбоиды контрольного опыта отличаются от смол и асфальтенов высокими значениями показателя *ароматичности* (1.85 против 0.36 и 0.27 соответственно). Данный показатель, представляющий собой отношение интегрированной площа-

ди пика колебаний ароматических С–Н-связей в области 3100–3000 см<sup>-1</sup> к сумме площадей полос поглощения алифатических колебаний С–Н-групп в области 3000–2800 см<sup>-1</sup> [46], показывает значительное преобладание в структуре карбенов/карбоидов содержания ароматического углерода над алифатическим углеродом. Самое высокое значение данного показателя для карбенов/карбоидов опыта с добавкой тетралина (3.17), что в 5 раз выше его значения (0.58) для карбенов/карбоидов опыта, проведенного в присутствии пропанола-1 и катализатора.

Карбены/карбоиды из продуктов опытов, в которых они образовались, мало отличаются друг от друга по *степени конденсации* (0.28, 0.22 и 0.26) и по значениям данного показателя, достаточно близки по своей структуре к асфальтенам этих же опытов (0.33, 0.31 и 0.29). Заметные различия наблюдаются лишь со смолами, для которых значения данного параметра почти в два раза выше (0.43, 0.38 и 0.44). Исходя из значений *степени конденсации*, данный показатель содержания ароматических колец в ряду исследованных соединений последовательно увеличивается по мере перехода от смол к асфальтенам и далее к карбенам/карбоидам, которые характеризуются как наиболее конденсированные высокоуглеродистые структуры.

Обращает на себя внимание относительно низкое содержание в структуре карбенов/карбоидов кислородсодержащих функциональных СО-групп (1710 см<sup>-1</sup>), на что указывают низкие значения *С-фактора*, по сравнению со смолами и асфальтенами (0.06 против 0.44 и 0.16 соответственно). Это свидетельствует о том, что кислородсодержащие группы данного типа в карбенах/карбоидах практически отсутствуют. Как отмечалось выше, ИК спектр карбенов/карбоидов, образованных в контрольном эксперименте (рис. 1, *с*), содержит высокий интенсивности пик гидроксильных О–Н-групп (3342 см<sup>-1</sup>). В спектрах карбенов/карбоидов, образованных в опытах с тетралином и композицией пропанола-1 с катализатором, подобный пик отсутствует. Наличие гидроксильных групп О–Н в области 3342 см<sup>-1</sup> может быть показателем наличия воды в структуре исследованного вещества, которая не была удалена полностью при его сушке. С другой стороны, это может быть обусловлено свойствами СКВ. Молекулы воды в сверхкритическом состоянии являются сильным источником ионов водорода и гидроксильных радикалов (H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>) [20], которые могут выступать в качестве активных частиц при протекании гидрирования/дегидрирования, окисления, перегруппировки и др. при термической деструкции керогена и высокомолекулярных нефтяных компонентов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительное исследование влияния доноров водорода — тетралина и пропанола-1, а также катализатора Ni-Fe в композиции с пропанолом-1, на термическое разложение органического вещества карбонатно-кремнистой породы Ромашкинского месторождения с содержанием  $C_{орг}$  7.07% в среде сверхкритической воды при температуре 374°C и давлениях от 18 до 24 МПа показало, что разные условия проведения экспериментов находят свое отражение в составе продуктов опытов и отличительных структурных особенностях входящих в их состав компонентов.

Установлено, что состав продуктов контрольного опыта, под воздействием только сверхкритической воды, отличается от продуктов опытов с добавками доноров водорода и катализатора высоким содержанием насыщенных углеводородов, содержание которых увеличилось с 14.81 до 33.91%, и более низким содержанием смол, асфальтенов и ароматических соединений, а также нерастворимых углистых веществ — карбенов/карбоидов. Это свидетельствует о том, что в сверхкритической водной среде процессы деструкции керогена и высокомолекулярных компонентов нефти протекают с преимущественным образованием насыщенных углеводородов и в меньшей степени имеют место вторичные процессы уплотнения.

Добавка тетралина и пропанола-1 в реакционную среду сверхкритической воды, также эффективно влияет на процесс разложения керогена, но с интенсивным образованием ароматических соединений и смол, содержание которых, увеличивается при снижении содержания насыщенных углеводородов, более чем в четыре раза, по сравнению с контрольным экспериментом. В опытах с пропанолом-1, в отличие от тетралина, наличие карбенов/карбоидов в экстракте не зафиксировано, можно полагать, что данный растворитель, подавляет процесс коксообразования. Однако введение в реакционную систему сверхкритической воды пропанола-1 совместно с катализатором Ni-Fe, по-видимому, активирует в породе преимущественно процессы дегидрирования, рекомбинации и поликонденсации органического вещества, ведущие к снижению выхода жидких фракций нефти и образованию продуктов уплотнения — карбенов/карбоидов и кокса, содержание которых в составе экстракта увеличивается до 49.2%.

Выявлены изменения в структурно-групповом составе смол, асфальтенов и карбенов/карбоидов в зависимости от введения различных добавок в реакционную систему сверхкритической воды. В структурно-групповом составе смол снижаются значения

отношения  $\text{CH}_3\text{-}/\text{CH}_2\text{-}$  групп и увеличивается содержание кислородсодержащих  $\text{S=O-}$ ,  $\text{C=O-}$  и  $\text{O-N}$  групп, по мере увеличения степени кольцевой конденсации их структуры. Асфальтены, в отличие от смол, характеризуются меньшим содержанием алифатических разветвлений и кислородсодержащих функциональных групп относительно валентных колебаний  $\text{C=C}$ -связей ароматического кольца, а также большей степенью кольцевой конденсации структуры. Значения показателей степени ароматичности и степени конденсации асфальтенов, в отличие от смол, увеличиваются, что обусловлено увеличением содержания ароматического углерода относительно алифатического углерода, а также увеличением количества атомов водорода, непосредственно связанных с кольцевыми структурами, по сравнению с их кольцевой конденсацией. Общим изменением в структуре асфальтенов и смол всех опытов является увеличение содержания гидроксильных  $\text{O-N}$ -групп, что свидетельствует об увеличении содержания кислорода, и указывает на участие сверхкритической воды в окислительно-восстановительных реакциях.

Карбены/карбоиды, образованные в условиях контрольного опыта, в экспериментах с тетралином и композицией пропанола-1 с катализатором, отличаются от смол и асфальтенов высокой степенью ароматичности и конденсации. В их структуре относительно низкое содержание алифатических  $\text{CH}_2\text{-}$  и  $\text{CH}_3\text{-}$  и кислородсодержащих  $\text{CO-}$  групп, по сравнению с ароматическими валентными колебаниями  $\text{C=C}$ -связей. Самое высокое значение показателя ароматичности для карбенов/карбоидов опыта, проведенного с добавкой тетралина, что в 5 раз выше значения данного параметра для аналогичных соединений, полученных при совместном применении пропанола-1 с катализатором. Степень конденсации ароматических колец в ряду исследованных соединений последовательно увеличивается по мере перехода от смол к асфальтенам и далее к карбенам/карбоидам, которые характеризуются как наиболее конденсированные высокоуглеродистые структуры.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по программе стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (Приоритет 2030).

Работа Г.П. Каюковой по постановке задач исследования и анализу полученных результатов проводилась на базе Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Федерального исследовательского центра КазНЦ РАН.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Михайлова Анастасия Николаевна, с.н.с., к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8938-0246>

Онищенко Ярослав Владимирович, м.н.с.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0205-2288>

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kang Z., Zhao Y., Yang D. Review of oil shale *in situ* conversion technology // Applied Energy. 2020. V. 269. N August 2019. P. 115121. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115121>
2. Pan Y., Zhang X., Liu S., Yang S., Ren N. A review on technologies for oil shale surface retort // Journal of the Chemical Society of Pakistan. 2012. V. 34. N 6. P. 1331–1338.
3. Xu Y., Lun Z., Pan Z., Wang H., Zhou X., Zhao C., Zhang D. Occurrence space and state of shale oil: A review // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2022. P. 110183. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110183>
4. Soto J.I., Hudec M.R., Mondol N.H., Heidari M. Earth-Science Reviews Shale transformations and physical properties — Implications for seismic expression of mobile shales // Earth-Science Reviews. 2021. V. 220. N April. P. 103746. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103746>
5. Rimstidt J.D., Chermak J.A., Schreiber M.E. Processes that control mineral and element abundances in shales // Earth-Science Reviews. 2017. V. 171. P. 383–399. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.010>
6. Wang M., Guo Z., Jiao C., Lu S., Li J., Xue H., Li J., Li J., Chen G. Exploration progress and geochemical features of lacustrine shale oils in China // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2019. V. 178. N April. P. 975–986. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.04.029>
7. Zhai G., Wang Y., Zhou Z., Yu S., Chen X., Zhang Y. Exploration and research progress of shale gas in China // China Geology. 2019. V. 1. N 2. P. 257–272. <https://doi.org/10.31035/cg20180242096-5192>
8. Грушевенко Д.А., Кулагин В.А. Нетрадиционная нефть: технологии, экономика, перспективы // М.: ИНЭИ РАН, 2019. 62 с.

9. Толкачев В.М. Сланцевая революция США и перспективы освоения нетрадиционных ресурсов нефти и газа России. Нефть. Газ. Новации. 2014. № 4. С. 95–98.
10. Ступакова А.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А., Богомолов А.Х., Кирюхина Т.А., Коробова Н.И., Шарданова Т.А., Сулова А.А., Сауткин Р.С., Полудеткина Е.Н. Поисковые критерии нефти и газа в доманиковых отложениях Волго-Уральского бассейна // Георесурсы. 2015. № 2 (61). С. 77–86. <https://doi.org/10.18599/grs.61.2.7>
11. Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Насырова З.Р., Вахин А.В. Гидротермальные преобразования органического вещества пород доманиковых отложений Татарстана в сланцевую нефть. М.: ГЕОС, 2022. 328 с. <https://doi.org/10.34756/GEOS.2021.16.37866>
12. Sheng J.J. Enhanced oil recovery in shale reservoirs by gas injection // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2015. V. 22. P. 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.12.002>
13. Armor J.N. Emerging importance of shale gas to both the energy & chemicals landscape // Journal of Energy Chemistry. 2013. V. 22. N 1. P. 21–26. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60002-9](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60002-9)
14. Muslimov R.K., Plotnikova I.N. The main problems of developing deposits of unconventional hydrocarbons in ultra-low-permeable and shale sediments // Georesources. 2018. V. 20. N 3. P. 198–205. <https://doi.org/10.18599/GRS.2018.3.198-205>
15. Rom W.N., Lee J.S., Craft B.F. Occupational and Environmental Health Problems of the Developing Oil Shale Industry : A Review. 1981. V. 260. P. 247–260. [onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ajim.4700020306](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ajim.4700020306)
16. Abdulkareem F.A., Padmanabhan E. Applied techniques for residual oil recovery from source rocks: A review of current challenges and possible developments // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2020. N February. P. 1–17. <https://doi.org/10.1002/cjce.23838>
17. Taheri-shakib J., Kantzas A. Review article A comprehensive review of microwave application on the oil shale: Prospects for shale oil production // Fuel. 2021. V. 305. N April. P. 121519. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.121519>
18. Petrukhina N., Kayukova G.P., Romanov G.V., Tumanyan B.P., Foss L.E., Kosachev I., Musin R.Z., Ramazanov A.I., Vakhin A. Conversion processes for high-viscosity heavy crude oil in catalytic and noncatalytic aquathermolysis // September 2014. 50(4). P. 315–326. <https://doi.org/10.1007/s10553-014-0528-y>
19. Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Kosachev I.P., Vakhin A.V. Effect of sub- and supercritical water on the transformation of high-molecular-mass components of high-carbon rocks from unconventional formations (A review) // Petroleum Chemistry. 2023. V. 63. N 4. P. 358–393. <https://doi.org/10.1134/S0965544123030209>
20. Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях — универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 24–40. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH001167>
21. Funazukuri T., Yokoi S., Wakaon N. Supercritical fluid extraction of Chinese Maoming oil shale with water and toluene // Fuel. 1988. V. 67. N 1. P. 10–14. [link.springer.com/article/10.1007/BF02816211](https://link.springer.com/article/10.1007/BF02816211)
22. Olukcu N., Yanik J., Saglam M., Yuksel M., Karaduman M. Solvent effect on the extraction of Beypazari oil shale // Energy & Fuels. 1999. V. 13. N 4. P. 895–902. <https://doi.org/10.1021/EF9802678>
23. Canel M., Missal P. Extraction of solid fuels with sub- and supercritical water // Fuel. 1994. V. 73. N 11. P. 1776–1780.
24. 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 // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1999. V. 50. N 2. P. 163–174. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00028-5)
25. Hu H., Zhang J., Guo S., Chen G. Extraction of Huadian oil shale with water in sub-and supercritical states // Fuel. 1999. V. 78. N 6. P. 645–651. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00199-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00199-9)
26. Deng S., Wang Z., Gu Q., Meng F., Li J., Wang H. Extracting hydrocarbons from Huadian oil shale by subcritical water // Fuel processing technology. 2011. V. 92. N 5. P. 1062–1067. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.001>
27. 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>
28. Burnham A.K., Happe J.A. On the mechanism of kerogen pyrolysis // Fuel. 1984. V. 63. N 10. P. 1353–1356. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90336-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90336-3)
29. 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. N 10. P. 889–904. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)00085-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)00085-2)
30. Sato T., Mori S., Watanabe M., Sasaki M., Itoh N. Upgrading of bitumen with formic acid in supercritical water // Journal of Supercritical Fluids. 2010. V. 55. N 1. P. 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.07.010>
31. 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 & Fuels. 2021. V. 35. P. 374–385. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03090>
32. 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 // *Fuel*. 2021. Vol 313, November. P. 122652.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118957>
33. *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 domanic rock in supercritical water and 1-propanol (A review) // *Petroleum Chemistry*. 2022. V. 62. P. 62–82.  
<https://doi.org/10.1134/S096554412201008X>
34. *Maity S.K., Ancheyta J., Marroquin G.* Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: A review // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. P. 2809–2816.  
<https://doi.org/10.1021/ef100230k>
35. Пат. 2475637 С2. Способ диспергирования нанокатализаторов в нефтеносные пласты / Лэнгдон Джон И. (US), УЭР Чарльз Х. (US); заявитель и патентообладатель Уорлд Энерджи Системз Инкорпорейтед; заявл. 27.02.2011 Бюл. № 6; опубл. 20.02.2013 Бюл. № 5. 30 с.
36. *Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П., Романов Г.В., Туманян Б.П., Фосс Л.Е., Косачев И.П., Мусин Р.З., Рамазанова А.И.* Превращения высоковязкой нефти при каталитическом и некаталитическом аквагермолизе // *Технология топлив и масел*. 2014. № 4. С. 30–37.  
<https://doi.org/10.1007/s10553-014-0528-y>
37. *Туманян Б.П., Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П., Нургалиев Д.К., Фосс Л.Е., Романов Г.В.* Аквагермолиз нефтей и природных битумов: химизм процесса, катализаторы, перспективы промышленной реализации // *Успехи химии*. 2015. 84 (11). С. 1145–1175.  
<http://doi.org/10.1070/RCR4500?locatt=label:RUSSIAN>
38. *Kayukova G.P., Feoktistov D.A., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Musin R.Z., and Vakhin A.V.* Influence of the nature of metals and modifying additives on changes in the structure of heavy oil in a catalytic aquathermolysis system // *Petroleum Chemistry*. 2018. V. 58. N 3. P. 190–196. Original Russian Text published in *Neftekhimiya*. 2018. V. 58. N. 2. P. 140–147.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544118030118>
39. *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 // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2020. V. 186. Number Article 106699. 11 p.  
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106699>
40. *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. N February 2021.  
<https://doi.org/10.3390/catal11020189>
41. *Седов И.В., Махаев В.Д., Матковский П.Е., Алдошин С.М., Троицкий В. Н., Яруллин Р.С., Винс В.В.* Карбоксилаты непереходных и переходных металлов — получение, свойства и применение. Черноглавова: Российская академия наук, Институт проблем химической физики, 2006 г. 56 с.
42. *Уразаев В.* Растворители // *Технологии в электронной промышленности*. 2006. № 1. С. 44–49.
43. *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. P. 125429.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125429>
44. *Глебовская Е.А.* Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Ленинград: Недра, 1971. С. 140.
45. *Ganz H., Kalkreuth W.* Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the evaluation of source rock and oil shale potentials // *Fuel*. 1987. V. 66. N 5. P. 708–711.  
[www.sci-hub.ru/10.1016/0016-2361\(87\)90285-7](http://www.sci-hub.ru/10.1016/0016-2361(87)90285-7)
46. *Craddock P.R., Le Doan T. Van, Bake K., Polyakov M., Charsky A.M., Pomerantz A.E.* Evolution of kerogen and bitumen during thermal maturation via semi-open pyrolysis investigated by infrared spectroscopy // *Energy & Fuels*. 2015. V. 29. N 4. P. 2197–2210.  
<https://doi.org/10.1021/ef5027532>
47. *Iglesias M.J., Jimenez A., Laggoun-Défarage F., Suarez-Ruiz I.* FTIR study of pure vitrains and associated coals // *Energy & Fuels*. 1995. V. 9. N 3. P. 458–466.  
[www.sci-hub.ru/10.1021/ef00051a010](http://www.sci-hub.ru/10.1021/ef00051a010)
48. *Lin R., Ritz G.P.* Studying individual macerals using infrared microspectrometry, and implications on oil versus gas/condensate proneness and “low-rank” generation // *Organic Geochemistry*. 1993. V. 20. N 6. P. 695–706.  
<https://doi.org/10.1101/2024.02.08.579492>
49. *Lis G.P., Mastalerz M., Schimmelmann A., Lewan M.D., Stankiewicz B.A.* FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R<sub>0</sub> in type-II kerogens from Devonian black shales // *Organic Geochemistry*. 2005. V. 36. N 11. P. 1533–1552.  
[www.sci-hub.ru/10.1016/j.orggeochem.2005.07.001](http://www.sci-hub.ru/10.1016/j.orggeochem.2005.07.001)
50. *Ibarra J., Munoz E., Moliner R.* FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process // *Organic Geochemistry*. 1996. V. 24. N 6–7. P. 725–735.  
[wellesu.com/10.1016/0146-6380\(96\)00063-0](http://wellesu.com/10.1016/0146-6380(96)00063-0)
51. *Chen Y., Mastalerz M., Schimmelmann A.* Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy // *International Journal of Coal Geology*. 2012. V. 104. P. 22–33.  
<https://doi.org/10.1016/J.COAL.2012.09.001>
52. *Туманян Б.П.* Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: Техника, 2000. 335 с.