

УДК 665.6–404

## ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКИСЛЕНИЯ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ ИЗ НЕФТЕСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДЫ ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ В ГИДРОТЕРМАЛЬНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

© 2025 г. А. Н. Михайлова<sup>1,2,\*</sup>, Г. П. Каюкова<sup>1,3</sup>, Д. А. Емельянов<sup>1</sup>, М. А. Варфоломеев<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский федеральный университет, Россия, Казань<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет ИТМО, Россия, Санкт-Петербург<sup>3</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, Казань  
E-mail: stasu07@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2024

После доработки 12.03.2025

Принята к публикации 16.06.2025

С применением методов термогравиметрического и дифференциально-термогравиметрического анализа выявлены изменения кинетических параметров высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти из нефтенасыщенной породы продуктивного пласта пермских отложений Ашальчинского месторождения в условиях низкотемпературного (200–350°C) и высокотемпературного (350–600°C) окисления при различных скоростях нагрева. Впервые сопоставлены закономерности окисления тяжелой нефти и смолисто-асфальтеновых компонентов в составе исследуемой нефти после предварительной гидротермальной обработки породы при 300°C в среде углекислого газа и в присутствии композиции катализатора на основе металлов переменной валентности. Установлены особенности изменения физико-химических свойств тяжелой нефти и скорости окисления ее компонентов при введении каталитической добавки в реакционную нефтесодержащую систему. Термоокислительный эффект смол наиболее ярко проявляется в области низкотемпературного окисления, в то время как для асфальтенов наибольшие изменения и потери масс наблюдаются в области высокотемпературного окисления. На основании полученных кинетических параметров рассчитана энергия активации гидротермальных и каталитических процессов.

**Ключевые слова:** дифференциально-термический анализ, тяжелая нефть, нефтесодержащая порода, смолы, асфальтены, высокомолекулярные соединения, гидротермальное и каталитическое воздействие, окисление, энергия активации процессов

DOI: 10.53392/27823857-2025-5-1-112; EDN: PRIKFV

Разработка месторождений высоковязких нефтей (ВВН) и природных битумов (ПБ) сохраняет свою актуальность для нефтедобывающей отрасли в связи со значительными ресурсными потенциалами данных углеводородов, сосредоточенными как в масштабах Российской Федерации, так и в пределах Республики Татарстан [1, 2]. Тяжелые нефти характеризуются повышенным содержанием смол и асфальтенов — в некоторых случаях их доля превышает половину общего состава, что обуславливает ключевые технологические сложности при разработке данного вида углеводородного сырья [3–5]. Данные соединения характеризуются высокой молекулярной массой и склонны к термическому и

окислительному превращению с образованием коксовых отложений на всех технологических этапах добычи и термической переработки тяжелой нефти [4, 5]. Все это влияет на вязкостно-температурные свойства нефтяных дисперсных систем, создавая существенные проблемы при их освоении. Кроме того, химические связи в составе смолисто-асфальтеновых структур слабее в сравнении с углеводородами и их термический распад осуществляется либо с образованием свободных радикалов по радикально-цепному механизму, либо с образованием ионов по карбений-ионному цепному механизму, что приводит к образованию легких дистиллятных фракций и газообразных продуктов. В России и за

рубежом интенсивно развиваются технологии внутрислоевого воздействия при добыче тяжелых нефтей и природных битумов [6–8]. К ним относятся: добыча нефти паром, циклическая закачка пара в пласт, парогравитационное дренирование (SAGD), методы внутрислоевого сжигания — термогравитационный дренаж (THAI) и др. [9, 10]. Однако тепловые технологии являются энергоемкими, что существенно влияет на снижение экономической привлекательности. В связи с необходимостью увеличения глубины переработки тяжелых нефтей и вовлечением в добычу нетрадиционных углеводородов, наряду с термическими методами, весьма перспективным может оказаться применение термокаталитических методов воздействия на пласт с целью увеличения выхода нефти и упрощения технологии ее последующей переработки [11]. Особый интерес представляет применение нефтерастворимых каталитических комплексов на основе переходных металлов с карбоксилатными лигандами [12]. Растворимые органические соединения представляют собой, по существу, гомогенные катализаторы, в которых органические связи могут вводить ионы металлов во внутреннюю структуру нефти, при этом ионы металлов действуют как активный катализатор, а органические соединения могут действовать как доноры водорода. В работах [13–15] показано, что доноры протонов и катализаторы на основе металлов переменной валентности благоприятствуют реакциям гидрогенолиза и гидрирования смолисто-асфальтеновых компонентов с образованием легких фракций нефти и газов. Наличие водной фазы обеспечивает два ключевых эффекта: во-первых, создает условия для гидролитических превращений гетероатомных соединений, во-вторых, снижает концентрацию свободных радикалов за счет эффекта разбавления, тем самым подавляя их рекомбинацию. Эффективность катализатора на основе кобальта в реакции Фишера–Тропша показана в работе [16]. В ряде работ [17–19] оказалось эффективным использование металлов переменной валентности в качестве катализаторов аквагермолиза тяжелой нефти. В работе [20] изучено влияние композиции катализатора, на основе Ni–Co–Mo, на процесс аквагермолиза тяжелой высоковязкой нефти месторождения Омана. Использование композиции металлов объясняется дифференцированной каталитической активностью каждого компонента при работе в сложной углеводородной среде.

Для изучения процессов, протекающих в породах нефтесодержащих пластов, одним из традиционных методов является термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальная термогравиметрия (ДТГ), а также дифференциальная сканирующая калориме-

трия (ДСК), позволяющие измерять теплоты химических реакций, фазовых переходов, теплоемкость тел и другие кинетические параметры протекающих процессов [21–23]. Теплота процесса определяется через тепловой поток — производную теплоты по времени. Изучение преобразований смол и асфальтенов нефтяных систем в термических процессах является одним из важнейших направлений получения углубленных знаний о химической природе самой нефти [8].

Цель данной работы — изучение с применением методов ТГ/ДТГ трансформации термических и кинетических свойств тяжелой нефти в пластовых условиях под влиянием окислительных процессов смолисто-асфальтеновых веществ при гидротермально-каталитическом воздействии металлокомплексной системы (Fe, Co, Cu).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Объекты исследования.* Объектом исследования служил образец нефтесодержащей породы с содержанием органического вещества 9.12%, отобранный из интервала глубин 117.5–118.5 м продуктивного пласта пермских отложений Ашальчинского месторождения, а также выделенные из данного образца породы экстракты нефти и входящие в их состав смолы и асфальтены, до и после гидротермальных и каталитических модельных экспериментов [24].

*Автоклавные эксперименты.* Гидротермальные и каталитические опыты с образцом породы проведены в автоклаве при температуре 300°C и давлении 9.5 МПа в течение 5 ч в среде CO<sub>2</sub> (двуокись углерода жидкая, высший сорт, объемная доля двуокиси углерода не менее 99.9%, ГОСТ 8050-85, поставщик ООО «ТехноРемСтрой-Казань») и деионизированной воды с удельным сопротивлением 18.20 МОм·см при 25°C на приборе Agium mini plus (Sartorius, Германия), содержание которой составляло 30% к весу взятой в эксперимент навески породы — 100 г, а также в присутствии композиции катализатора, содержащей металлы переменной валентности Fe, Co и Cu [25], которые вводили в реакционную систему, в виде нефтерастворимых прекурсоров — карбоксилатов металлов, содержащих каталитически активные металлы, стабилизированные лигандным окружением [12, 15, 18, 26]. При воздействии пара в интервале температур 150–200°C прекурсор распадается, теряя свою лигандную оболочку, и смешанные оксиды и сульфиды металлов образуются *in situ* в виде нанодисперсных частиц, частично распределяясь, как в объеме пористой среды породы-коллектора, так и самой нефти. Катализатор вводили в количестве 2 г к весу навески

породы. Соотношение карбоксилатов металлов в использованной композиции, содержащей Fe : Cu : Co составляло 9 : 6 : 5. Соотношение карбоксилатов металлов в используемой композиции выбрано на основе экспериментальных опытов, проведенных с различным соотношением компонентов [13, 18]. Данные о распределении катализатора в продуктах автоклавной обработки (порода, экстракт) частично приведены в опубликованной работе [27].

*Методы исследования.* Экстракцию породы проводили в аппарате Сокслета смесью растворителей: хлороформа, толуола и (толуола и изопропилового спирта), взятых в равных соотношениях 1 : 1 : 1. Образец породы предварительно измельчали до размеров частиц 0.25–0.50 мм. Выход нефти рассчитывали по массе исходной пробы породы.

Методом SARA-анализа<sup>1</sup> нефть, извлеченную из нефтенасыщенной породы до и после каталитических гидротермальных экспериментов, разделяли на четыре фракции: насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены. Асфальтены предварительно осаждали в 40-кратном количестве гексана. Мальтены разделяли методом жидкостной адсорбционной хроматографии на хроматографической стеклянной колонке, заполненной адсорбентом — оксидом алюминия (ООО «Хром-Лаб», фракция 0.04–0.20 мм, партия 1, ТУ 2123-015-73098969-2014), предварительно прокаленным при 425°C, на насыщенные углеводороды, путем элюирования их гексаном, ароматические соединения — толуолом, а смолы вытесняли с адсорбента смесью толуола и изопропилового спирта, взятых в соотношении 1 : 1 [28].

В работе использовали растворители, относящиеся по квалификации к «химически чистым», без предварительной дополнительной очистки: *n*-гексан, толуол, изопропанол, хлороформ, приобретенные в АО «ЭККОС-1».

Для изучения и характеристики процессов окисления тяжелой нефти и ее компонентов — смол и асфальтенов использовали термогравиметрический анализатор ТГ209Ф3. Описание методики и условий проведения экспериментов: масса образца — 5 мг; скорость нагрева 3°C/мин, скорость потока воздуха 50 мл/мин; образец нагревался от 40 до 600°C. Перед проведением всех экспериментов оборудование калибровалось по методикам, описанным в источниках [29, 30]. Испытания проводились не менее двух

раз для обеспечения воспроизводимости и точности экспериментальных данных [31].

Для определения кинетических параметров, таких как энергия активации и предэкспоненциальный множитель, использовали данные экспериментов дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) в сочетании с уравнением Аррениуса, окончательный вид которого представлен в следующем виде (1) [32]:

$$\lg\left(\frac{dHt/dt}{H}\right) = \lg A - \frac{E}{2.303RT},$$

где  $A$  — частотный фактор,  $s^{-1}$ ;  $E$  — энергия активации, кДж/моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К),  $T$  — абсолютная температура, К.

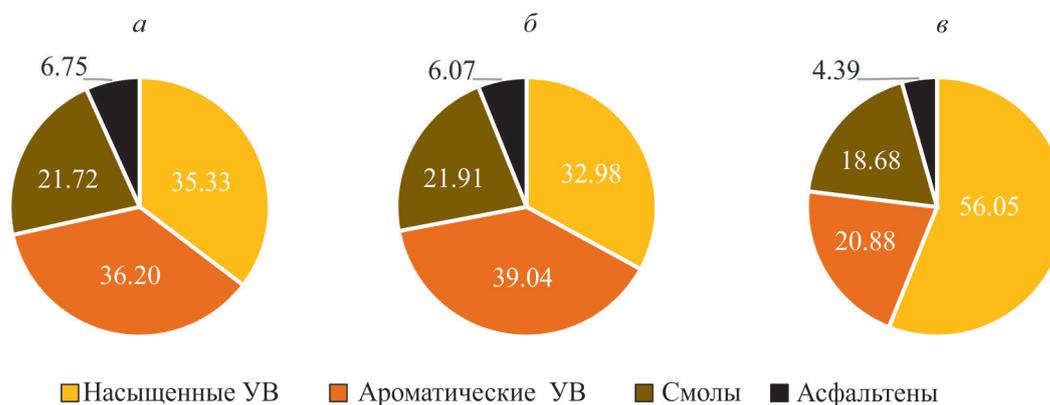
Построение линейного графика в координатах  $\lg(dHt/dt/H)$  и при  $1/T$  позволяет по наклону полученных прямых найти значение энергии активации [31]. Результаты термогравиметрического (ТГ) анализа исследованы в рамках модельных (Аррениуса, Коутса–Редферна), и безмодельных (Фридмана, Озавы–Флинна–Уолла) кинетических методов [33].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Групповой состав экстрактов из породы до и после гидротермально-каталитических экспериментов при 300°C представлен на рис. 1. После гидротермальной обработки нефтенасыщенной породы при температуре 300°C больших отличий от исходного экстракта не наблюдалось. Можно отметить незначительное увеличение содержания ароматических углеводородов при небольшом снижении содержания насыщенных углеводородов и асфальтенов, что указывает на слабое течение деструктивных процессов в гидротермальных условиях.

В работе [15] показано, что экстракты из пород, как и нефть, добываемая из скважин Ашальчинского месторождения, относятся к одному и тому же химическому типу, типу Б<sup>2</sup>, в котором практически отсутствуют *n*-алканы. Введение катализатора в реакционную систему с нефтесодержащей породой позволило увеличить выход насыщенной фракции с 35.33 до 56.05% при снижении содержания асфальтенов в 1.5 раза: с 6.75 до 4.39%. Кроме того, порообразующая среда может проявлять не только каталитические свойства, но и создавать большую поверхность контакта высокомолекулярных компонентов нефти с катализатором, тем самым повышая его каталитическую способность. Факт сорбции компонентов катализатора на породе отмечен в работе [13], а роль глинистых минералов в формировании адсорбированной нефти в породах-коллекторах показана в [34].

<sup>1</sup> ASTM D 4124–09. Standard test method for separation of asphalt into four fractions // Thermal Methods of Analysis, Almyashev / Eds. V.V. Gusarov Proc. Benefit. SPb., LETI, 1999.



**Рис. 1.** Групповой состав экстрактов из породы до (а), после гидротермальных (б) и гидротермально-каталитических (в) экспериментов при температуре 300°C.

Термические параметры тяжелой нефти до и после каталитических гидротермальных экспериментов. В табл. 1 приведены данные термогравиметрического анализа образцов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения при различных скоростях нагрева, до и после гидротермально-каталитических экспериментов, а в табл. 2 и табл. 3 — данные ее высокомолекулярных компонентов (смола и асфальтенов).

Согласно [31, 35] процесс постепенного окисления нефти и ее компонентов в соответствии с поло-

жением пиков экзо- и эндотермических эффектов на кривой ДТГ можно разделить на три основные стадии (табл. 1, рис. 2). Из данных, приведенных в табл. 1 следует, что первая стадия в диапазоне температур 254–411°C (пик 1) соответствует, в основном, низкотемпературному окислению (НТО), вторая стадия при температурах 360–465°C (пик 2) — образованию топливных фракций (ОТ), третья стадия при температурах 520–617°C (пик 3) соответствует области высокотемпературного окисления (ВТО). Согласно [31, 35] на первой стадии

**Таблица 1.** Данные ТГ/ДТГ окисления экстрактов при различных скоростях нагрева

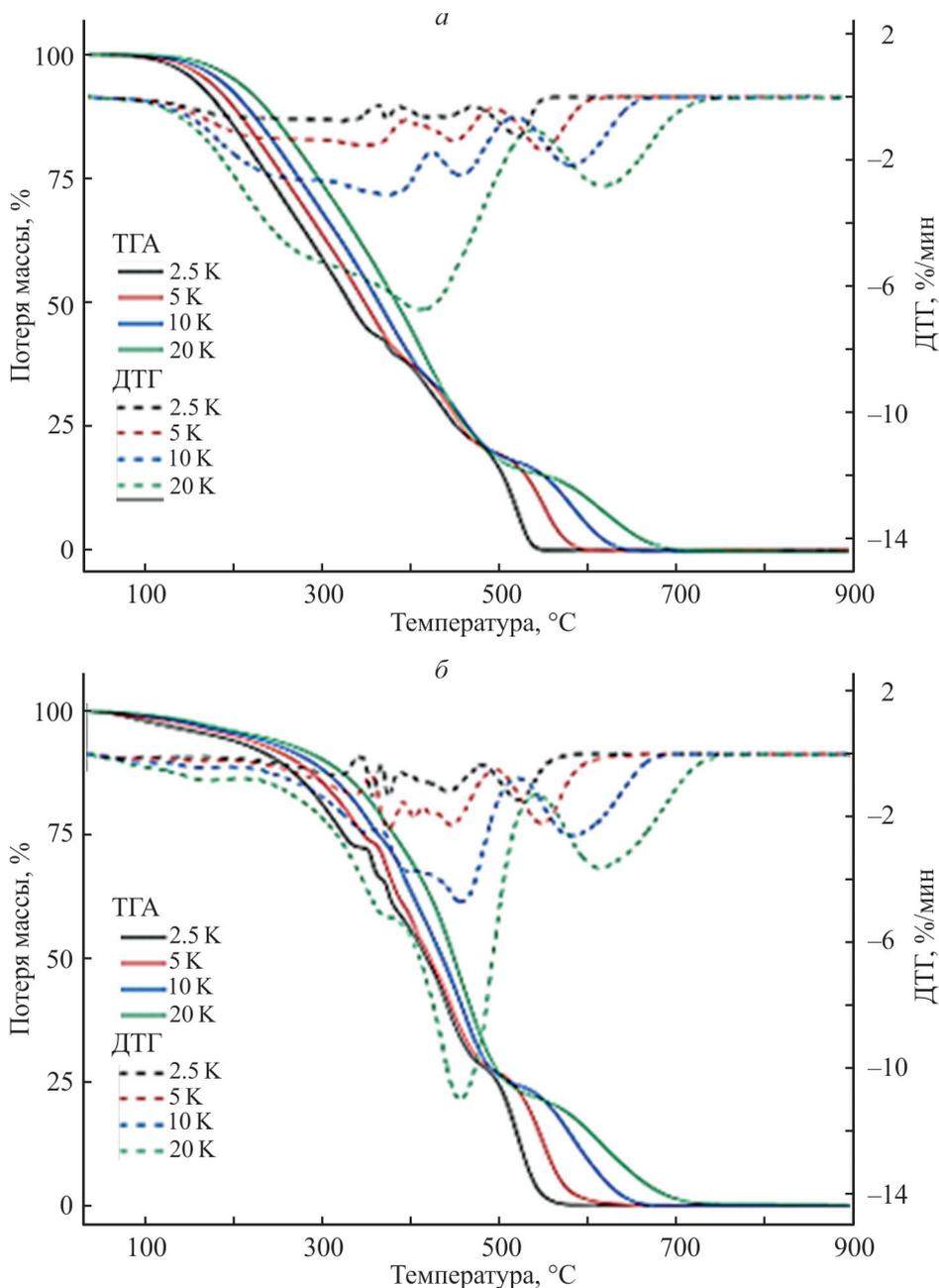
Скорость нагрева, °С/мин	Температура, °С			Потери массы породы, %			Onset* (°С)
	Peak 1	Peak 2	Peak 3	$\Delta m_1$	$\Delta m_2$	$\Delta m_3$	
Нефть из исходной породы							
2.5	326.8	417.1	520.7	56.92	20.93	22.10	160.5
5	348.9	449.5	549.6	61.15	18.89	19.93	175.0
10	375.0	465.5	580.9	65.81	16.30	18.06	200.1
20	411.4	360.0	617.8	82.24		15.95	217.5
Нефть из породы после гидротермального эксперимента, T 300°C, P 9.5 МПа							
2.5	320.0	442.0	522.0	27.45	44.15	28.33	330.1
5	335.3	444.8	548.7	26.20	46.62	27.10	340.8
10	347.7	456.1	582.2	25.06	50.69	24.13	342.6
20	371.4	455.1	613.1	24.09	54.03	21.52	337.0
Нефть из породы после каталитического гидротермального эксперимента, T 300°C, P 8.5 МПа, катализатор (Fe + Co + Cu)							
2.5	254.2	446.1	498.8	7.28	48.67	23.13	205.1
5	267.0	449.1	524.7	8.05	47.71	25.40	214.4
10	289.5	455.1	546.8	7.74	48.25	25.66	225.6
20	312.5	446.5	587.1	7.92	36.99	39.57	242.1

\* Onset — фактически «воспроизводимая» точка начала процесса окисления.

(в диапазоне температур 250–380°C) имеет место разрыв слабых химических связей с образованием относительно высокомолекулярных летучих продуктов. Вторая стадия при температурах 380–480°C связана с деструкцией основных структурных фрагментов компонентов остатков. На третьей стадии (при температурах 480–510°C) происходит интенсивное образование кокса.

В тяжелой нефти из исходной нефтесодержащей породы наибольшая потеря массы ( $\Delta m_1$ ), бо-

лее 50%, происходит в области НТО, в которой, по данным [21, 36, 37], основным направлением протекания реакций является присоединение кислорода к органическим соединениям с образованием гидропероксидов, а также реакции их дальнейшей изомеризации и разложения. Гидротермально-каталитическое действие в наибольшей степени интенсифицирует процессы, происходящие в области образования топливных фракций ОТ (величина  $\Delta m_2$  возрастает с 20.93 до 48.67% при скорости нагре-



**Рис. 2.** Кривые ТГ/ДТГ тяжелой нефти при различных скоростях нагрева: а) из исходной породы; б) породы после гидротермального эксперимента 300°C; в) породы после гидротермально-каталитического эксперимента, 300°C, катализатор Fe + Co + Cu.

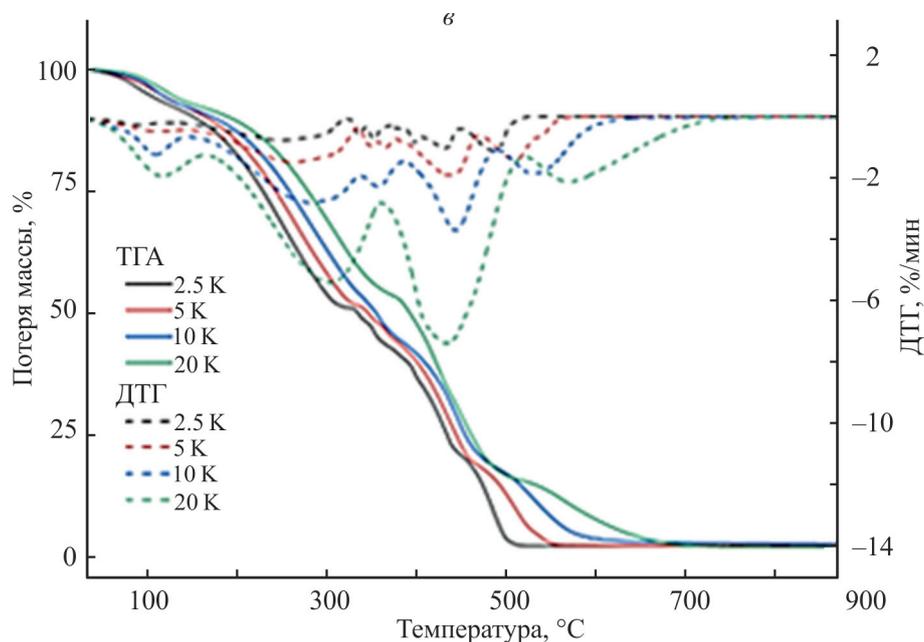


Рис. 2. Продолжение

ва  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ), связанные со сложными реакциями термоокислительного крекинга основных структурных фрагментов высокомолекулярных компонентов остатка нефти после стадии НТО.

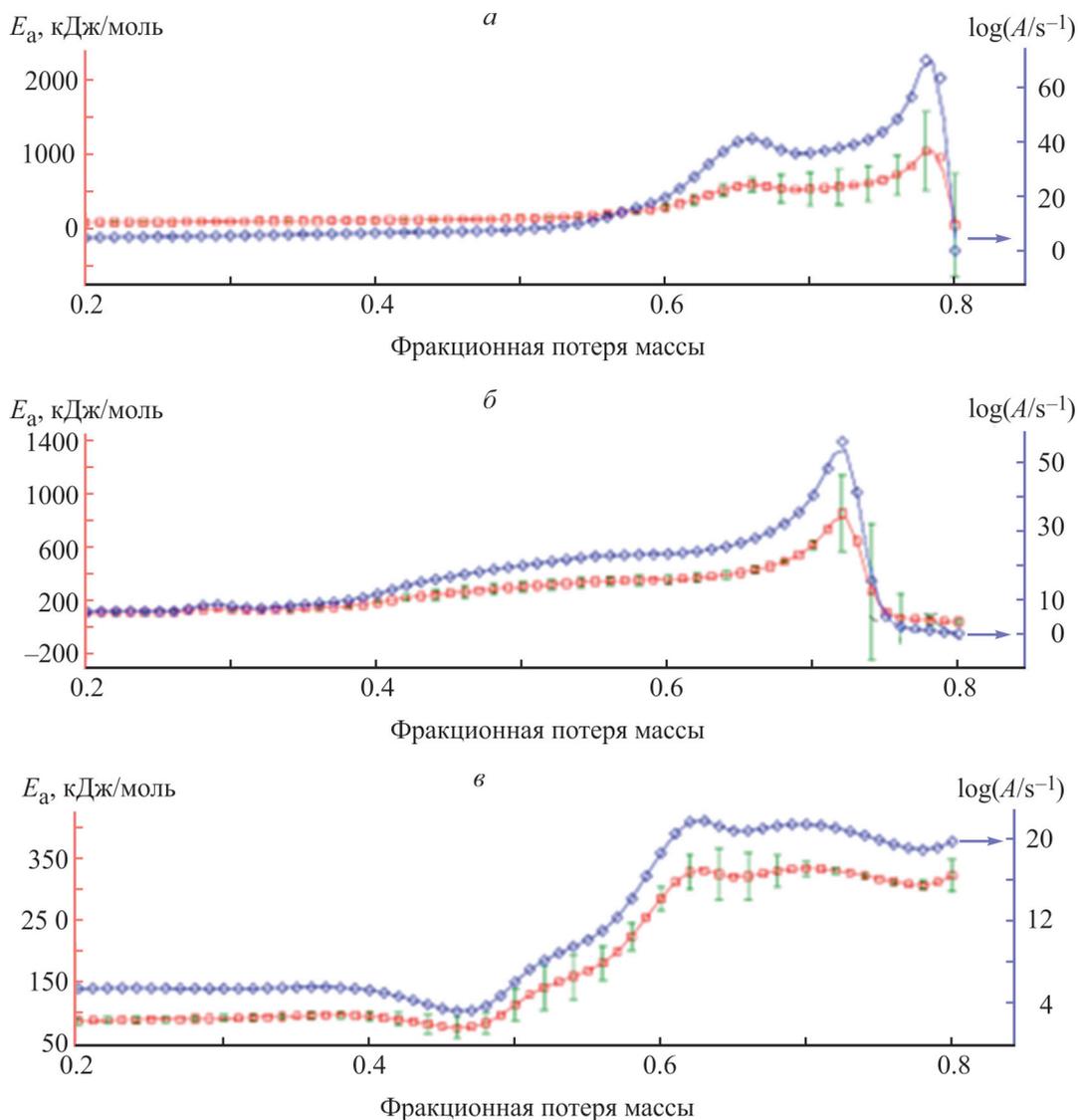
В области ВТО, где основным процессом является интенсивное горение с образованием кокса, значение  $\Delta m_3$  возрастает с 15.95 до 39.57% при скорости нагрева  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  [31]. Важно отметить, что на второй стадии в области ОТ с увеличением скорости нагрева величина потери массы уменьшается, а в области ВТО, наоборот, увеличивается. Таким образом, потеря массы исходной тяжелой нефти происходит в основном за счет содержания легких насыщенных фракций и их испарения на стадии НТО. После каталитической гидротермальной обработки потеря массы происходит в основном за счет образования и сгорания топливных фракций на стадии ОТ и высокомолекулярных компонентов нефти и кокса на стадии ВТО, но при более низких температурах, по сравнению с исходной тяжелой нефтью.

По данным [13], нефтерастворимые катализаторы, представляющие собой карбоксилаты переходных металлов способны разлагаться в области ВТО с образованием оксида металла как активной формы катализатора. Эти наночастицы, образующиеся внутри пласта, благодаря своей окислительно-восстановительной активности могут способствовать окислению тяжелой нефти в пористой среде. В результате каталитического гидротермального воздействия на породу происходят интенсивные изменения значений энергии активации и экспо-

ненициального множителя для образцов нефти (параметра, характеризующего зависимость константы скорости реакции от температуры) (рис. 3). Значение энергии активации исходной тяжелой нефти составило  $1000 \text{ кДж}/\text{моль}$ . Гидротермальное воздействие приводит к снижению ее значения до  $800 \text{ кДж}/\text{моль}$ . При каталитическом гидротермальном воздействии величина снижается до  $320 \text{ кДж}/\text{моль}$ , а величина экспоненциального множителя снижается в 3 раза, что подтверждает, положительное влияние каталитической композиции в реакционной системе на окисление компонентов нефти и ускорение процесса сгорания нефти.

*Термические и кинетические параметры смол после каталитических гидротермальных экспериментов.* Из данных термогравиметрического анализа образцов смол, выделенных из нефти до и после гидротермально-каталитических экспериментов с породой (табл. 2), следует, что с увеличением скорости нагрева от  $2.5$  до  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  температурные пики во всех трех областях ТГ/ДТГ кривых смещаются в сторону более высоких значений. Это характерно для смол, как из исходной породы, так и для смол после экспериментов, что, по-видимому, связано с меньшим временем воздействия соответствующих температур.

Температура «Onset» смол из экстракта исходной породы — фактически «воспроизводимая» точка начала процесса окисления — увеличивается с увеличением скорости нагрева, что вполне естественно и является следствием более интенсивного воздействия термического гистерезиса с увеличением ско-



**Рис. 3.** Значения эффективной энергии активации, полученные по кривым Фридмана для нефти: *а*) из исходной породы; *б*) породы после гидротермального эксперимента 300°C; *в*) породы после гидротермально-каталитического эксперимента, 300°C, катализатор Fe + Co + Cu, где  $\log(A/s^{-1})$  — предэкспоненциальный множитель.

рости нагрева [35]. Гидротермальное воздействие на породу сопровождается более заметным увеличением температуры «Onset» смол при всех скоростях нагрева, в то время как при наличии катализатора в реакционной системе наблюдается эффект сдвига температуры начала окисления в сторону более низких значений, по сравнению с гидротермальным экспериментом.

Минимальная температура окисления смол наблюдается при минимальных скоростях нагрева 2.5 и 5°C/мин, а при увеличении этого показателя температура «Onset» незначительно, но увеличивается (табл. 2), как и в гидротермальном эксперименте, и значения этих температур находятся на уровне значений смол исходной породы.

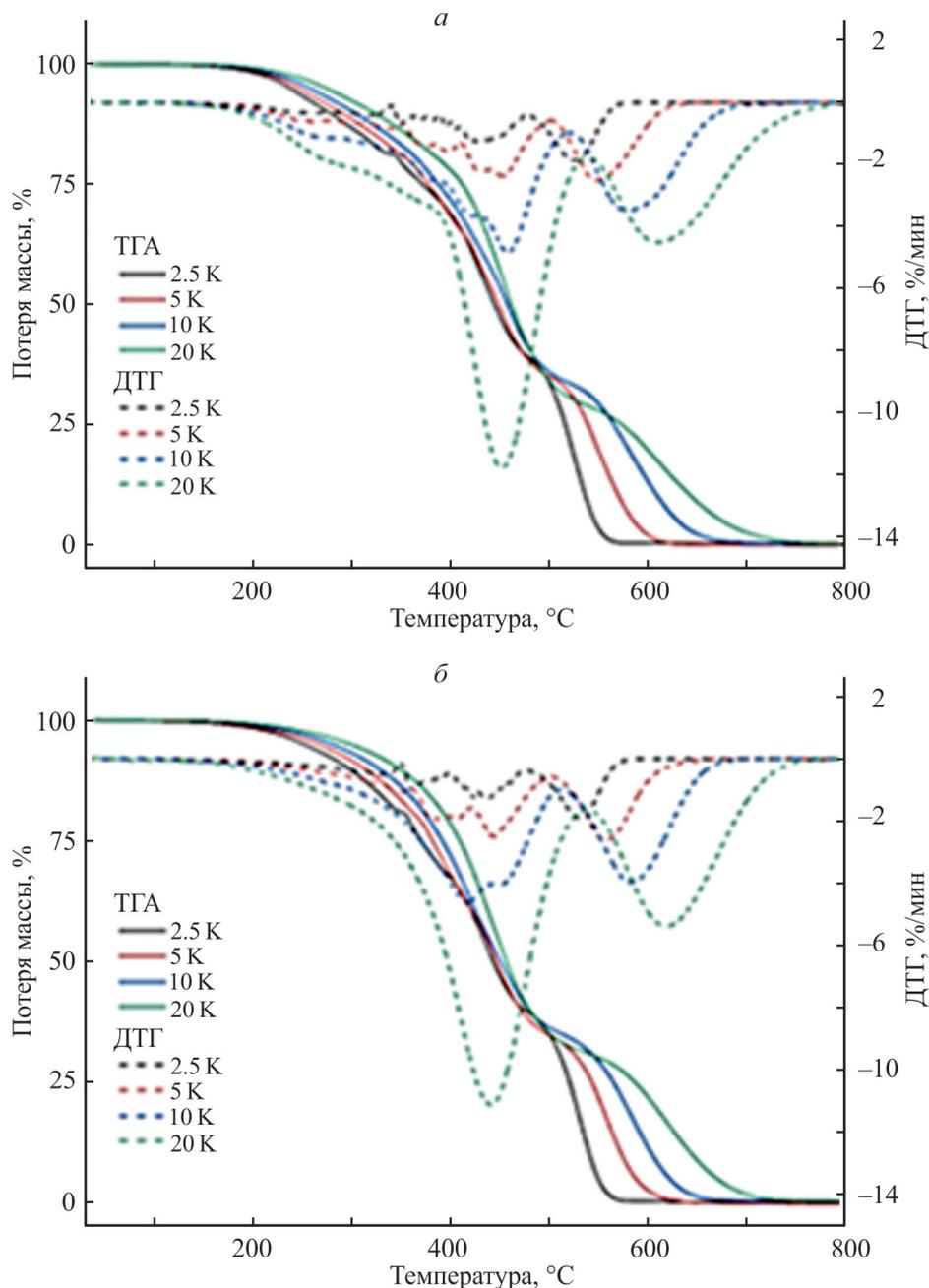
Гидротермальное воздействие на породу не приводит к значительным изменениям интенсивности и местоположения эндотермических эффектов на ТГ/ДТГ кривых и потере массы смол (рис. 4).

В каталитическом гидротермальном эксперименте наибольшие изменения пиковых температур окисления смол, по сравнению со смолами из исходной породы, и смолами после эксперимента без катализатора, наблюдаются при скорости нагрева от 2.5 до 10°C /мин, в области ОТ окисления. В этом температурном интервале фиксируются два температурных максимума, один из них, практически идентичен эндотермическому эффекту смол из исходной породы, а второй, проявляется в более низкотемпературной области. Так, при скорости на-

грева 2.5°C/мин новообразованный температурный пик приходится на 362°C по сравнению с температурой 424°C, характерной для смол из исходной породы (рис. 4). С повышением скорости нагрева до 20 °C/мин увеличивается интенсивность пиков температурных эффектов в интервалах НТО и ВТО, что сопровождается и заметным снижением потери массы смол в этих областях.

По данным [35], область ОТ связана с быстрым протеканием сложных реакций, таких как разрыв ге-

тероатомных связей и связей С–С в алканах и боковых алкильных цепях, связанных с ароматическими кольцами и/или нафтенами, а также дегидрирование и раскрытие циклов в ароматических структурах и нафтенах. Полученные данные свидетельствуют о более интенсивном протекании этих реакций в смолах в процессах гидротермально-каталитических воздействий на нефтесодержащую породу. В [38] показано, что при термическом разложении смол образуются газы и масла и протекают реакции кон-



**Рис. 4.** Кривые ТГ/ДТГ смол при различных скоростях нагрева: а) из исходной породы; б) породы после гидротермального эксперимента 300°C; в) породы после гидротермально-каталитического эксперимента, 300°C, катализатор Fe + Co + Cu.

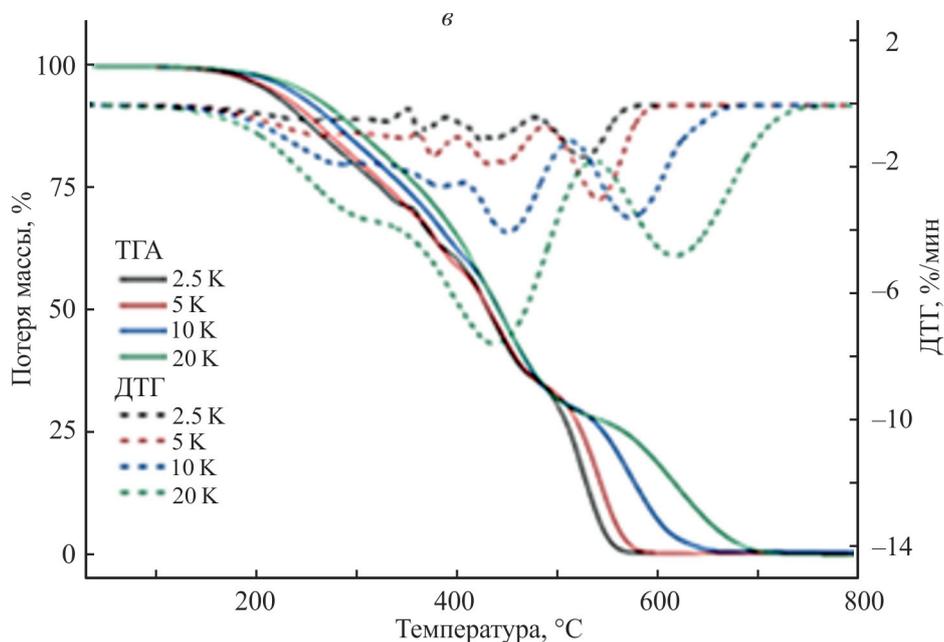


Рис. 4. Продолжение.

денсации по свободно-радикальному механизму, особенно при 400°C и выше. Если свободные радикалы образуются в результате отщепления алкильных радикалов (например,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ), которые подвергаются химическим превращениям из-за сво-

ей низкой устойчивости, их можно нейтрализовать путем присоединения к другим свободным радикалам с образованием конденсированных и более крупных структур, таких как асфальтены. Продукты высокотемпературного сгорания смол дополни-

Таблица 2. Данные ТГ/ДТГ окисления смол при различных скоростях нагрева

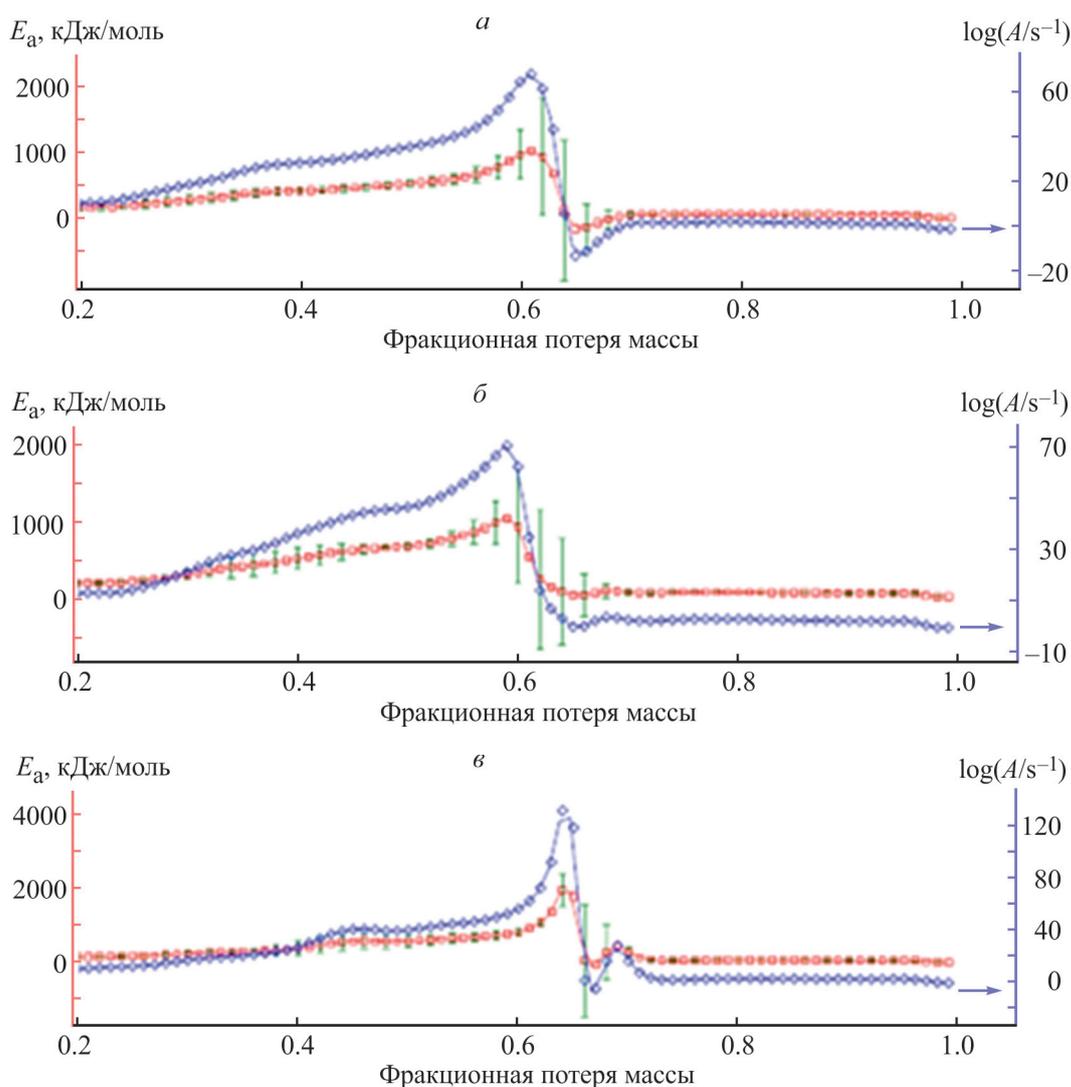
Скорость нагрева, °C /мин	Температура, °C			Потери массы породы, %			Onset* (°C)
	Пик 1	Пик 2	Пик 3	$\Delta m_1$	$\Delta m_2$	$\Delta m_3$	
Смолы из экстракта исходной породы							
2.5	250.4	424.6	525.2	18.70	42.10	39.21	210.6
5	258.3	451.6	546.6	19.18	46.21	34.77	213.0
10	266.8	456.9	578.5	17.81	48.78	33.34	217.4
20	279.0	450.4	608.8	15.45	55.74	29.05	225.9
Смолы из экстракта породы после гидротермального эксперимента, $T$ 300°C, $P$ 9.5 МПа							
2.5	346.7	422.8	530.5	19.03	41.58	39.76	224.8
5	367.2	443.0	556.3	18.95	47.00	34.70	234.5
10	—	416.4	583.9	18.68	46.59	34.84	250.0
20	—	440.3	618.9	14.80	54.41	30.94	277.1
Смолы из экстракта породы после гидротермально-каталитического эксперимента, $T$ 300°C, $P$ 8.5 МПа, катализатор (Fe + Co + Cu)							
2.5	252.5	423.9	525.5	28.75	35.53	35.97	190.0
5	267.1	430.7	542.1	30.66	34.77	34.62	203.0
10	284.2	450.5	572.9	27.98	41.87	30.00	221.0
20	300.5	438.3	617.4	25.19	46.84	28.31	229.6

\* Onset — фактически «воспроизводимая» точка начала процесса окисления.

тельно могут образовывать кокс, когда преобладает свободно-радикальная реакция. Поскольку многие из более легких соединений, присутствующих в смолах, на начальных стадиях улетучиваются, в ходе реакции остается лишь небольшое количество коксообразных продуктов. Наблюдаемые изменения согласуются с новыми пиками температурных эффектов, образующихся при их разложении, которые фиксируются на ТГ/ДТГ кривых, после каталитической гидротермальной обработки нефтесодержащей породы.

Из распределения эффективной энергии активации смол, полученной из кривых Фридмана [35], представленных на рис. 5, следует, что в результате каталитической гидротермальной обработки породы тенденция изменения значений энергии активации

смола отличается от нефти. Значение для исходных смол около 1000 кДж/моль практически сопоставимо со значением для нефти. Но в результате каталитического эксперимента эта величина несколько возрастает, в отличие от нефти и асфальтенов [24]. В процессе термической окислительной деструкции смола наряду с отрывом алифатических фрагментов и разрывом наиболее слабых гетероатомных связей происходит конденсация полинафтоароматических фрагментов, вследствие чего силы взаимодействия связей, близких к ядру молекул смол, становятся сильнее после эксперимента, что и приводит к увеличению значений энергии активации [39]. Авторы [39] отмечают, что молекулы смол, не адсорбированные в составе нефти на поверхности ядра сложной структурной единицы — асфальтенов,



**Рис. 5.** Распределение эффективной энергии активации, полученное по кривым Фридмана для смол: *а*) из исходной породы; *б*) породы после гидротермального эксперимента 300°C; *в*) породы после каталитического гидротермального эксперимента, 300°C, катализатор Fe + Co + Cu, где  $\log(A/s^{-1})$  — предэкспоненциальный множитель.

создают дополнительные, конкурирующие центры адсорбции, способствующие изменению баланса межмолекулярных сил взаимодействия в сторону уменьшения потенциальной энергии водородных связей в ядре и усиления энергии в периферической области частиц сложных структурных единиц. Невозможно исключить и недооценить вклад вторичных процессов, вероятно, протекающих в замкнутом пространстве.

*Термические и кинетические параметры асфальтенов после каталитических гидротермальных экспериментов.* В работе [24] нами проведены аналогичные исследования асфальтенов, до и после каталитических гидротермальных экспериментов с нефтесодержащей породой из интервала глубин 117.5–118.5 м продуктивных отложений Ашальчинского месторождения. Данные ТГ/ДТГ асфальтенов при различных скоростях нагрева до и после гидротермально-каталитических экспериментов с нефтесодержащей породой приведены в табл. 3 и на рис. 6 и 7 [24].

Согласно данным ТГ/ДТГ в температурном интервале 20–600°C в атмосфере воздуха фиксируются некоторые эффекты химических реакций деструкции асфальтенов в области низкотемпературного и высокотемпературного окисления. Согласно [24] для асфальтенов, с увеличением скорости нагрева

от 2.5 до 20°C/мин температуры во всех трех областях смещаются в сторону более высоких значений. Максимальные потери массы асфальтенов наблюдаются в области ВТО и ТО. Температура «Onset» асфальтенов — «воспроизводимая» точка начала процесса окисления — также увеличивается с увеличением скорости нагрева. Температура «Onset» в гидротермальном эксперименте практически не отличается от значений для асфальтенов из исходной породы.

В гидротермально-каталитическом эксперименте при минимальной скорости нагрева 2.5°C/мин, данная температура несколько снижается — с 403 до 395°C, а при дальнейшем увеличении скорости нагрева, температура «Onset» увеличивается. Асфальтены исходной породы при всех скоростях нагрева отличаются наличием небольшого эндотермического эффекта в интервале температур от 47 до 99°C, что свидетельствует об удалении адсорбционной воды, которая отсутствует в экспериментальных продуктах. В смолах наличие эффектов от адсорбционной воды также не наблюдается.

Как рассмотрено выше (рис. 1), гидротермальная обработка породы при 300°C в углекислотной среде с применением композиции катализаторов, содержащей металлы Fe, Co и Cu, увеличивает содержание насыщенных и ароматических углево-

**Таблица 3.** Данные ТГ/ДТГ окисления асфальтенов при различных скоростях нагрева

Скорость нагрева, °C/мин	Температура, °C			Потери массы породы, %			Onset* (°C)
	Пик 1	Пик 2	Пик 3	$\Delta m_1$	$\Delta m_2$	$\Delta m_3$	
Асфальтены из экстракта исходной породы							
2.5	255.5	430.3	492.4	5.49	33.24	60.22	403.9
5	204.0	433.9	517.4	4.66	36.84	58.09	412.1
10	298.8	454.5	569.4	5.30	40.49	52.96	415.7
20	313.6	463.8	587.1	4.44	45.67	47.95	418.7
Асфальтены из экстракта породы после гидротермального эксперимента, $T$ 300°C, $P$ 9.5 МПа							
2.5	291.4	442.5	503.2	6.38	39.05	53.23	402.6
5	297.8	450.2	531.8	5.27	33.01	60.68	406.7
10	298.0	454.0	565.4	4.07	34.51	59.56	412.6
20	315.9	461.6	596.1	3.94	37.08	56.81	415.4
Асфальтены из экстракта породы после гидротермально-каталитического эксперимента, $T$ 300°C, $P$ 8.5 МПа, катализатор (Fe + Co + Cu)							
2.5	259.7	419.1	497.4	9.46	43.79	42.33	395.7
5	264.8	436.6	521.8	7.93	37.09	50.72	406.1
10	302.1	461.8	557.2	8.29	38.80	47.88	423.9
20	307.1	466.6	596.7	6.08	41.40	48.69	422.8

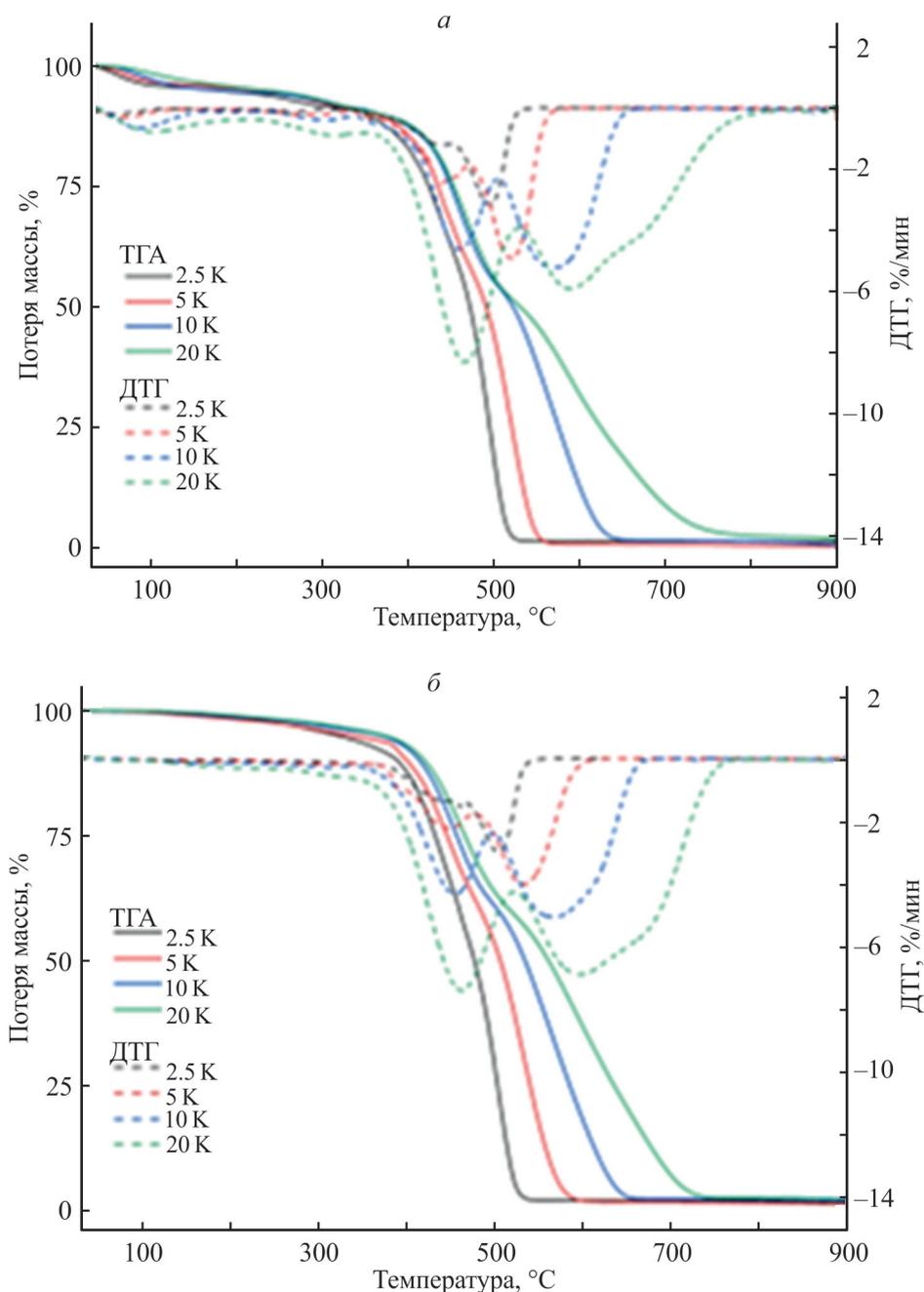
\* Onset — фактически «воспроизводимая» точка начала процесса окисления.

дородов в составе нефти, извлекаемой из породы, благодаря интенсивной деструкции смол и асфальтенов.

После гидротермально-каталитической обработки породы первоначальная температура «Onset» окисления асфальтенов снижается почти на 10°C, с 430 до 419°C (рис. 6).

По сравнению с асфальтенами из исходной породы, сдвиг температурного интервала с максималь-

ным пиком термоокислительного эффекта приходится на область ОТ, в которой потеря массы образца асфальтенов увеличивается с 33.24 до 43.79%. Однако наибольшая потеря массы асфальтенов наблюдается с увеличением скорости нагрева в области ВТО, что сопровождается увеличением интенсивности температурных эффектов, по сравнению с исходной породой. Увеличение интенсивности температурных пиков в области ВТО для асфальтенов после катали-



**Рис. 6.** Кривые ТГ/ДТГ асфальтенов при различных скоростях нагрева: а) исходная порода; б) порода после гидротермального эксперимента 300°C; в) порода после гидротермально-каталитического эксперимента, 300°C, катализатор Fe + Co + Cu.

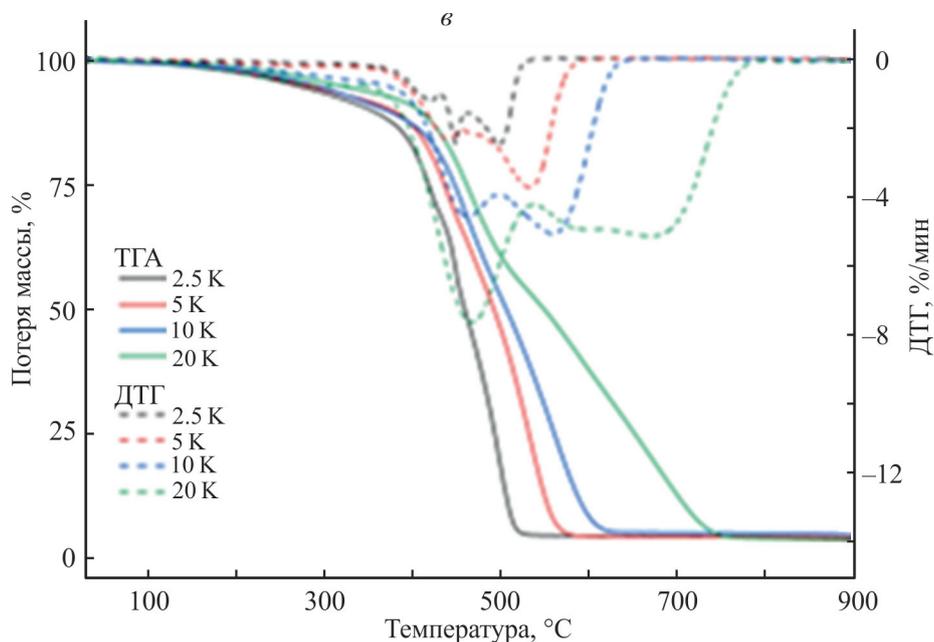


Рис. 6. Продолжение.

тического гидротермального эксперимента, во-первых, может быть связано с выгоранием большего количества кокса, образовавшегося на стадии ОТ, вследствие интенсификации деструктивных реакций в этой области. Во-вторых, гидротермально-каталитическое воздействие на породу, по-видимому, существенно ослабляет связи в высокомолекулярных компонентах нефти, вследствие чего, в условиях ТГ/ДТГ-анализа асфальтены проявляют меньшую термическую устойчивость, по сравнению с асфальтенами из исходной породы. В этих условиях также снижается и энергия активации процессов их деструкции, более чем в 1.5 раза (рис. 7).

Сравнительный обобщенный анализ потерь массы смол и асфальтенов из нефтесодержащей породы до и после гидротермальных и гидротермально-каталитических экспериментов, при разных скоростях нагрева и в различных температурных интервалах их окисления в условиях ТГ/ДТГ анализа, представлен на рис. 8.

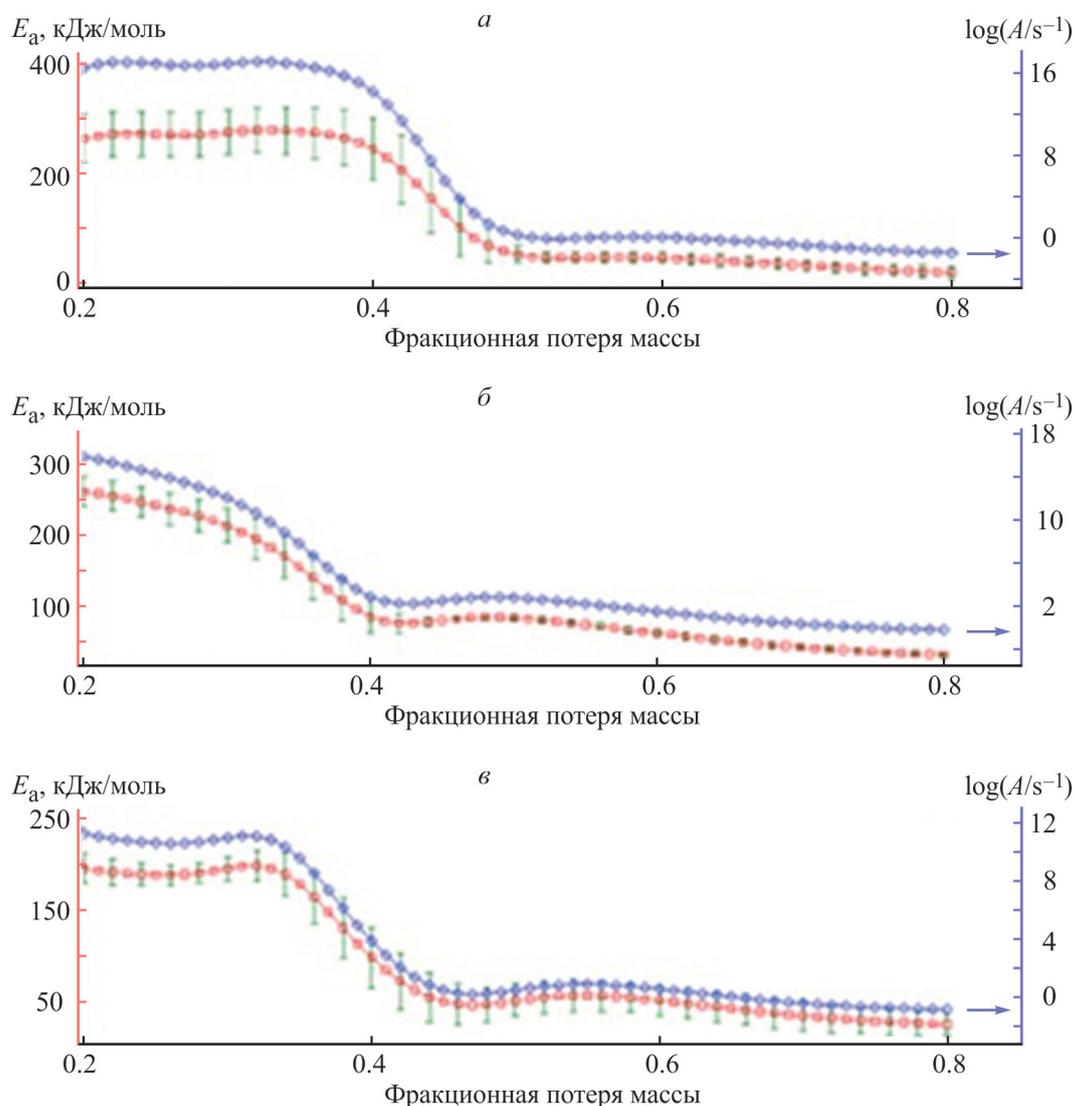
С увеличением скорости нагрева от 2.5 до 20°C/мин во всех трех температурных зонах пики экзо- и эндотермических эффектов на кривой ДТГ смещаются в сторону более высоких значений, что характерно, как для смол и асфальтенов из исходной породы, так и для породы после гидротермальных и гидротермально-каталитических экспериментов, и свидетельствует о процессах деструкции этих высокомолекулярных компонентов нефти в условиях проведенных экспериментов с образованием более легких топливных фракций, а также об их более

интенсивном окислении и выгорании в исследуемых температурных интервалах.

В области НТО, как отмечено выше, происходит несколько основных процессов: испарение низкокипящих углеводородов и реакции присоединения кислорода с образованием гидропероксидов, которые являются доминирующими соединениями, образующимися на начальных стадиях данного процесса [23, 40] и описываются как:  $RH + O_2 \rightarrow ROOH$ . Смолы, по сравнению с асфальтенами, в области НТО характеризуются большой потерей массы (потеря массы  $\Delta m_1$ ) при более низких пиковых температурах: для смол — 18.70% в исходной нефти и 28.75% — после каталитического эксперимента, для асфальтенов — 5.49% в исходной нефти и 9.46% после каталитического эксперимента [24].

Разница пиковых температур при НТО увеличивается с увеличением скорости нагрева. Таким образом, смолы и асфальтены заметно различаются по потере массы, но существует и общая переходная зона в области ОТ, где различий практически нет. Это свидетельствует как об общих структурных изменениях в их составе, так и о существующих различиях.

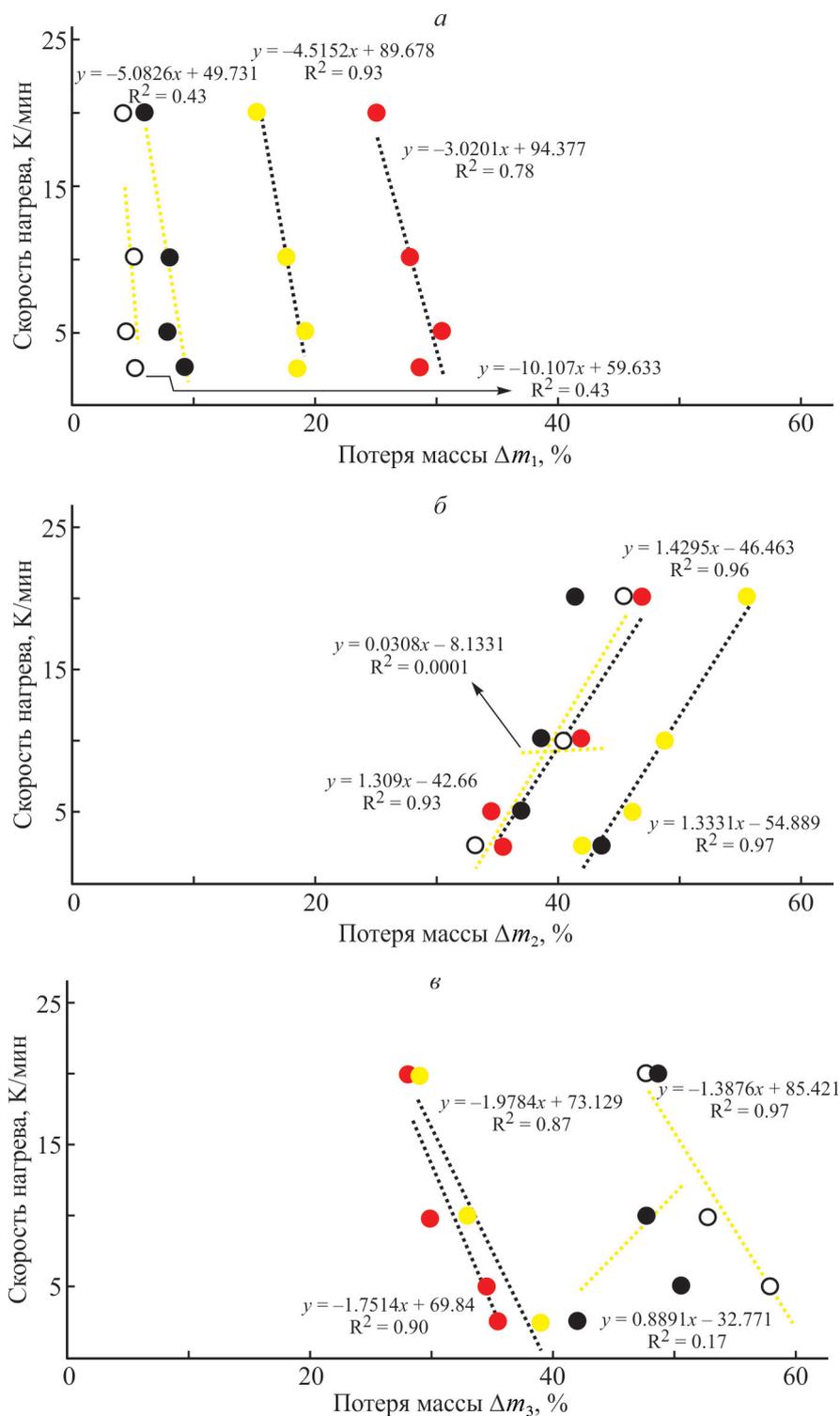
В области ОТ, в которой пики температурных эффектов смол и асфальтенов практически совпадают, происходит ряд химических и физических процессов, в том числе испарение легких углеводородов, реакции присоединения кислорода, образование гидроперекисей, реакции изомеризации и разложение углеводородов [23]. Смолы, в отличие от асфальте-



**Рис. 7.** Распределение эффективной энергии активации, полученное по кривым Фридмана для асфальтенов: а) из исходной породы; б) породы после гидротермального эксперимента 300°C; в) породы после гидротермально-каталитического эксперимента, 300°C, катализатор Fe + Co + Cu, где  $\log(A/s^{-1})$  — предэкспоненциальный множитель.

нов, характеризуются высокими значениями потери массы (потеря массы  $\Delta m_2$ ) в этой области. Для смол из исходной нефти потеря массы составляет 42.10%, для асфальтенов — 33.24%. При гидротермальном воздействии такое соотношение значений сохраняется. Однако каталитическая гидротермальная обработка нефтесодержащей породы приводит к снижению этого показателя в смолах до 35.53%, а у асфальтенов потеря массы увеличивается до 43.79%, что, по-видимому, связано с тем, что деструкция асфальтенов в гидротермально-каталитическом эксперименте протекает с образованием крупных фрагментов, сгорающих в зоне ДТГ-анализа. Это может быть результатом и образования большего количества кокса в процессах окисления асфальте-

нов в этой области. В зоне ВТО наибольшую потерю массы имеют асфальтены: 60.22% по сравнению с 39.21% потерями массы смол из исходной нефти. Каталитическое гидротермальное воздействие приводит к снижению этого показателя, как в смолах, так и в асфальтенах, поскольку высокомолекулярные компоненты нефти частично уже претерпели структурные изменения в процессах каталитического эксперимента, что согласуется с данными группового состава. Следовательно, термическое и каталитическое воздействие на нефтесодержащую породу будет способствовать более успешной разработке остаточного нефтегенерационного потенциала продуктивных пластов пермских отложений Татарстана.



**Рис. 8.** Диаграммы изменения потери массы смол и асфальтенов от времени нагрева до и после каталитических гидротермальных экспериментов в области НТО (а), ОТ (б) и ВТО (в), где  $y$  — линейное уравнение;  $R^2$  — величина достоверности аппроксимации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дифференциальной термогравиметрии изучены закономерности окисления тяжелой нефти

и ее компонентов — смол и асфальтенов, воздухом после предварительной гидротермальной и гидротермально-каталитической обработки нефтенасыщенной породы из пермских отложений Ашальчин-

ского месторождения при 300°C в среде углекислого газа и в присутствии композиции катализатора на основе металлов переменной валентности Fe, Co и Cu.

Сравнительная характеристика изменения термогравиметрических параметров показала, что нефть, и высокомолекулярные компоненты в ее составе — смолы и асфальтены, в условиях дифференциального термогравиметрического анализа с увеличением скоростей нагрева, проходят три стадии превращения: низкотемпературное окисление (в диапазоне температур 254.2–411.4°C), образование топливных фракций (при температурах 360.0–465.5°C) и высокотемпературное окисление (при температурах 520.7–617.8°C), которые характеризуются разными значениями потерь массы и тепловыми эффектами.

Установлено, что каталитический гидротермальный эффект на нефтесодержащую породу интенсифицирует процессы преобразования нефти на второй стадии — образования топлива, связанные с термоокислительной деструкцией основных структурных фрагментов ее высокомолекулярных компонентов, что приводит к потерям массы более чем в 2 раза по сравнению с нефтью из исходной породы. Для нефти из исходной породы наибольшая потеря массы происходит в области НТО.

Для смол, выделенных из нефти после каталитической гидротермальной обработки нефтесодержащей породы, наоборот, наибольший рост величины потери массы наблюдается в области НТО. Выявлены различные направления изменения значений энергии активации нефти до и после каталитической обработки и в выделенных из них смолах. Наличие каталитической композиции в реакционной гидротермальной системе приводит к снижению начальной температуры окисления высокомолекулярных компонентов нефти — смол и асфальтенов, при увеличении значений данного показателя для самой нефти.

Для асфальтенов характерны наиболее высокие значения потери массы в области ВТО, а также увеличение температурных эффектов в этой области после каталитической обработки нефтесодержащей породы, что, по-видимому, связано с образованием на стадии ОТ большого количества кокса ввиду усиления деструктивных реакций в этой зоне. Для смол характерно появление нового температурного эффекта на стадии окисления ОТ в более низкотемпературном интервале, по сравнению со смолами из исходной породы, что также свидетельствует о протекании реакций дегидрирования, раскрытия цикла и отрыва гетероатомов в процессах гидротермально-каталитических экспериментов при 300°C.

Результаты исследований дают новую информацию о реакционной способности нефтяных ком-

понентов тяжелой нефти в термоокислительных процессах. Полученная информация об изменении состава нефти в зависимости от способа ее преобразования в различных процессах, а также об энергетических барьерах данных процессов, весьма важна при создании тепловых технологий разработки месторождений тяжелой нефти и показывает возможности ТГ/ДТГ-метода для более глубокого исследования природы протекающих в нефтенасыщенных пластах процессов.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Михайлова Анастасия Николаевна*, к.х.н., с.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8938-0246>;

*Каюкова Галина Петровна*, д.х.н., в.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5707-7370>.

*Емельянов Дмитрий Анатольевич*, м.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5997-6038>

*Варфоломеев Михаил Алексеевич*, в.н.с., к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8578-6257>

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда № 21-73-30023-П, соглашение от 22.05.2025 г. <https://rscf.ru/project/21-73-30023/>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хисамов Р.С., Абдулмазитов Р.Г., Зарипов А.Т., Ибатуллина С.И. Этапы освоения залежей битума в Республике Татарстан // Нефтяное хозяйство. 2007. № 7. С. 43–45.
2. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Юсупова Т.Н., Петров С.М. Перспективы тяжелых нефтей // Всероссийский экономический журнал ЭКО. 2012. № 1. С. 35–40.
3. Akbarzade K., Hamami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S., Jamaluddin A.D., Marshall A.D., Rolders R.P., Mullins O.K., Solbakken T. Asphaltenes—Problematic But Rich in Potential. *Oilfield Review* // Oil and gas review. 2007. V. 28(19). P. 22–43.
4. Антипенко В.Р., Гринько А.А. Параметры макроструктуры нерастворимых продуктов термолитиза смол и асфальтенов Усинской нефти // Известия Томского политехнического университета, Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332(4). С. 123–131.

5. *Tumanyan B.P., Petrukhina N.N., Allogulova K.O.* Stability of petroleum asphaltene fractions in model hydrocarbon systems // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2014. V. 50(1). P. 28–38.
6. *Mousavi-Dehghani S.A., Riazi M.R., Vafaie-Sefti M., Mansoori G.A.* An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations // *Journal of Petroleum science and Engineering*. 2004. V. 42(2–4). P. 145–156.  
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2003.12.007>
7. *Mullins O.C., Betancourt S.S., Cribbs M.E., Dubost F.X., Creek J.L., Andrews A.B., Venkataraman L.* The Colloidal Structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. P. 2785–94.  
<https://doi.org/10.1021/ef0700883>
8. *Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Гринько А.А., Головка А.К.* Влияние смол и асфальтенов на термические превращения углеводородов тяжелой нефти метанового типа. 2016 // *Нефтехимия*. Т. 56. № 5. С. 461–468.  
<https://doi.org/10.7868/S0028242116050154>  
[*Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Grin'ko A.A., Golovko A.K.* Influence of resins and asphaltenes on thermal transformations of hydrocarbons of paraffin-base heavy crude oil // *Petroleum Chemistry*. 2016. V. 56(8). P. 690–696.  
<https://doi.org/7868/S0028242116050154>].
9. *Norman J.H.* Geology, exploration, drilling and oil production. M.: Olymp-Business; 2010.
10. *Kok M.V., Karacan O., Pamir R.* Kinetic analysis of oxidation behavior of crude oil SARA constituents // *Energy & Fuels*. 1998. V. 12(3). P. 580–588.  
<https://doi.org/10.1021/ef970173i>
11. *Tang X.D., Chen X.D., Li J.J., Deng L.Y., Liang G.J.* Refining of heavy oil in the presence of oil-soluble catalyst precursors // *Petrochemicals*. 2017. V. 57. N 6. P. 641–646.
12. *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 // *Черноголовка: Российская академия наук, Институт проблем химической физики*, 2006 г. 56 с.
13. *Петрухина Н.Н.* Диссертация «Регулирование превращений компонентов высоковязких нефтей при их подготовке к транспорту и переработке». М.: РГУ им. И.М. Губкина. 2014.
14. *Li J., Chen Y., Liu H., Wang P., Liu F.* Influences on the aquathermolysis of heavy oil catalyzed by two different catalytic ions:  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  // *Energy & Fuels*. 2013. V. 27. P. 2555–2562.  
<https://doi.org/10.1021/ef400328s>
15. *Туманян Б.П., Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П., Нургалиев Д.К., Фосс Л.Е., Романов Г.В.* Акватермолиз нефтей и природных битумов: химизм процесса, катализаторы, перспективы промышленной реализации // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 11. С. 1145–1175  
[*Tumanyan B.P., Petrukhina N.N., Kayukova G.P., Nurgaliev D.K., Foss L.E., Romanov G.V.* Aquathermolysis of oils and natural bitumens: the chemistry of the process, catalysts, prospects for industrial implementation // *Russian Chemical Reviews*. 2015. V. 84. N 11. P. 1145–1175.  
<https://doi.org/10.1070/RCR4500>].
16. *Черняк С.А., Селяев Г.Е., Сулова Е.В., Егоров А.В., Маслаков К.И., Харланов А.Н., Савилов С.В., Лунин В.В.* Влияние массового содержания кобальта на структуру и каталитические характеристики катализаторов со/УНТ в процессе Фишера–Тропша // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 5. С. 645–651.  
<https://doi.org/10.7868/S0453881116050063>  
[*Chernyak S.A., Selyaev G.E., Suslova E.V., Egorov A.V., Maslakov K.I., Kharlanov A.N., Savilov S.V., Lunin V.V.* Effect of cobalt mass content on the structure and catalytic characteristics of co/CNT catalysts in the Fischer–Tropsch process // *Kinetics and Catalysis*. 2016. V. 57(5). P. 645–651.  
<https://doi.org/10.1134/S0023158416050062>].
17. *Wang Y., Chen Y., He J., Li P., Yang C.* Mechanism of catalytic aquathermolysis: Influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions:  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mo}^{6+}$  // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. P. 1502–1510.  
<https://doi.org/10.1021/ef901339k>
18. *Petrukhina N.N., Tumanyan B.P., Kayukova G.P., Romanov G.V., Foss L.E., Kosachev I.P., Musin R.Z., Ramazanov A.I., Vakhin A.V.* Conversion processes for high-viscosity heavy crude oil in catalytic and noncatalytic aquathermolysis // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2014. V. 50(4). P. 315–326.
19. *Qin W., Xiao Z.L.* The researches on upgrading of heavy crude oil by catalytic aquathermolysis treatment using a new oil-soluble catalyst // *Advanced Materials Research*. 2013. V. 608–609. P. 1428–1432. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.608-609.1428>
20. *Shuwa S.M., Al-Hajri R.S., Mohsenzadeh A., Al-Waheibi Y.M., Jibril B.Y.* Heavy crude oil recovery enhancement and *in situ* upgrading during steam injection using Ni-Co-Mo dispersed catalyst // *Society of Petroleum Engineers — SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia held in Muscat, Oman*, 21–23 March 2016. 2016. 17 p.  
<https://doi.org/10.2118/179766-MS>
21. *Yuan C., Emelianov D.A., Varfolomeev M.A.* Oxidation behavior and kinetics of light, medium, and heavy crude oils characterized by thermogravimetry coupled with fourier transform infrared spectroscopy // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32(4). P. 5571–5580.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00428>
22. *Бойцова А.А., Байталов Ф., Строкін С.В.* Исследование термодинамических, кинетических и структурных параметров термолиза асфальтенов тяжелой ярегской нефти // *Neftegaz.RU*. 2020. N 3. С. 46–51.
23. *Kok M.V., Varfolomeev M.A., Nurgaliev D.K.* Low-temperature oxidation reactions of crude oils using

- TGA–DSC techniques // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020. V. 141(2). P. 775–781.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-09066-y>
24. *Mikhailova A.N., Kayukova G.P., Varfolomeev M.A., Emelyanov D.A.* Thermogravimetric parameters of the oxidation of organic matter and asphaltenes from the rocks of the Permian deposits of heavy oil field before and after catalytic hydrothermal treatment // *Fuel*. 2022. V. 313. P. 122641.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122641>
25. *Zhang W., Li Q., Li Y., Dong S., Peng S., Chen G.* Viscosity reduction and mechanism of aquathermolysis of heavy oil Co-catalyzed by bentonite and transition metal complexes // *Catalysts*, MDPI. 2022. V. 12(11). P. 1383.  
<https://doi.org/10.3390/catal12111383>
26. *Каюкова Г.П., Фосс Л.Е., Феоктистов Д.А., Вахин А.В., Петрухина Н.Н., Романов Г.В.* Превращение углеводородов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения в условиях каталитического аква-термолиза // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 4. С. 394–402.  
<https://doi.org/10.7868/S0028242117030066>  
[*Kayukova G.P., Foss L.E., Feoktistov D.A., Vakhin A.V., Petrukhina N.N., Romanov G.V.* Transformations of hydrocarbons of Ashal'chinskoe heavy oil under catalytic aquathermolysis conditions // *Petroleum Chemistry*. 2017. V. 57(8). P. 657–665.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544117050061>].
27. *Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Nasyrova Z.R., Gareev B.I., Vakhin A.V.* Catalytic hydrothermal conversion of heavy oil in the porous media // *Energy & Fuels*. 2021. V. 35. N 2. P. 1297–1307.  
<https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2018.03.011>
28. *Минаков Д.А., Карцова Л.А., Захарова А.М., Гринштейн И.Л., Минакова О.В.* Детальный углеводородный анализ нефтепродуктов методом хромато-масс-спектрометрии // *Журнал аналитической химии*. 2021. Т. 76. № 7. С. 623–633.  
<https://doi.org/10.31857/S0044450221070112>
29. *Yuan C.D., Varfolomeev M.A., Emelianov D.A., Eskin A.A., Nagrimanov R.N., Kok M.V., Afanasiev I.S., Fedorchenko G.D., Kopylova E.V.* Oxidation behavior of light crude oil and its SARA fractions characterized by TG and DSC techniques: differences and connections // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. P. 801–808.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02377>
30. *Zhao R., Wang T., Chen L., Pan J., Li S., Zhao D., Wang J.* Evolution of the pseudo-components of heavy oil during low temperature oxidation processes // *Energies*, MDPI. 2022. V. 15(14). P. 5201.  
<https://doi.org/10.3390/en15145201>
31. *Shuai Zhao, Pu W., Huo J., Pan J., Varfolomeev M.A.* Взаимное влияние SARA-компонентов на окисление тяжелой нефти // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 6. С. 765–772.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242120060180>  
[*Zhao Sh., Pu W., Huo J., Pan J., Varfolomeev M.A.* Effect of interactions between saturates-aromatics-resins-asphaltene components on the oxidation behavior and kinetics of heavy crude oil // *Petroleum Chemistry*. 2020. V. 60(11). P. 1226–1231.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544120110183>].
32. *Wang Y., Ren S., Zhang L., Deng J., Peng X., Cheng H.* New insights into the oxidation behaviors of crude oils and their exothermic characteristics: Experimental study via simultaneous TGA/DSC // *Fuel*. 2018. V. 219. P. 141–150.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.076>
33. *Фетисова О.Ю., Микова Н.М., Таран О.П.* Оценка применимости модельных и безмодельных методов кинетического анализа неизотермического пиролиза коры пихты // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 6. С. 804–811.  
<https://doi.org/10.31857/S0453881120050056>
34. *Feoktistov D.A., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Sitnov S.A.* Catalytic aquathermolysis of high-viscosity oil using iron, cobalt, and copper tallates // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2018. V. 53(6). P. 905–912.  
<https://doi.org/10.1007/s10553-018-0880-4>
35. *Zhao S., Pu W.F., Sun B.S., Gu F., Wang L.* Comparative evaluation on the thermal behaviors and kinetics of combustion of heavy crude oil and its SARA fractions // *Fuel*. 2019. V. 239. P. 117–125.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.014>
36. *Storey B.M., Worden R.H., McNamara D.D.* The Geoscience of In-Situ Combustion and High-Pressure Air Injection // *Geosciences*, MDPI. 2022. V. 12(9). P. 340.  
<https://doi.org/10.3390/geosciences12090340>
37. *Zhao S., Pu W.F., Varfolomeev M.A., Yuan C., Rodionov A.A.* Integrative investigation of low-temperature oxidation characteristics and mechanisms of heavy crude oil // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019. V. 58(31). P. 14595–14602.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03346>
38. *Trejo F., Rana M.S., Ancheyta J.* Thermogravimetric determination of coke from asphaltene, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltene // *Catalysis Today*. 2010. V. 150(3–4). P. 272–278.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.091>
39. *Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Корнеев Д.С., Головки А.К.* Взаимное влияние смол и масел нефти Усинского месторождения на направленность их термических превращений // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 4. С. 479–486.  
<https://doi.org/10.7868/S0028242117040128>  
[*Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Korneev D.S., Golovko A.K.* Mutual influence of resins and oils in crude oil from the Usinskoe oilfield on the direction of their thermal transformations // *Petroleum Chemistry*. 2017. V. 57(8). P. 739–745.  
<https://doi.org/10.7868/S0028242117040128>].
40. *Kok M.V., Bagci S.* Characterization and kinetics of light crude oil combustion in the presence of metallic salts // *Energy & Fuels*. 2004. V. 18(3). P. 858–865.  
<https://doi.org/10.1021/ef0301755>