

## ВЛИЯНИЕ ПОРОДЫ НА РЕАКЦИИ АКВАТЕРМОЛИЗА В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ (ОБЗОР)

© 2023 г. Luis Miguel Salas-Chia<sup>1,\*</sup>, Paola Andrea León Naranjo<sup>1</sup>, Adan Yovani León Bermúde<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Investigación Recobro Mejorado, Universidad Industrial de Santander-UIS, Bucaramanga, A.A 678 Colombia

<sup>2</sup> Grupo de Investigación en Corrosión, Universidad Industrial de Santander-UIS, Bucaramanga, A.A 678 Colombia

\*E-mail: luis.salas@correo.uis.edu.co

Поступила в редакцию 12 сентября 2021 г.

После доработки 31 мая 2022 г.

Принята к публикации 8 декабря 2022 г.

Обзор посвящен наиболее используемому способу повышения нефтеотдачи пласта на нефтяных месторождениях – закачке водяного пара в пласт (т. наз. акватермолиз). Основная цель акватермолиза – снижение вязкости нефти, являющееся результатом химического взаимодействия нефти и пара при температурах от 200 до 325°C. К сожалению, исследования этого процесса, ранее описанные в литературе, были сосредоточены в основном на взаимодействиях «флюид–флюид». Благодаря четкой систематике, настоящий обзор литературных данных направлен на понимание синергизма, возникающего при взаимодействии «порода–флюид», и посвящен взаимодействию фрагментов горных пород, минералов или пористых сред с нефтью при закачке пара в пласт. В результате анализа научных трудов был сделан вывод о том, что добавление различных минералов и горных пород меняет характер взаимодействия компонентов, так как вызывает каталитический эффект, выражающийся в изменении физических и химических свойств нефти. Увеличение объемов добычи нефти и газов при различных рабочих параметрах закачки свидетельствует о преимуществах участия горных пород в данном процессе.

**Ключевые слова:** систематический обзор, акватермолиз, повышение нефтеотдачи, лабораторные испытания, взаимодействие «порода–флюид»

**DOI:** 10.31857/S002824212301001X, **EDN:** TSTJNQ

В настоящее время в нефтяной промышленности возник интерес к активизации разработок технологий, позволяющих добывать тяжелую и сверхтяжелую нефть [1–3]. Это объясняется сокращением запасов легких углеводородов и повышением сложности добычи нефти на месторождениях во всем мире [4]. Обзор распределения запасов на международном уровне показывает, что 70% ресурсов относятся к так называемому нетрадиционному типу, где 25% приходится на тяжелую нефть, а остальные 45% – на сверхтяжелую нефть и битум [5]. Вот почему термическая добыча, как метод нагнетания горячих флюидов в пласт, широко применяется во всем мире на месторождениях тяжелой нефти [6–9].

Наиболее всего распространена закачка пара, при которой в пласт закачивается вода в виде насыщенного пара. Известны несколько различных режимов такой закачки: циклическая, непрерывная, гравитационное дренирование при закачке пара (SAGD) и др. При реализации этого процесса создаются условия для взаимодействия между закачиваемой водой и углеводородами, находящимися в пласте. Данное явление происходит в условиях высоких температур (от 200 до 325°C), приводя к химическому процессу, который объединяет ряд реакций, называемых акватермолизом [10]. Указанные реакции вызывают трансформацию нефти за счет энергии пара и воздействия минералов, присутствующих в пласте; при этом образуется ряд та-

ких продуктов, как метан ( $\text{CH}_4$ ), сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ), диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), оксид углерода ( $\text{CO}$ ), водород ( $\text{H}_2$ ) и низкомолекулярные углеводороды (HCS) [11].

Некоторые авторы изучали возможность добавления химических реагентов в процесс акватермолиза с целью снижения высоких энергетических затрат, что делало бы возможным ускорение протекания реакций и улучшало бы результаты реакции. Таким образом, каталитический акватермолиз возникает как метод, при котором в процесс закачки пара добавляется катализатор, обеспечивающий более низкую потребность в энергии для получения продуктов процесса за более короткое время [12]. В свою очередь, в ходе закачки пара проявляются дополнительные эффекты, связанные с такими реакциями, как пиролиз, изомеризация, размыкание кольца, насыщение кислородом, насыщение спиртами, этерификация и деполимеризация [13]. Как следствие, свойства трансформированных углеводородов постоянно меняются, о чем свидетельствуют изменения физико-химических свойств, таких как вязкость, плотность (в градусах API) и структурные изменения в нефти по отношению к ее исходным характеристикам [14–16].

Углеводородные месторождения различаются по минералогическому и структурному составу слоев пласта, а также по составу сырой нефти и воды, присутствующих в их формациях. Используя аппроксимацию лабораторных испытаний, можно предусмотреть характер процессов, протекающих в полевых условиях. В литературе описываются исследования, в которых проведен анализ параметров, присущих испытаниям с использованием каталитического акватермолиза, и их сенсibiliзации. К основным параметрам, изучаемым в этих исследованиях, относятся: оборудование, используемое при испытаниях, время проведения процесса, рабочие температуры, давление газов, добавленные химические вещества и их концентрация. Кроме того, некоторые авторы в качестве параметра рассматривали различные образцы пористой среды.

Настоящая работа направлена на лучшее понимание синергии, возникающей при взаимодействии пара с тяжелыми углеводородами в режиме «флюид–флюид» при контакте с пористой средой, которая в данном случае служит скелетом породы

интересующего пласта. Для этого был проведен систематический литературный обзор, в ходе которого отобраны исследования, связанные с использованием образцов породы, минералов и пористых сред для оценки испытаний «порода–флюид» в условиях закачки пара. В работе также представлен обзор влияния природы минералов и горных пород на изменения вязкости, газообразования и содержания фракций SARA (насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы, асфальтены) в анализируемых исследованиях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В результате анализа литературы была обновлена информация по рассматриваемой теме, найденная при первичном поиске [17]. Первичное исследование позволило ограничить объем настоящей работы изучением влияния образцов горных пород на процессы закачки пара в лабораторных условиях, что породило следующий вопрос: как влияет природа минералов на свойства нефти, подвергнутой процессам обогащения? Для настоящего систематического обзора было использовано программное обеспечение, позволяющее управлять информацией, в частности Mendeley – для ссылок на документы, электронные таблицы Excel – для группировки и фильтрации результатов статей, VOSviewer – для библиометрического анализа данных.

**Критерии включения и исключения.** В этом обзоре были рассмотрены исследовательские статьи, опубликованные в академических журналах и материалах конференций. Статьи, в которых не была разработана экспериментальная часть, не рассматривались в соответствии с принятым нами критерием исключения. Аналогичным образом не учитывались статьи, которые не были сосредоточены на повышении качества нефти в условиях закачки пара в присутствии образцов горных пород. Следует отметить, что некоторые тезисы были изучены дополнительно с целью углубления понимания экспериментальных процессов, раскрытых в статьях, найденных в ходе обзора.

**Поиск и выбор.** При выборе подходящих баз данных для обзора был проведен предварительный анализ соответствующих страниц на разных порталах с целью определения статей, представ-

ляющих интерес для исследования. Были выбраны базы данных OnePetro, ScienceDirect, Taylor & Francis, EBSCOhost, ACS Publications и Scopus без ограничений по языку или дате публикации. Поиск документов осуществляли с использованием уравнения, учитывающего ключевые слова, связанные с реакциями акватермолиза, обработкой нефти и экспериментальными испытаниями, а именно: акватермолиз (или акватермолитический), жидкие углеводороды (или нефть, или непереработанная нефть), испытание (или эксперимент).

Важно отметить, что в это уравнение не входили ключевые слова, относящиеся к горным породам, поскольку в ходе предыдущего первичного обзора было замечено, что важные исследования находятся вне поля зрения поисковой системы. Базы данных были первоначально просмотрены в декабре 2019 г., информация обновлена в июне 2020 г., последний поиск осуществлен в мае 2021 г. Аналогичным образом, в настоящем обзоре были рассмотрены руководящие принципы, установленные методическим руководством «Предпочтительные элементы отчетности для подготовки систематических обзоров и мета-анализов (PRISMA)» для поиска в базах данных, реестрах и других источниках.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Путем просмотра баз данных с использованием вышеупомянутого уравнения поиска всего было найдено 656 исследований. После исключения дубликатов выполнено сканирование названий и аннотаций 555 исследований, из которых отображена 121 работа для полного рассмотрения. Затем из этой части были исключены 74 исследования на основании критериев, определенных ранее для 47 публикаций, полученных из баз данных. Кроме того, добавлены 9 исследований из других источников, которые были подвергнуты дополнительному изучению с использованием перекрестных ссылок проанализированных работ, важных для рассматриваемого обзора: всего 56 исследований, подлежащих анализу. На рис. 1 приведена краткая информация о процессе поиска и выборе исследований для включения в этот обзор, представленных в табл. 1.

**Библиометрический анализ включенных в данное исследование публикаций.** Первая про-

анализированная работа датируется 1988 г., хотя 75% всех статей опубликовано после 2010 г., с большей частотой в 2011 и 2020 гг. (рис. 2). Из отобранных статей большая часть информации была опубликована в научных журналах (61%) и материалах конференций (30%) и потребовала дополнительного изучения, в то время как оставшиеся 9% соответствовали тезисам исследования. Из базы данных OnePetro получено 36% исследований, а на базу данных ScienceDirect приходится 13% всей выборки.

С помощью анализа совпадений, в котором использованы ключевые слова рассмотренных документов, была получена карта, представленная на рис. 3. Акватермолиз является основным узлом этого библиометрического исследования, который связан с семью альтернативными узлами: тяжелой нефтью, обогащением в условиях пласта, гидротермальной конверсией, донором водорода, средней молекулярной массой, прекурсорами катализаторов и извлечением тяжелой нефти. В настоящем исследовании предполагалось проследить влияние природы фрагментов горных пород на реакции, но в статьях эти ключевые слова редко использовались, поэтому основной узел, объединяющий их, на библиометрической карте не наблюдается.

Нефть, используемая в исследованиях, в основном была тяжелого типа с высокой вязкостью (около 100 000 сПз), измеренной в диапазоне от 20 до 50°C. Эти образцы поступили в основном из Китая, Канады и Венесуэлы. Кроме того, в литературе сообщается о небольшом количестве работ, в которых применялись образцы из других стран, таких как Россия, Турция, Великобритания, Иран и Оман. Что касается рабочих параметров, то 84% значений времени проведения экспериментов составляли менее 100 ч, максимальное значение – 1680 ч, минимальное – 2 ч. Рабочие температуры находились в диапазоне от 25 до 420°C, при этом 78% температур были ниже 325°C. На рис. 4 показано распределение температурно-временных значений в проанализированных работах, подчеркивается высокая плотность испытаний в диапазоне от 150 до 400°C, характерная для процессов акватермолиза продолжительностью менее 50 ч.

**Таблица 1.** Исследования, выбранные для обзора, после применения критериев включения и исключения (X – найденный материал)

Тип исследования	Источник			Расположение		Вид испытаний		Ссылки
	основной	искусственный	совокупный	синтетический	смесь	статические	динамические	
С	X	–	X	X	–	X	X	[18]
С	X	–	–	–	X	X	–	[19]
С	X	–	–	–	X	X	–	[20]
С	–	X	–	X	–	–	X	[21]
С	X	–	X	–	–	X	–	[22]
С	X	–	X	–	–	X	–	[23]
С	–	X	X	–	–	–	X	[24]
С	–	X	X	–	–	X	–	[25]
С	–	X	X	–	–	X	–	[26]
С	X	–	X	–	–	X	–	[27]
С	X	–	X	–	–	X	–	[28]
С	–	X	X	X	–	–	X	[29]
С	–	X	–	X	–	–	X	[30]
С	–	X	–	X	–	–	X	[31]
С	X	–	X	–	–	X	–	[32]
С	–	X	–	X	–	–	X	[33]
С	X	–	X	–	–	X	–	[34]
С	–	X	–	X	–	–	X	[35]
С	–	X	–	X	–	–	X	[36]
С	X	–	X	–	–	X	–	[37]
С	X	–	X	–	–	X	–	[38]
С	X	–	X	–	–	X	–	[39]
С	–	X	–	X	–	X	X	[40]
С	–	X	–	X	–	X	X	[41]
С	X	–	X	–	–	X	–	[42]
С	–	X	–	X	–	–	X	[43]
С	–	X	–	X	–	–	X	[44]
С	–	X	X	–	–	X	–	[45]
С	X	–	–	X	–	–	X	[46]
С	–	X	–	X	–	–	X	[47]
С	X	–	–	X	–	–	X	[48]
С	–	X	–	X	–	–	X	[49]
С	X	–	X	–	–	X	–	[50]
С	X	–	X	–	–	–	X	[51]
С	X	X	X	X	–	–	X	[15]
С	–	X	–	X	–	–	X	[52]
С	–	X	–	X	–	–	X	[53]
С	–	X	X	–	–	X	–	[54]
С	X	–	X	–	–	X	–	[55]
С	–	X	X	–	–	X	–	[56]
С	–	X	X	–	–	X	–	[57]
С	X	–	X	–	–	X	–	[58]
С	–	X	–	X	–	–	X	[59]
С	X	–	–	–	–	X	–	[60]
С	X	–	–	–	–	–	X	[61]
С	X	–	X	–	–	X	–	[62]
С	X	–	X	–	–	X	–	[63]
С	X	–	X	–	–	X	–	[64]
С	X	–	–	–	X	X	–	[65]
С	–	X	X	–	–	X	–	[66]
С	–	X	X	–	–	X	–	[67]
С	–	X	X	–	–	X	–	[68]
С	–	X	X	–	–	X	–	[69]
С	X	–	X	–	–	X	–	[70]
С	X	–	–	–	X	X	–	[71]
С	X	–	–	X	–	–	X	[72]

Примечание. С – материалы конференции, J – журнал, М – дипломная работа, D – кандидатская диссертация.

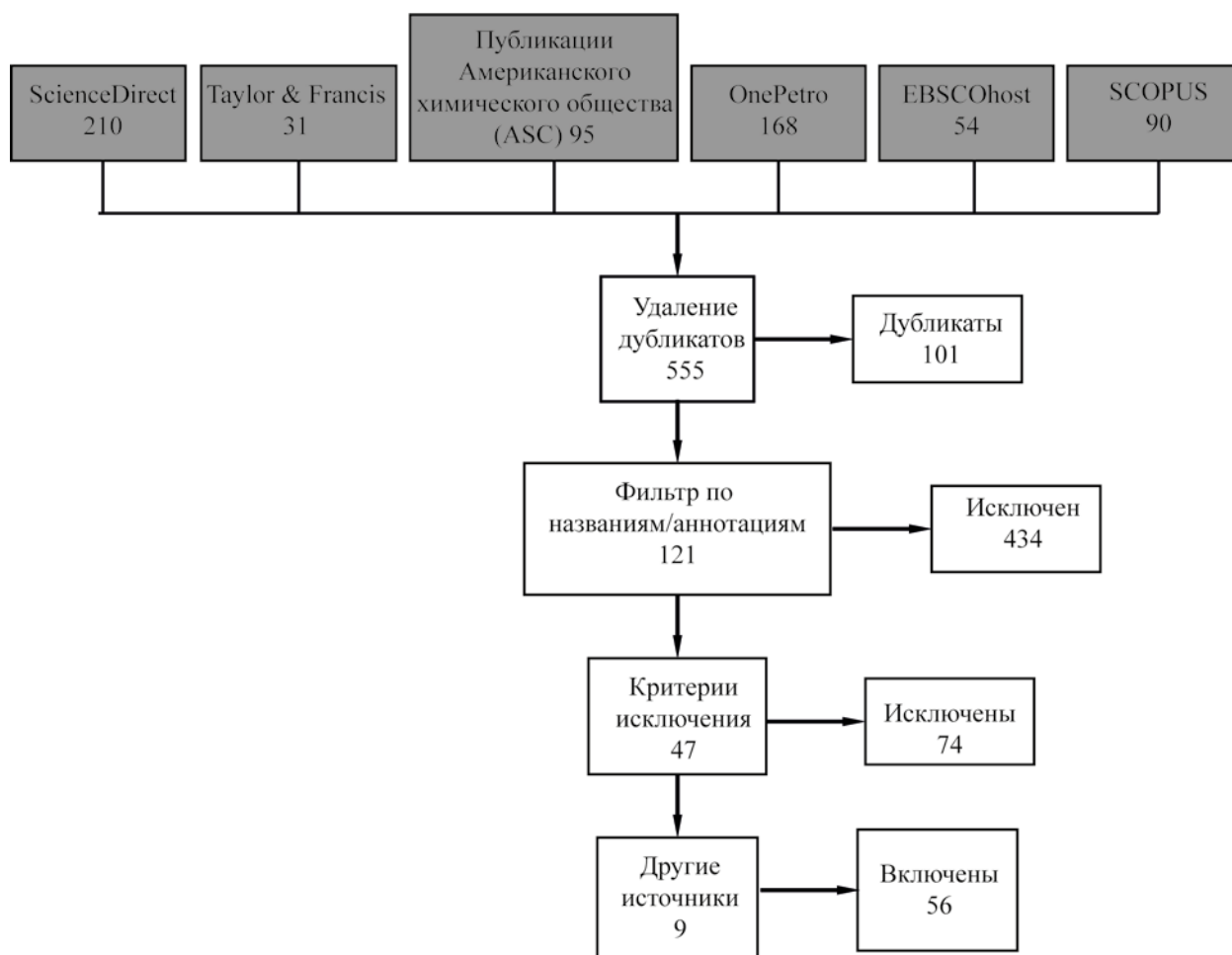


Рис. 1. Рабочий процесс обзора баз данных на основе методологии PRISMA.

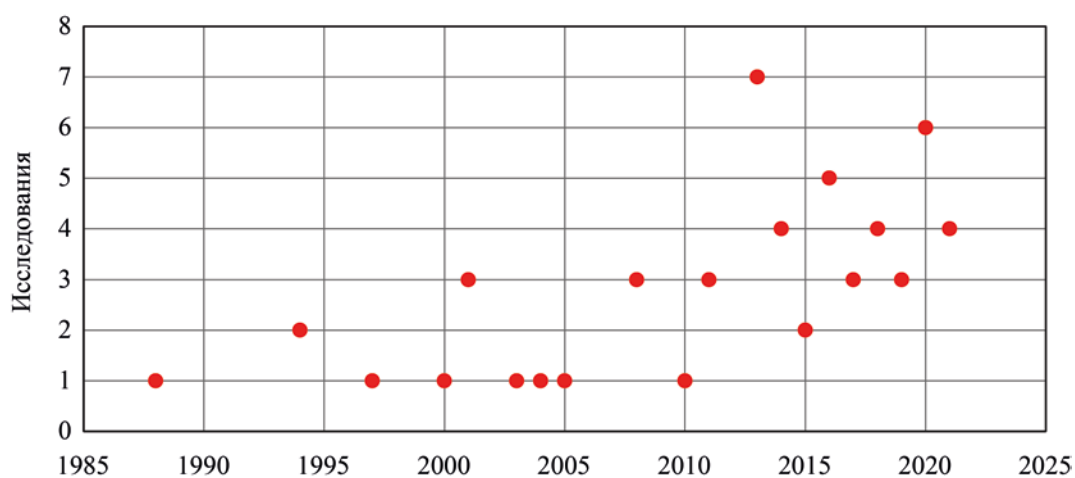


Рис. 2. Хронология исследований, включенных в систематический обзор.

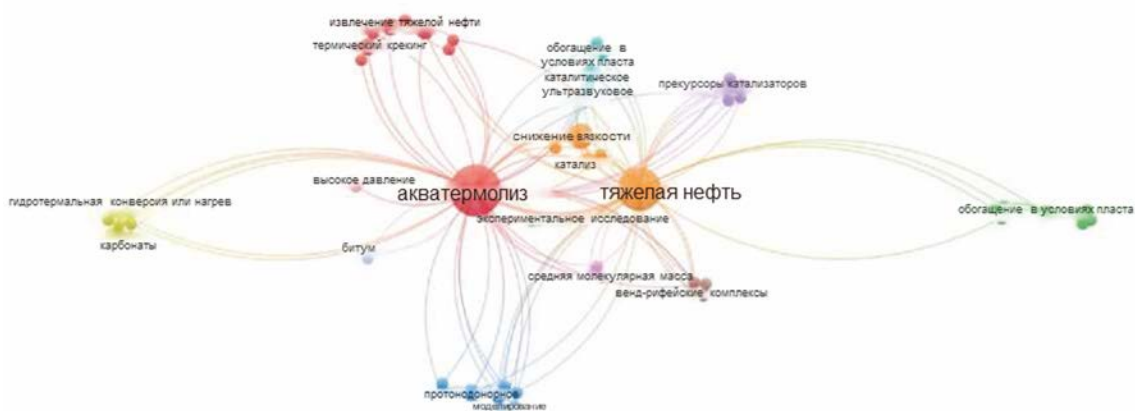


Рис. 3. Библиометрическая карта совпадений с использованием ключевых слов.

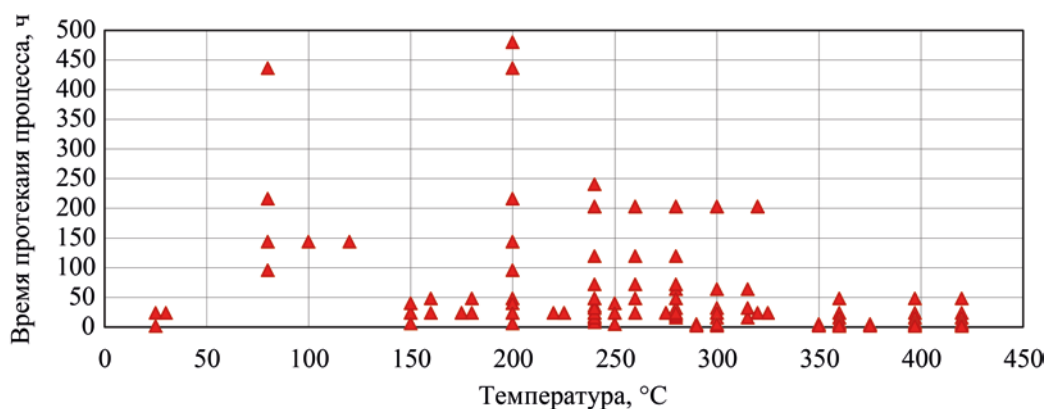


Рис. 4. Распределение температурно-временных значений в проанализированных литературных источниках.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Влияние на вязкость.** Вязкость – один из основных физических параметров, применяемых в процессах определения характеристик нефти в ходе лабораторных испытаний. Она связана с механизмом извлечения, присущим модификации данного свойства, что вызывает повышение коэффициента подвижности в пласте, способствующее увеличению добычи. Исследования показывают, что изменение вязкости в большей степени зависит от температуры и времени проведения процесса [23, 27, 73].

Изменение вязкости при различных рабочих температурах и времени проведения процесса связано с реакционной способностью каждого вида нефти. Например, на рис. 5 показана нефть

из канадского месторождения недалеко от Форт-Мак-Мюррея (Fort McMurray). Высота столбиков на рисунке указывает на продолжительность испытания при определенных температурах, которым подвергались образцы. Очевидно, что наименьшее снижение вязкости происходит при более сильном воздействии высоких температур, это позволяет связям разрушаться и стабилизироваться. Однако кратковременное воздействие высоких температур приводит к возникновению эффекта кислотной полимеризации из-за разрушения свободных радикалов и их неспособности к стабилизации.

Влияние пористой среды на реакции акватермолиза представлено на рис. 6. При этом исходная нефть (OS) имеет значение вязкости, близкое к 70 000 сП, которое в условиях закачки пара

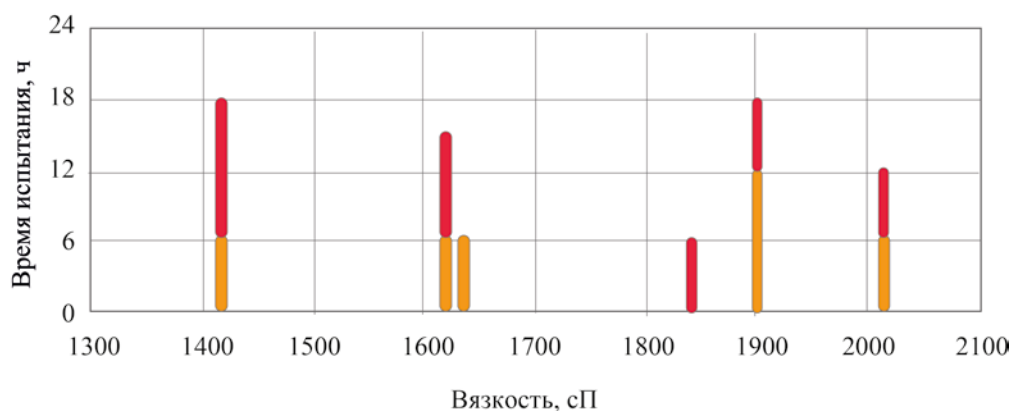


Рис. 5. Изменения вязкости при различных значениях температуры и времени воздействия [22]. Испытания при 80°C обозначены оранжевым цветом, а при 200°C – красным.

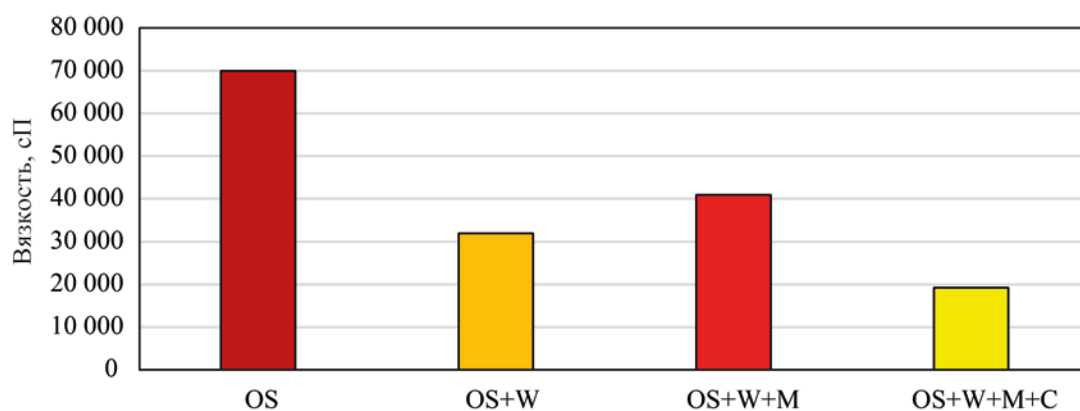


Рис. 6. Изменения вязкости в различных испытаниях в присутствии и в отсутствие породы [35].

(OS + W) при 200°C в течение 24 ч снижается на 54.3%. Добавление в процесс частей породы (OS + W + M) также привело к улучшению, хотя и в меньшей степени (на 41.5%). Это различие может быть связано с каталитическим эффектом минералов, присутствующих в пористой среде. Последние вызывают более сильное разрушение свободными радикалами, которые из-за условий испытаний не могут быть стабилизированы. Противоположный случай имеет место при включении в процесс еще и катализатора (OS + W + M + C), поскольку свободные радикалы стабилизируются в присутствии водорода в системе, образуя стабильную молекулу [16].

Этот эффект может меняться в зависимости от минералогического состава образцов, добавлен-

ных в процесс, и реакционной способности оцениваемой нефти. Tavakkoli Osgouei и Parlaktuna [58] в результате закачки пара в статическую систему при 250°C получили изменение минералогического состава образцов горных пород (песчаника, состоящего в основном из кварца, и другого известняка с кальцитом в качестве основного компонента). Выдвинутое авторами предложение предусматривало два варианта: первый – с добавлением 10 мас. % породы и второй – с использованием 8 мас. % породы + 2 мас. % глинистых минералов, бентонита, каолинита и сепиолита. В целом, авторы показали, что применение при закачке пара в пласт образцов горных пород и минералов приводит к снижению качества нефти, полученной в ходе испытаний по схеме «флюид–флюид»: наблюдалось увеличение

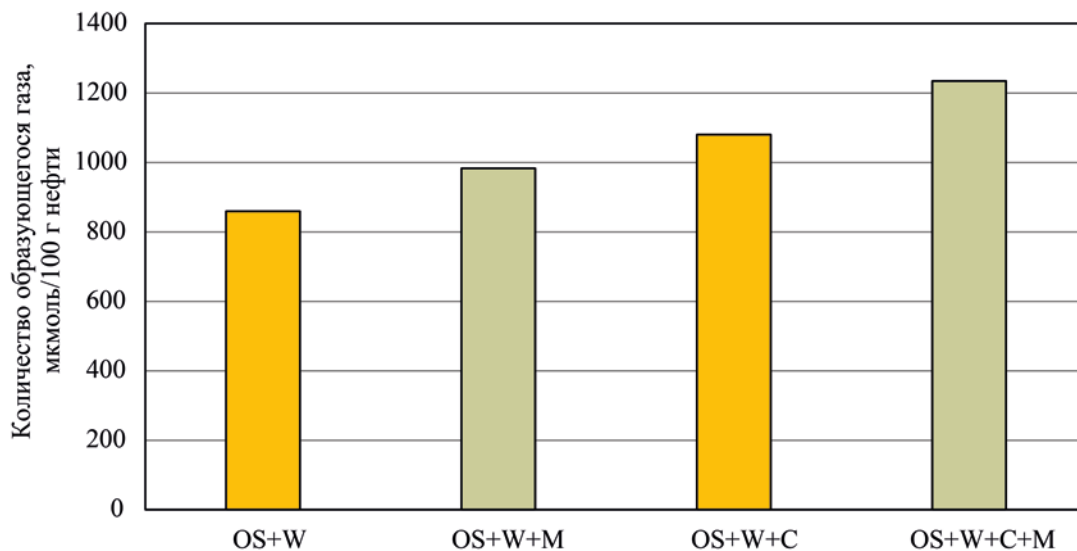


Рис. 7. Образование газов при различных составах и схемах предлагаемых испытаний [25].

вязкости добытой нефти по сравнению с начальной вязкостью сырой нефти. В этом случае представлена характеристика, отличная от полученной в исследовании Xu и Pu [35], что может быть вызвано различиями в свойствах сырой нефти.

В работе X. Zhang и др. [32] была проведена оценка зависимости снижения вязкости пластовой нефти от присутствия различных минералов (иллит, монтмориллонит, каолинит, кварц, плагиоклаз, калиевый полевой шпат) при закачке пара в пласт. В рамках своего экспериментального плана авторы определяли чувствительность трех основных параметров: рабочей температуры (160–260°C), продолжительности эксперимента (8–48 ч) и дозировки минералов (1–30 мас. %). Результаты показали, что повышение рабочей температуры снижает вязкость в присутствии всех минералов; при этом наибольшее снижение вязкости (более 30%) происходит при добавлении иллита, монтмориллонита и каолинита. Что касается продолжительности эксперимента, то было замечено, что тесты не показали существенных изменений в значениях свойств через 24 ч, а наибольшее снижение вязкости было достигнуто при добавлении иллита, каолинита и монтмориллонита и составило более 30% [32]. При проведении последнего анализа авторы обнаружили, что, хотя при низких дозировках наибольшая доля приходится на плагиоклаз и калиевый поле-

вой шпат, по мере увеличения концентрации их влияние на снижение вязкости уменьшается по сравнению с иллитом, монтмориллонитом и каолинитом.

**Образование газов.** В некоторых исследованиях показана зависимость образования газов от присутствия образцов горных пород или минералов. В работе Fan с сотр. [25] было использовано 100 г образца тяжелой нефти (OS) из месторождения Хуаньсилин (Huanxiling field), 10 г образцов горных пород (M) – смеси в основном кварца, калиевого полевого шпата и плагиоклаза и 10 мас. % глинистых компонентов, 10 г воды (W) и 10 г катализатора (C), приготовленного на основе металлов – ванадия, никеля и железа в молярном отношении 1:1:5 соответственно. На рис. 7 показано изменение газообразования при различных схемах предлагаемых испытаний. Присутствие песка, наблюдаемое в результатах исследования, приводит к значительному увеличению количества газов: на 14% при составе «нефть–вода» и на 44% при составе «нефть–катализатор».

В большинстве исследований газообразование рассматривается как накопленная величина, однако при этом важно знать, как присутствие породы влияет на образование каждого газа и его характеристику. Авторы работы [64] проводили эксперименты с целью количественной оценки влияния образцов



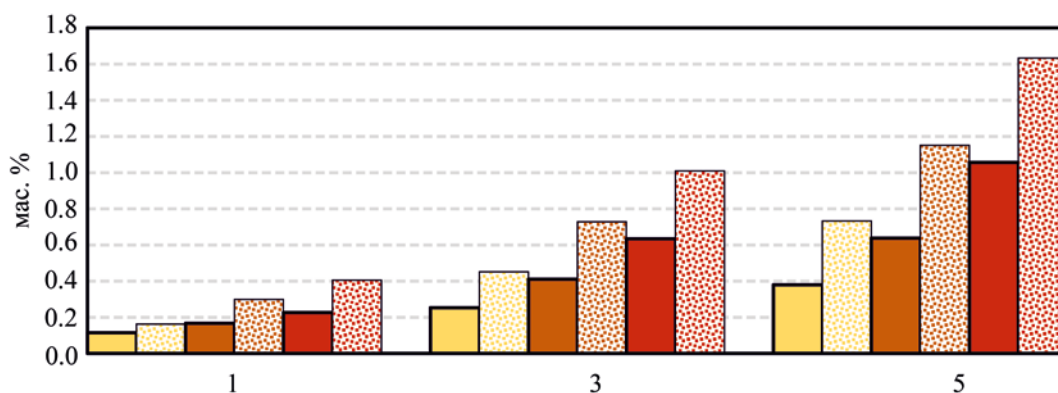


Рис. 8. Изменение образования сероводорода при различных схемах испытаний [64].

горных пород на аквагермолиз при образовании газов. Кроме того, они определили чувствительность рабочих параметров, таких как температура (при 240, 260 и 280°C) и продолжительность эксперимента (24, 72 и 120 ч) в присутствии и в отсутствие образцов породы. При измерении газообразных выбросов авторы разделили газообразные продукты, образующиеся при аквагермолизе, как показано на рис. 8–13.

Для прочтения результатов на рис. 8–13 используются следующие обозначения:

– рабочие температуры обозначаются цветом: 240°C – желтым, 260°C – коричневым и 280°C – красным;

– продолжительность эксперимента распределена по трем группам: 1 – 24 ч, 3 – 72 ч, и 5 – 120 ч;

– добавление образца горной породы определяется столбиками с зернистой текстурой, а отсутствие этого материала представлено столбиками с гладкой текстурой.

**Сероводород.** Образование сероводорода повышается в присутствии образца породы, а также по мере увеличения времени проведения эксперимента и повышения рабочей температуры. На рис. 8 показано, что образование этого газа увеличивается в большей степени с температурой, чем с продолжительностью испытаний. Полученный в процессе испытаний объем сероводорода не превышал 2 мас. %, который можно не учитывать при очистке газообразных выбросов на поверхности. Подобные результаты были также получены

в других исследованиях, где присутствие минеральной матрицы способствует образованию H<sub>2</sub>S из молекул серы, возникающих при разрушении асфальтеновой фракции в ходе этого процесса [50, 55]. Кроме того, в работе Zhao с сотр. [74] было установлено, что каталитический эффект от присутствия минерала снижает температуру реакции между тяжелой нефтью и пластовой водой, вызывая увеличение содержания соединения в процессе закачки пара.

**Диоксид углерода.** В присутствии практически всех образцов породы образование углекислого газа увеличивается более чем в два раза по сравнению с количеством, полученным в отсутствие таких добавок (рис. 9). Образование этого газа в большей степени зависит от времени проведения процесса, чем от используемых рабочих температур. Такой же результат был получен в экспериментах, описанных в работе Rivas и др. [18], где проводили оценку образца тяжелой нефти Cerro Negro. Добавление песка в эксперименты привело к увеличению содержания CO<sub>2</sub> в газовых выбросах более чем на 100%. Объемы полученного диоксида углерода представляют собой переменную, которую следует учитывать при очистке газообразных выбросов на поверхности, поскольку она составляет от 15 до 35% от общего объема производства.

**Оксид углерода.** Образование оксида углерода в присутствии образцов породы увеличивается не более чем в два раза по сравнению с результатами, полученными в отсутствие горных пород (рис. 10). Установлено, что зависимости от рабочей темпера-

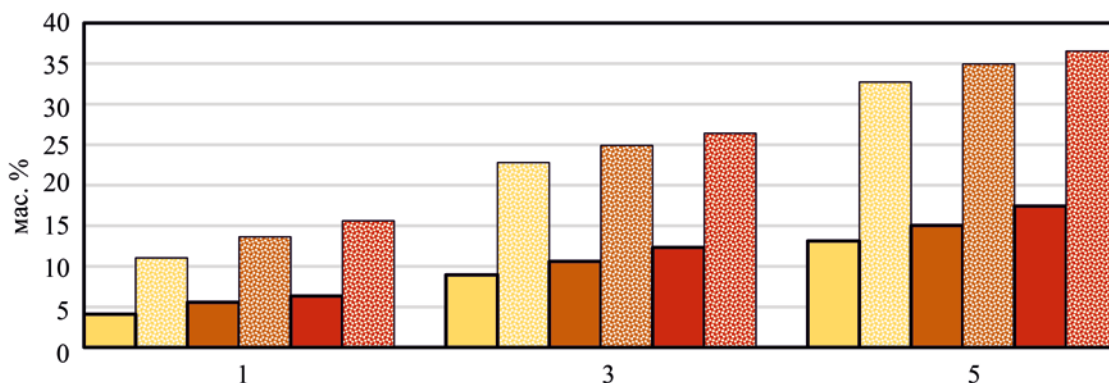


Рис. 9. Изменение образования диоксида углерода при различных схемах испытаний [64].

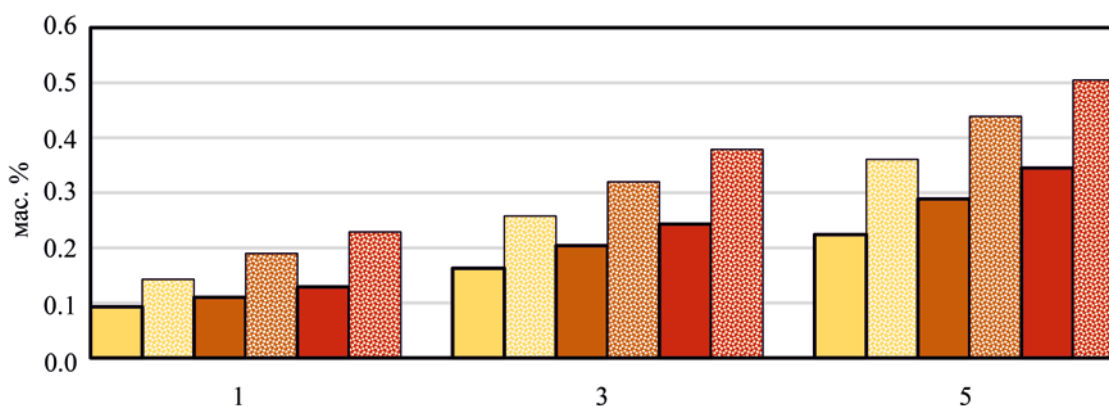


Рис. 10. Изменение образования оксида углерода при различных схемах испытаний [64].

туры или продолжительности эксперимента в процессе испытаний нет, так как повышение содержания оксида углерода происходит ступенчато. Объем этого газа весьма невелик и при максимальной интенсивности образования не превышает 1 мас. %. Эти значения концентрации могут быть результатом реакций конверсии водяного газа, когда оксид углерода взаимодействует с водой с образованием дополнительного количества углекислого газа [10].

**Водород.** Образование водорода в присутствии образцов горных пород изменяется не очень сильно, наибольшее увеличение соответствует 25 мас. % в наилучшем варианте (рис. 11). В этом случае на содержание водорода влияет в основном температура процесса, а не его продолжительность. Его объем пропорционально меньше объема других газов, поэтому в некоторых процессах необходимо

добавлять доноры водорода для стабилизации свободных радикалов, фрагментированных реакциями акватермолиза [75].

**Метан.** Образование метана в присутствии образцов горных пород в большей степени зависит от длительности процесса (рис. 12). Очевидно, что концентрация этого продукта зависит как от времени протекания процесса, так и от рабочей температуры. Метан имеет высокую ценность в промышленности и будет относиться не к отходам, а продуктам с добавленной стоимостью. Полученные значения отражают тенденции, обнаруженные в других исследованиях, где образование легких газов увеличивается в присутствии минералов и с повышением времени протекания процесса и температуры [18].

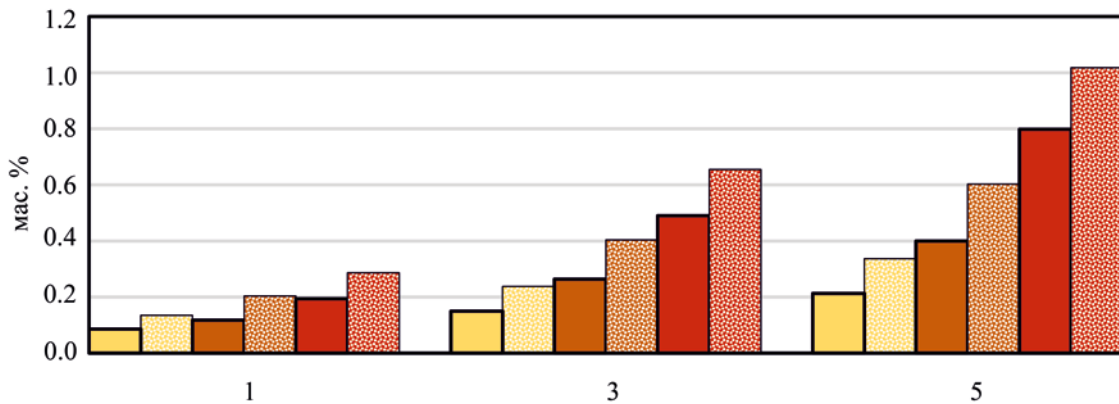


Рис. 11. Изменение образования водорода при различных схемах испытаний [64].

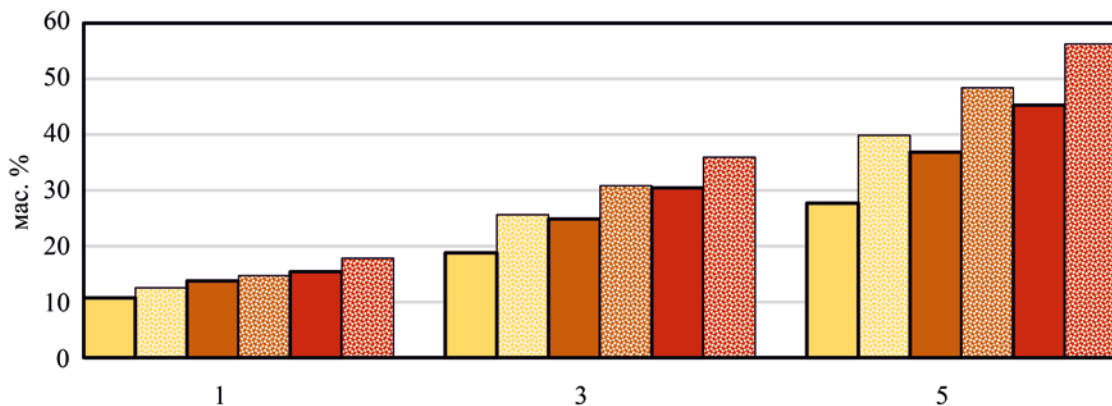


Рис. 12. Изменение образования метана при различных схемах испытаний [64].

*Высокомолекулярные углеводородные газы.* Образование углеводородных газов с высокой молекулярной массой существенно зависит от присутствия образцов породы, в основном при высоких температурах с длительным временем проведения процесса (рис. 13). Считается, что в отсутствие образцов породы образование углеводородных газов в равной степени зависит как от температуры, так и от времени проведения эксперимента (из-за линейной тенденции к снижению их концентрации). Важно подчеркнуть, что это снижение связано с разрывом высокомолекулярных цепей под каталитическим действием минералов, присутствующих в породе, а также связано с повышением температуры в течение длительных периодов времени, что позволяет преобразовать высокомолекулярные цепи в цепи меньшей протяженности.

**Фракции SARA.** Так называются фракции, образующиеся при разделении нефти на четыре компонента: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы, асфальтены [76]. В некоторых из проанализированных исследований выполнялись измерения доли SARA в исходной сырой нефти, а также в нефти, полученной в результате испытаний с закачкой пара, и нефти, полученной в результате добавления образцов горных пород в системы. Исследования влияния горных пород на испытания были проведены в работах Chen и др., Kayukova и др., Zhang и др. [32, 34, 70].

На рис. 14 показана зависимость количества фракции SARA от анализируемых образцов (W/W + M) в присутствии и в отсутствие образцов горных пород при закачке пара. Видно, что в разной степени, но с одинаковой тенденцией содержание

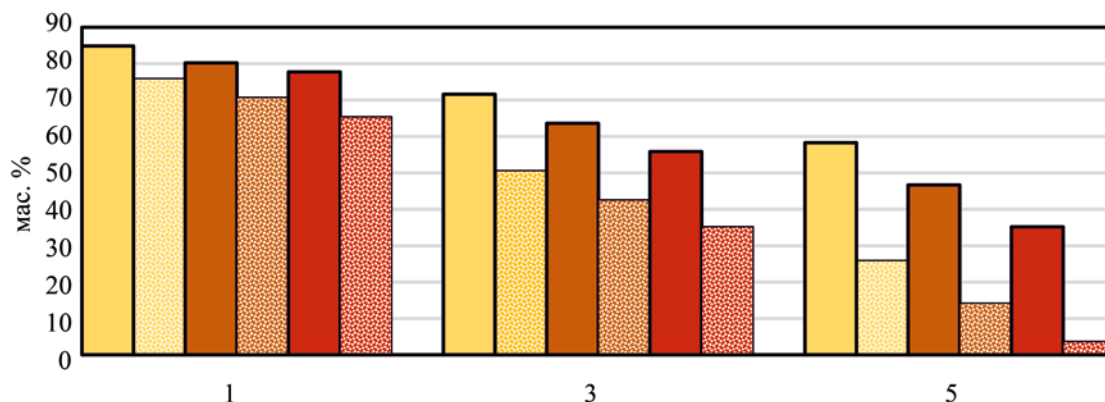


Рис. 13. Изменение образования высокомолекулярных углеводородных газов при различных схемах испытаний [64].

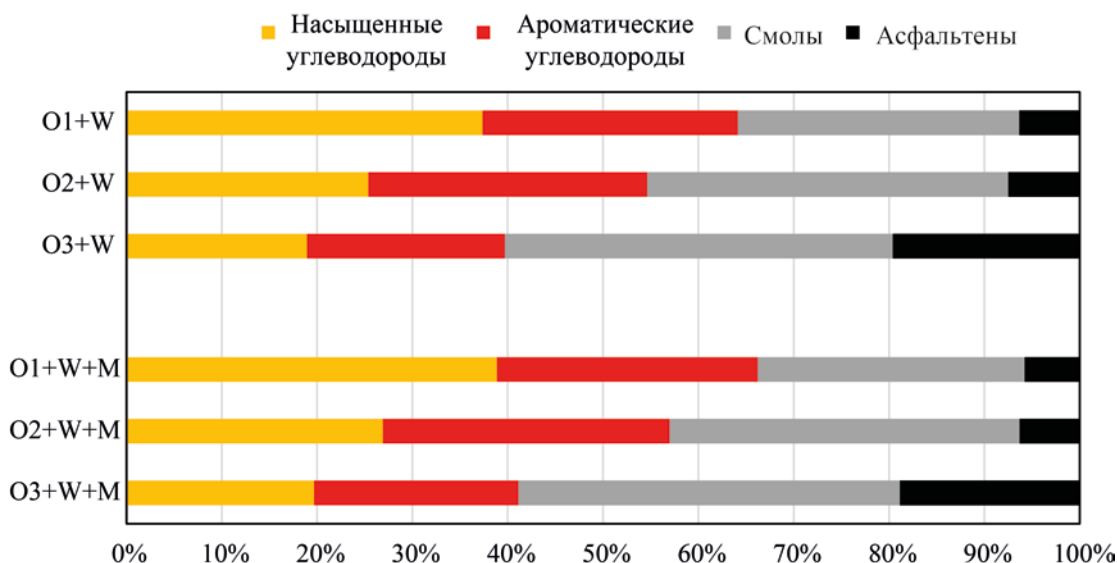


Рис. 14. Фракции SARA образцов нефти, подвергнутые процессам закачки пара в присутствии и в отсутствие образцов породы.

насыщенных и ароматических фракций увеличивается, а смол и асфальтенов – уменьшается. Точно так же наблюдается дополнительное влияние породы на изменение содержания этих фракций (рис. 15).

Из этого анализа следует, что дополнительные изменения, вызванные присутствием породы, в основном происходят во фракциях асфальтенов. Это подтверждается выводами, сделанными авторами работы Montgomery и др. [55], которые заявили, что минеральная матрица влияет на химический состав нефти во время акватермолиза, способствуя

образованию  $H_2S$  из более мелких серосодержащих молекул, образующихся в результате каталитического разложения фракции высокомолекулярных асфальтенов в исходной нефти.

## ОГРАНИЧЕНИЯ

Одним из ограничений, обнаруженных в настоящем обзоре, является то, что большое количество исследований, хотя в них и используются образцы горных пород для экспериментов, не могут быть приняты во внимание для оценки влияния на добы-

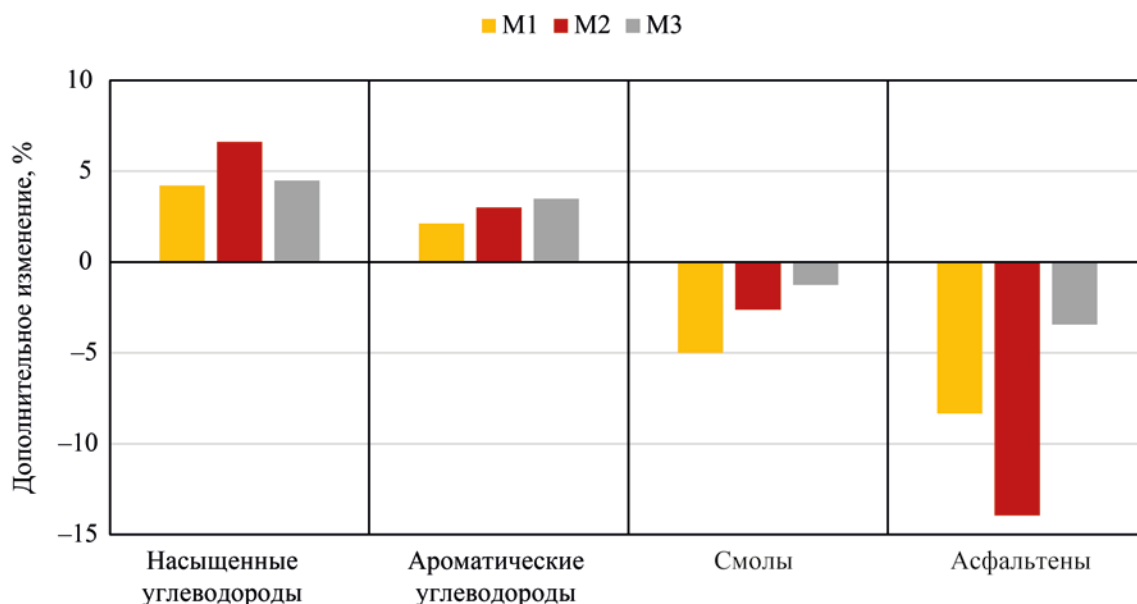


Рис. 15. Дополнительные изменения, вызванные присутствием образцов горных пород.

ваемую нефть в связи с отсутствием испытаний без них, из-за чего невозможно провести сравнительный анализ.

### ВЫВОДЫ

Понимание реакций акватермолиза позволило выделить их как химический механизм, связанный с закачкой пара, где основным показателем является образование кислых газов и низкомолекулярных углеводородов. Следовательно, для адекватного представления о повышении качества сырой нефти необходимо понимать влияние минералов и горных пород на физико-химические свойства получаемой нефти, подвергаемой процессам закачки пара.

В связи с разнообразием типов нефти и их различной реакционной способностью степень влияния минералов и горных пород может широко варьироваться. Однако очевидно, что существует тенденция к дополнительному улучшению свойств нефти благодаря каталитическому эффекту, связанному с их добавлением.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны за поддержку, оказанную университетом Universidad Industrial de Santander и

персоналом проекта «Начальный капитал» № 2681. Кроме того, авторы выражают благодарность Министерству науки, технологий и инноваций Колумбии (MINCIENCIAS) за оказанную поддержку.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

MINCIENCIAS в соответствии с Предложением № 891 от 2020 г. «Специальности и обучение в STEI для восстановления экономики после пандемии».

### УЧАСТИЕ СОСТАВИТЕЛЕЙ

Все авторы внесли свой вклад в разработку концепции и плана исследования. Подготовку материала, сбор данных и анализ выполнил Luis Miguel Salas-Chia, который совместно с Paola Andrea León Naranjo составил первоначальный вариант рукописи. Adan Yovani León Bermúdez выполнил редактирование работы. Все авторы ознакомились с предыдущей версией рукописи, прочитали и утвердили окончательную рукопись.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Luis Miguel Salas-Chia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9041-9291>

Paola Andrea León Naranjo, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8937-9920>

Adan Yovani León Bermúdez, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2479-5226>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo K., Li H., Yu Z. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review // *Fuel*. 2016. V. 185. P. 886–902. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.047>
2. Li Y., Wang Z., Hu Z., Xu B., Li Y., Pu W., Zhao J. A review of in situ upgrading technology for heavy crude oil // *Petroleum*. 2020. V. 7. P. 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2020.09.004> <http://www.keaipublishing.com/en/journals/petroleum>
3. Dong X., Liu H., Chen Z., Wu K., Lu N., Zhang Q. Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oil-sands reservoirs after steam injection // *Appl. Energy*. 2019. V. 239. P. 1190–1211. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.244>
4. Babadagli T., Philosophy of EOR // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2020. V. 188. P. 106930. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.106930>
5. Peñuela-Muñoz J.H. Crudos pesados Crudos pesados: La realidad del sector hidrocarburos de Colombia // *Revista Virtual Pro*, 2017. V. 184. P. 1–3, <https://www.revistavirtualpro.com/editoriales/20170501-ed.pdf>
6. León Naranjo P.A., Bernal Correa D.L., Muñoz Navarro S.F., Ordoñez Rodríguez A. Inyección de vapor en medianos. Recuperación y rentabilidad // *Revista Fuentes: El Reventón Energético*. 2015. V. 12. P. 21–31. <https://doi.org/10.18273/revfue.v13n1-2015002>
7. Naranjo Suárez C., Muñoz Navarro S.F., Zapata Arango J. Factibilidad Experimental De La Inyección De Agua En Las Arenas Mugrosa Del Campo Lisama // *Revista Fuentes: El Reventón Energético*. 2010. V. 8. P. 11. <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/1147>
8. Zhao D.W., Gates I.D. On hot water flooding strategies for thin heavy oil reservoirs // *Fuel*. 2015. V. 153. P. 559–568. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.024>
9. Zhong L.G., Liu Y.J., Fan H.F., Jiang S.J. Liaohe extra-heavy crude oil underground aquathermolytic treatments using catalyst and hydrogen donors under steam injection conditions // *SPE Int. Improved Oil Recovery Conf. in Asia Pacific*, Kuala Lumpur, Malaysia, 2003. P. 6. <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/84863-MS>
10. Hyne J.B., Clark P.D., Clarke R.A., Koo J., Greidanus J.W. Aquathermolysis of heavy oils // *INTEVEP*, 1982. V. 2. P. 87–94. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/5969666>
11. Kapadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D. A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 131. P. 270–289. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.027>
12. Hamedi-Shokrlu Y., Babadagli T. Kinetics of the in-situ upgrading of heavy oil by nickel nanoparticle catalysts and its effect on cyclic-steam-stimulation recovery factor // *SPE Res. Eval. & Eng.* 2014. V. 17. P. 355–364. <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/170250-PA>
13. 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: Fe<sup>3+</sup> and Mo<sup>6+</sup> // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 1502–1510. <https://doi.org/10.1021/ef901339k>
14. Xu Y., Ayala-Orozco C., Wong M.S. Heavy oil viscosity reduction using iron III *para*-toluenesulfonate hexahydrate // *SPE Western Regional Meeting*, Garden Grove, California, USA, 2018, April 22–26, 2018. <https://doi.org/10.2118/190020-MS>
15. Chávez Morales S.M. Experimental and numerical simulation of combined enhanced oil recovery with in situ, University of Calgary, 2016.
16. Nuñez-Méndez K.S., Salas-Chia L.M., Molina D.V., Muñoz Navarro S.F., León Naranjo P.A., León Bermúdez A.Y. Effect of the catalytic aquathermolysis process on the physicochemical properties of a Colombian crude oil // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. № 6. P. 5231–5240. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04142>
17. *Cochrane Handbook for Systematic Reviews of Interventions*. Eds. Higgins J.P.T., Thomas J., Chandler J., Cumpston M., Li T., Page M.J., Welch V.A. 2nd Edition. Chichester (UK): John Wiley & Sons, 2019.
18. Rivas O.R., Campos R.E., Borges L.G. Experimental evaluation of transition metals salt solutions as additives in steam recovery processes // *SPE Annual Technical Conf. and Exhibition*, Houston, 1988, October 2–5, p. 9. <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/18076-MS>
19. Brons G., Siskin M. Bitumen chemical changes during aquathermolytic treatments of Cold Lake tar sands // *Fuel*. 1994. V. 73. P. 183–191. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90112-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90112-0)
20. Belgrave J.D.M., Moore R.G., Ursenbach M.G. Gas evolution from the aquathermolysis of heavy oils // *Can. J. Chem. Eng.* 1994. V. 72. P. 511–516. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450720317>
21. Karacan C.Ö., Okandan E. Change of physical and thermal decomposition properties of in situ heavy oil with steam temperature // *Pet. Sci. Technol.* 1997. V. 15. P. 429–443. <https://doi.org/10.1080/10916469708949668>
22. Xu H.H., Okazawa N., Moore R.G., Mehta S.A., Lareshen C.J., Ursenbach M.G., Mallory D. In situ upgrading of heavy oil // *Petroleum Society's Canadian Int. Petroleum Conf.*, Calgary, 2000. P. 1–12. <https://doi.org/10.2118/2000-030>

23. Xu H.H., Okazawa N., Moore R.G., Mehta S.A., Laureshen C.J., Ursenbach M.G., Mallory D. In situ upgrading of heavy oil // J. Can. Pet. Technol. 2001. V. 40. P. 45–53. <https://doi.org/10.2118/01-08-04>
24. Ovalles C., Vallejos C., Vásquez T., Martinis J., Perez-Perez A., Cotte E., Castellanos L., Rodriguez H. Extra-heavy crude oil downhole upgrading process using hydrogen donors under steam injection conditions // Int. Thermal Operations and Heavy Oil Symp., Porlamar, Venezuela, 2001. P. 1–6. <https://doi.org/10.2118/69692-MS>
25. Fan H.-F., Liu Y.-J., Zhong L.-G. Studies on the synergistic effects of mineral and steam on the composition changes of heavy oils // Energy Fuels. 2001. V. 15. P. 1475–1479. <https://doi.org/10.1021/ef0100911>
26. Fan H. The effects of reservoir minerals on the composition changes of heavy oil during steam stimulation // J. Can. Pet. Technol. 2003. V. 42. P. 11–14. <https://doi.org/10.2118/03-03-TN1>
27. Fan H., Zhang Y., Lin Y. The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils // Fuel. 2004. V. 83. P. 2035–2039. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.04.010>
28. Lamoureux-Var V., Lorant F. H<sub>2</sub>S artificial formation as a result of steam injection for EOR: a compositional kinetic approach // SPE/PS-CIM/CHOA Int. Thermal Operations and Heavy Oil Symp., Calgary, Canada, 2005. P. 1–4. <https://doi.org/10.2118/97810-MS>
29. Ovalles C., Rodriguez H. Extra heavy crude oil downhole upgrading using hydrogen donors under cyclic steam injection conditions: Physical and numerical simulation studies // J. Can. Pet. Technol. 2008. V. 47. P. 43–51. <https://doi.org/10.2118/08-01-43>
30. Mohammad A.A., Mamora D.D. In situ upgrading of heavy oil under steam injection with tetralin and catalyst // SPE/PS/CHOA Int. Thermal Operations and Heavy Oil Symp., Calgary, Canada, 2008. P. 1–11. <https://doi.org/10.2118/117604-MS>
31. Mohammad A.A. Experimental investigation of in situ upgrading of heavy oil by using a hydrogen donor and catalyst during steam injection, Texas A&M University, 2008.
32. Zhang X., Liu Y., Fan Y., Che H. Effects of reservoir minerals and chemical agents on aquathermolysis of heavy oil during steam injection // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. 2010. V. 12. P. 25–31. <http://www.chinarefining.com/EN/abstract/abstract31.shtml>
33. Hashemi R., Pereira P. Experimental study of simultaneous athabasca bitumen recovery and upgrading using ultradispersed catalysts injection // SPE Canada Unconventional Resources Conf., Calgary, Canada, 2011. P. 1–13. <https://doi.org/10.2118/149257-MS>
34. Chen Q.Y., Liu Y.J., Zhao J. Intensified viscosity reduction of heavy oil by using reservoir minerals and chemical agents in aquathermolysis // Adv. Mat. Res. 2011. V. 236–238. P. 839–843. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.236-238.839>
35. Xu H., Pu C. Experimental study of heavy oil underground aquathermolysis using catalyst and ultrasonic // J. Fuel Chem. Technol. 2011. V. 39. P. 606–610. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60037-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60037-6)
36. Hashemi R. In situ upgrading and recovery enhancement of athabasca bitumen by ultra-dispersed nanocatalysts, University of Calgary, 2013.
37. Dong L., Cai Y.C., Liu Y.J., Xu K.M., Chen D.X., Kong X.W., Zhao F. Laboratory experimental research on promoting aquathermolysis of heavy oil with the NaNO<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>Cl exothermic system // Adv. Mat. Res. 2013. V. 772. P. 297–302. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.772.297>
38. Montgomery W., Court R.W., Rees A.C., Sephton M.A. High temperature reactions of water with heavy oil and bitumen: Insights into aquathermolysis chemistry during steam-assisted recovery // Fuel. 2013. V. 113. P. 426–434. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.098>
39. Montgomery W., Sephton M.A., Court R.W., Watson J.S., Zeng H., Rees A. Quantitative laboratory assessment of aquathermolysis chemistry during steam-assisted recovery of heavy oils and bitumen, with a focus on sulfur // SPE Heavy Oil Conf., Calgary, Canada, 2013. P. 1–12. <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/165404-MS>
40. Qin W., Xiao Z. The researches on upgrading of heavy crude oil by catalytic aquathermolysis treatment using a new oil-soluble catalyst // Adv. Mat. Res. 2013. V. 608–609. P. 1428–1432. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.608-609.1428>
41. Hamedi Shokrlu Y., Babadagli T. In-situ upgrading of heavy oil/bitumen during steam injection by use of metal nanoparticles: A study on in-situ catalysis and catalyst transportation // SPE Res. Eval. & Eng. 2013. V. 16. P. 333–344. <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/146661-PA>
42. Osgouei Y.T. An experimental study on steam distillation of heavy oils during thermal recovery. Thesis submitted to the Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technology Middle East Technical University, 2013.
43. Montgomery W., Sephton M.A., Watson J.S., Zeng H. The effects of minerals on heavy-oil and bitumen chemistry when recovered by steam-assisted methods // SPE Heavy Oil Conf., Calgary, Canada, 2014. P. 1–7. <https://doi.org/10.2118/170035-MS>
44. Hamedi Shokrlu Y., Babadagli T. Viscosity reduction of heavy oil/bitumen using micro-and nano-metal particles during aqueous and non-aqueous thermal applications //

- J. Pet. Sci. Eng. 2014. V. 119. P. 210–220. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.05.012>
45. *Petrukhina N.N., Kayukova G.P., Romanov G.V., Tumanyan B.P., 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 // *Chem. Tech. Fuels Oil+*. 2014. V. 50. P. 315–326. <https://doi.org/10.1007/s10553-014-0528-y>
46. *Afzal S., Nikookar M., Ehsani M.R., Roayaei E.* An experimental investigation of the catalytic effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle on steam injection process of an Iranian reservoir // *Iranian J. Oil & Gas Sci. Technol.* 2014. V. 3. P. 27–36. <https://doi.org/10.22050/IJOGST.2014.6033>
47. *Farooqui J., Babadagli T., Li H.A.* Improvement of the recovery factor using nano-metal particles at the late stages of cyclic steam stimulation // *SPE Canada Heavy Oil Technical Conf.*, Calgary, Canada, 2015. P. 1–17. <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/174478-MS>
48. *Butron J., Bryan J., Yu X., Kantzas A.* Production of gases during thermal displacement tests // *SPE Heavy Oil Conf.*, Calgary, Canada, 2015. P. 1–20. <https://doi.org/10.2118/174464-MS>
49. *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 // *SPE EOR Conf. at Oil and Gas West Asia*, Muscat, Oman 2016. P. 1–17. <https://doi.org/10.2118/179766-MS>
50. *Lin R., Song D., Wang X., Yang D.* Experimental determination of in situ hydrogen sulfide production during thermal recovery processes // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 5323–5329. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02646>
51. *Chavez-Morales S., Pereira-Almao P.* Experimental and numerical simulation of combined enhanced oil recovery with in situ upgrading in a naturally fractured reservoir // *SPE Latin America and Caribbean Heavy and Extra Heavy Oil Conf.*, Lima, Peru, 2016. <https://doi.org/10.2118/181207-MS>
52. *Franco C., Cardona L., Lopera S., Mejia J., Cortés F.* Heavy oil upgrading and enhanced recovery in a continuous steam injection process assisted by nanoparticulated catalysts // *SPE Improved Oil Recovery Conf.*, Tulsa, Oklahoma, USA, 2016. <https://doi.org/10.2118/179699-MS>
53. *Cardona Rojas L.* Efecto de nanopartículas en procesos con inyección de vapor a diferentes calidades, Universidad Nacional de Colombia, 2017.
54. *Kayukova G.P., Foss L.E., Feoktistov D.A., Vakhin A.V., Petrukhina N.N., Romanov G.V.* Transformations of hydrocarbons of Ashal'hinskoe heavy oil under catalytic aquathermolysis conditions // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. P. 657–665. <https://doi.org/10.1134/S0965544117050061>
55. *Montgomery W., Watson J.S., Lewis J.M.T., Zeng H., Sephton M.A.* Role of minerals in hydrogen sulfide generation during steam-assisted recovery of heavy oil // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 4651–4654. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03566>
56. *Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Feoktistov D.A., Vakhin A.V., Arbuzov A.E.* Conversion of heavy oil with different chemical compositions under catalytic aquathermolysis with an amphiphilic Fe–Co–Cu catalyst and kaolin // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 6488–6497. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00347>
57. *Foss L., Petrukhina N., Kayukova G., Amerkhanov M., Romanov G., Ganeeva Y.* Changes in hydrocarbon content of heavy oil during hydrothermal process with nickel, cobalt, and iron carboxylates // *J. Pet. Sci. Eng.* 2018. V. 169. P. 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.061>
58. *Tavakkoli Osgouei Y., Parlaktuna M.* Effects of minerals on steam distillation during thermal heavy-oil recovery: An experimental investigation // *Energy Sources, Part A*. 2018. V. 40. P. 662–672. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1454547>
59. *Yi S., Babadagli T., Li H.A.* Use of nickel nanoparticles for promoting aquathermolysis reaction during cyclic steam stimulation // *Int. Petroleum Technology Conf.*, 2016, Bangkok, Thailand. <http://www.onepetro.org/doi/10.2523/IPTC-18876-MS>; *SPE J.*, 2018. V. 23. P. 145–156. <https://doi.org/10.2118/186102-pa>
60. *Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Slavkina O.V., Bugaev K.A., Laikov A.V., Vakhin A.V.* The aquathermolysis of heavy oil from Riphean-Vendian complex with iron-based catalyst: FT-IR spectroscopy data // *Pet. Sci. Technol.* 2019. V. 37. P. 1410–1416. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1587464>
61. *Elahi S.M., Khoshooei M.A., Scott C.E., Ortega L.C., Chen Z., Pereira-Almao P.* Enhanced recovery of heavy oil by a nano-catalytic in-situ upgrading process. Society of Petroleum Engineers – SPE Europec Featured at 81st EAGE Conf. and Exhibition, 2019, London, England, UK. P. 1–11. <https://doi.org/10.2118/195474-MS>
62. *Castro Y., Sánchez D., Vilorio A.* Effect of mineral compounds of sands on acid gases generation at steam injection conditions // *Revista Ingeniería UC*. 2019. V. 26. P. 23–30. <http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/v26n1/art03.pdf>
63. *Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Sharifullin A.V., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Nurgaliev D.K.* Catalytic aquathermolysis of Boca de Jaruco heavy oil with nickel-based oil-sol-



- uble catalyst // *Processes*. 2020. V. 8. № 5. P. 532. <https://doi.org/10.3390/pr8050532>
64. Zhang J., Han F., Yang Z., Zhang L., Wang X., Zhang X., Jiang Y., Chen K., Pan H., Lin R. Significance of aquathermolysis reaction on heavy oil recovery during the steam-assisted gravity drainage process // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. P. 5426–5435. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04004>
65. Sitnov S., Mukhamatdinov I., Aliev F., Khelkhal M.A., Slavkina O., Bugaev K. Heavy oil aquathermolysis in the presence of rock-forming minerals and iron oxide (II, III) nanoparticles // *Pet. Sci. Technol.* 2020. V. 38. P. 574–579. <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1773498>
66. Nasyrova Z., Aliev A., Affane B., Popkov A., Proshchekalnikov D., Bashkirtseva N. Conversion of heavy crude oil with carbonate rock in the medium of water superheated steam // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2020. V. 516. P. 012031. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/516/1/012031>
67. Ivanova I., Kutlizamaev R., Safin B., Grishko A., Sitnov S., Slavkina O., Shchekoldin K. Influence of metal oxides and their precursors on the composition of final products of aquathermolysis crude oil // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2020. V. 516. P. 01237. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/516/1/012037>
68. Petrov S., Lahova A., Sitnov S., Slavkina O., Shchekoldin K. Hydrothermal influence of heavy oil in the presence of minerals of carbonate rock // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2020. V. 516. P. 012035. <https://doi.org/article/10.1088/1755-1315/516/1/012035>
69. Petrov S.M., Safiulina A.G., Bashkirtseva N.Y., Lakhova A.I., Islamova G.G. Influence of metal oxides and their precursors on the composition of final products of aquathermolysis of raw ashalchin oil // *Processes*. 2021. V. 9. № 2. 19 pp. <https://doi.org/10.3390/pr9020256>
70. 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. P. 1297–1307. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03546>
71. Qu X., Li Y., Li S., Wang J., Xu H., Li Z. Thermal cracking, aquathermolysis, and their upgrading effects of Mackay River oil sand // *J. Pet. Sci. Eng.* 2021. V. 201. P. 108473. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108473>
72. Ahmadi Khoshooei M., Elahi S.M., Carbognani L., Scott C.E., Pereira-Almao P. Activity assessment of NiMo bimetallic nanocatalyst in presence and absence of steam in *in situ* upgrading technology (ISUT) // *Fuel*. 2021. V. 288. P. 119664. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119664>
73. Suhag A., Ranjith R., Balaji K., Peksaglam Z., Malik V., Zhang M., Biopharm F., Putra D., Energy R., Wijaya Z., Dhannoon D., Temizel C., Aminzadeh F. Optimization of steamflooding heavy oil reservoirs // *SPE Western Regional Meeting, 2017, Bakersfield, California*. P. 1–35. <https://doi.org/10.2118/185653-MS>
74. Zhao P., Li C., Wang C., Yang M. The mechanism of H<sub>2</sub>S generation in the recovery of heavy oil by steam drive // *Pet. Sci. Technol.* 2016. V. 34. P. 1452–1461. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1204314>
75. Ren R., Liu H., Chen Y., Li J., Chen Y. Improving the aquathermolysis efficiency of aromatics in extra-heavy oil by introducing hydrogen-donating ligands to catalysts // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 7793–7799. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01256>
76. Fingas M. Introduction to Oil Chemistry and Properties, In: *Oil Spill Science and Technology*. Ed. Fingas M., 2010, Chapter 3. P. 51–59.