

Влияние температуры на трансформацию смешанных оксидов железа (II, III) в гидротермально-каталитических процессах

DOI: 10.24411/2076-6785-2019-10037

Р.Д. Зариповамагистрант кафедры физической химии¹
rumiya_14@mail.ru**А.Р. Хайдарова**магистрант кафедры разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов²
aliyakhaidarova1997@mail.ru**И.И. Мухаматдинов**к.т.н., старший научный сотрудник НИЛ «Внутрипластовое горение»²
mc-gross@mail.ru**С.А. Ситнов**к.х.н., старший научный сотрудник НИЛ «Внутрипластовое горение»²
sers11@mail.ru**А.В. Вахин**к.т.н., старший научный сотрудник НИЛ «Внутрипластовое горение»²
vahin-a_v@mail.ru¹Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Россия²Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Россия

В статье представлены результаты исследования влияния магнетита на преобразование сверхвязкой нефти Ашальчинского месторождения. Действие катализатора для внутрипластового облагораживания при добыче высоковязких нефтей направлено на снижение содержания асфальто-смолистых соединений и их молекулярной массы, а также на значительное повышение содержания насыщенных и ароматических углеводородов. Определение вязкостно-температурных характеристик показало значительное снижение вязкости полученных продуктов каталитического акватермолиза.

Материалы и методы

Сверхвязкая нефть Ашальчинского месторождения Республики Татарстан, смешанные оксиды железа (II, III), SARA-анализ, вискозиметрия, сканирующая электронная микроскопия.

Ключевые слова

высоковязкая нефть, каталитический акватермолиз, магнетит, реология, оксиды и сульфиды железа, размер частиц

В настоящее время особое внимание уделяется разработке неконвенциональных запасов углеводородов, для промышленной разработки которых необходимы новые технологии. К таким запасам относятся: сланцевая нефть и газ, высоковязкие нефти и природные битумы. Стабильная добыча углеводородов в ближайшее время в значительной мере будет обеспечиваться за счет таких ресурсов [1, 2].

Добыче указанного сырья сопутствует ряд проблем, связанных с высоким содержанием высокомолекулярных углеводородных и гетеросодержащих соединений в ней, отсутствием легких фракций, что обеспечивает ее малую подвижность в пластовых условиях.

В настоящее время проводятся исследования, направленные на совершенствование технологий добычи, в числе которых паротепловые методы [3–8]. Многими учеными ведутся работы по синтезу катализаторов для внутрипластового использования и исследованию их эффективности в аспекте интенсификации добычи тяжелой нефти совместно с закачкой пара. Лучший эффект достигается при введении наноразмерного катализатора или нефтерастворимых прекурсоров, которые способны разлагаться *in situ* и образовывать активную форму катализатора. Активная форма представляет собой, в основном, оксиды или сульфиды соответствующего металла [9–15].

В отличие от традиционных катализаторов наноразмерные катализаторы не дают диффузных ограничений и их активная форма стабильны. В нашей работе мы использовали катализатор из оксида железа Fe_3O_4 (магнетит, $Fe_2O_3 \cdot FeO$) ультрадисперсного размера.

Объектом исследования выступила тяжелая нефть Ашальчинского месторождения Республики Татарстан. Цель исследования состояла в анализе эффективности

ультрадисперсного катализатора – смеси оксида железа (II, III) в аспекте снижения вязкости и изменения компонентного состава тяжелой нефти, а также в изучении фазовых изменений магнетита при различных условиях гидротермально-каталитических процессов.

Для достижения данной цели потребовалось решить следующие задачи:

- 1) синтез катализатора — смешанных оксидов железа (II, III) Fe_3O_4 ($Fe_2O_3 \cdot FeO$);
- 2) проведение автоклавных экспериментов для моделирования процесса паротепловой обработки совместно с катализатором;
- 3) определение температурной зависимости вязкости продуктов каталитического и некаталитического акватермолиза;
- 4) определение группового химического состава полученных продуктов некаталитического и каталитического акватермолиза;
- 5) исследование размеров частиц исходного катализатора, а также извлеченного после автоклава методом сканирующей электронной микроскопии;

Синтез катализатора осуществляли согласно работам [16, 17]. С целью оценки функционирования катализатора в процессе паротепловой обработки залежи в течение продолжительного времени проведен кинетический эксперимент и проанализированы продукты термодинамического воздействия в зависимости от продолжительности лабораторного моделирования.

Для лабораторного моделирования процесса акватермолиза использовали реактор высокого давления (Parr Instruments, США) с перемешиванием (объем 300 мл). В автоклав загружали смесь нефти и воды. Водонефтяная эмульсия в условиях некаталитического и каталитического процесса подвергалась температурному воздействию при 300 °С, а диспергированный катализатор вводили в сухом твердом виде вместе с донором водорода. В качестве донора водорода выступила смесь

Характеристики	Нефть Ашальчинского месторождения
Плотность при 20 °С, кг/м ³	959,7
Динамическая вязкость, мПа•с - при 20 °С	2676
Элементный состав, % масс.	
- углерод	83,88
- водород	11,35
- кислород	1,20
- сера	3,2
- азот	0,37
- H/C	1,62
Компонентный состав, % масс	
- насыщенные углеводороды	26,33
- ароматические углеводороды	39,55
- смолы	27,37
- асфальтены	6,75

Таб. 1 — Физико-химические свойства исходной нефти
Tab. 1 — Physical and chemical properties of initial crude oil

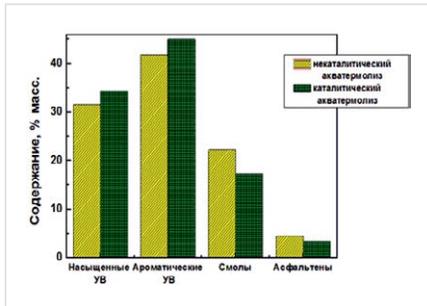


Рис. 1 — Компонентный состав продуктов некаталитического и каталитического аквагермолиза при 6-ти часовом воздействии

Fig. 1 — The composition of catalytic and non-catalytic products of aquathermolysis after 6 hours treatment

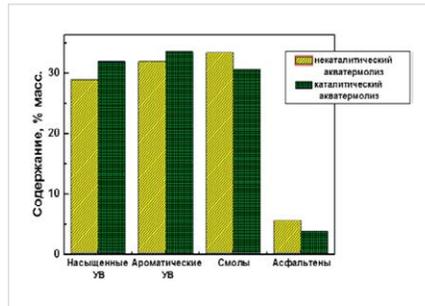


Рис. 2 — Компонентный состав продуктов некаталитического и каталитического аквагермолиза при 12-ти часовом воздействии

Fig. 2 — The composition of catalytic and non-catalytic products of aquathermolysis after 12 hours treatment

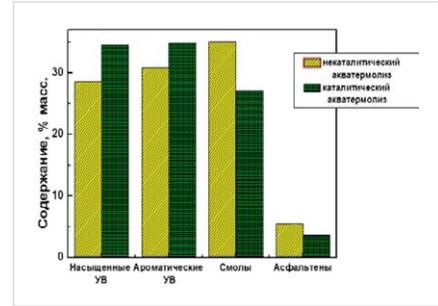


Рис. 3 — Компонентный состав продуктов некаталитического и каталитического аквагермолиза при 24-х часовом воздействии

Fig. 3 — The composition of catalytic and non-catalytic products of aquathermolysis after 24 hours treatment

жидких алифатических и ароматических углеводородов. Количество катализатора зафиксировано на уровне 0,3% масс., донора водорода — 1.0 % масс. на навеску нефти. Продолжительность воздействия осуществляли в течение 6, 12 и 24 часов.

После завершения процесса аквагермолиза нефть на протяжении 16 часов отстаивали от воды, затем помещали в лабораторную центрифугу (Eppendorf 5804R) Центрифугировали при 5000 об/мин в течение 2 часов.

На данный момент практически во всем мире исследование химического состава нефтей включает множество различных по своему составу и строению химических соединений, в основном, проводят с применением надежных методов разделения их на группы, в частности SARA-анализом.

Результаты компонентного состава продуктов некаталитического и каталитического аквагермолиза при продолжительности воздействия: а) 6 часов, б) 12 часов, в) 24 часа представлены на рис. 1–3.

Кинетический эксперимент при 300 °С показывает, что количественный состав смол и асфальтенов уменьшается, а насыщенных и ароматических углеводородов увеличивается. При продолжительности термокаталитического воздействия равное 6 часам количество асфальтенов уменьшается на 32% с новообразованием легких фракций (на

15% по сравнению с контрольным опытом). Увеличение продолжительности эксперимента еще на 6 часов также свидетельствует об уменьшении массового содержания смол и асфальтенов на 47% и увеличении количества насыщенных УВ (на 9%) и ароматических УВ (на 8%). При 24-часовой продолжительности эксперимента наблюдается значительное увеличение насыщенных (на 20,5%) и ароматических (на 13%) углеводородов, и уменьшение смолисто-асфальтеновых веществ (на 56%). Изменения вязкостно-температурных характеристик продуктов некаталитического и каталитического аквагермолиза нефти Ашальчинского месторождения представлены на рис. 4–6.

Вязкость нефти после гидротермально-каталитических воздействия при продолжительности воздействия равное 6, 12 и 24 часам значительно уменьшается при 10 °С, а именно на 38%, 42% и 30% соответственно.

Ашальчинская нефть представляет собой типично нефтяную жидкость. По реологическим характеристикам нефть Ашальчинского месторождения является вязко-упругой жидкостью. Жидкости, которые обладают как свойствами жидкости, так и твердого тела, в которых вязкость и упругость являются двумя сторонами способности материала реагировать на приложенное напряжение сдвига, называются вязкоупругими [18].

Упругие свойства не зависят от изменений температуры. Уменьшить вязкоупругие свойства нефти только под воздействием температуры недостаточно. Поэтому на пласт воздействуют физико-химическими методами, например, закачивают пар вместе с катализаторами.

Результаты измерения свидетельствуют о положительном влиянии катализатора на реологические свойства нефти после гидротермально-каталитического воздействия. Поэтому, учитывая изменения в групповом химическом составе, а именно уменьшение содержания смол под влиянием катализатора при 24-часовой продолжительности эксперимента, магнетит способствует разрушению ассоциированных комплексов молекул смол, тем самым влияя на уменьшение вязкости нефти. Такое сильное изменение вязкости, вероятно, связано с изменением компонентного состава тяжелой нефти, а именно уменьшением количества смол и повышением легких фракций, а также ослаблением взаимодействия между молекулами агрегативных комбинаций из-за появления в системе донора водорода, который повышает растворяющую способность дисперсионной среды и диспергирующего асфальтеновые агрегаты.

Снимок исходного катализатора, полученный со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) представлен на рис. 7.

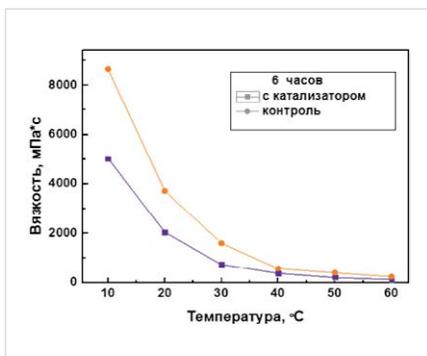


Рис. 4 — Изменение вязкостно-температурных характеристик нефти после некаталитического и каталитического аквагермолиза при 6-ти часовом воздействии

Fig. 4 — The change in temperature dependent viscosity characteristic of non-catalytic and catalytic aquathermolysis products after 6 hours treatment

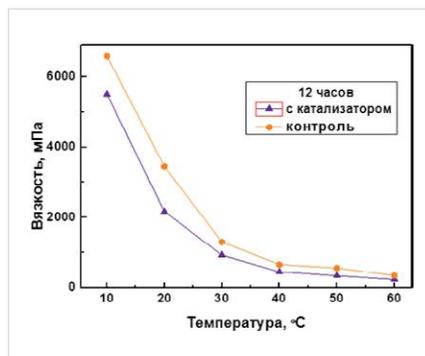


Рис. 5 — Изменение вязкостно-температурных характеристик нефти после некаталитического и каталитического аквагермолиза при 12-ти часовом воздействии

Fig. 5 — The change in temperature dependent viscosity characteristic of non-catalytic and catalytic aquathermolysis products after 12 hours treatment

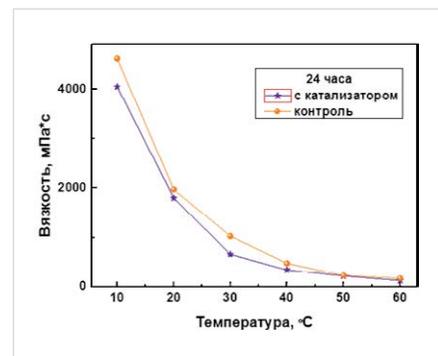


Рис. 6 — Изменение вязкостно-температурных характеристик нефти после некаталитического и каталитического аквагермолиза при 24-х часовом воздействии

Fig. 6 — The change in temperature dependent viscosity characteristic of non-catalytic and catalytic aquathermolysis products after 24 hours treatment

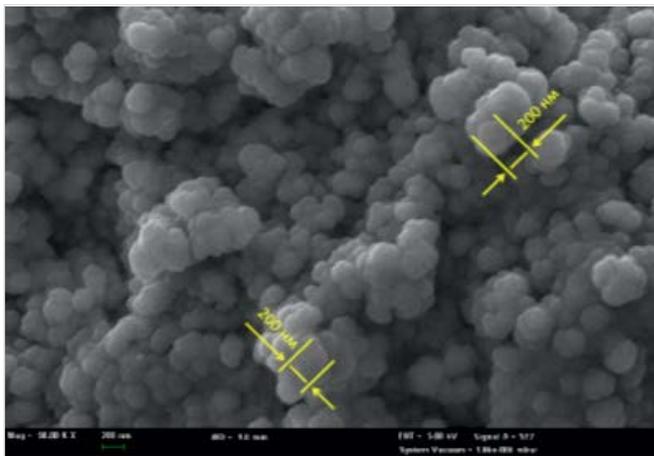


Рис. 7 — Снимок СЭМ исходных частиц катализатора
Fig. 7 — SEM image of initial catalyst particles

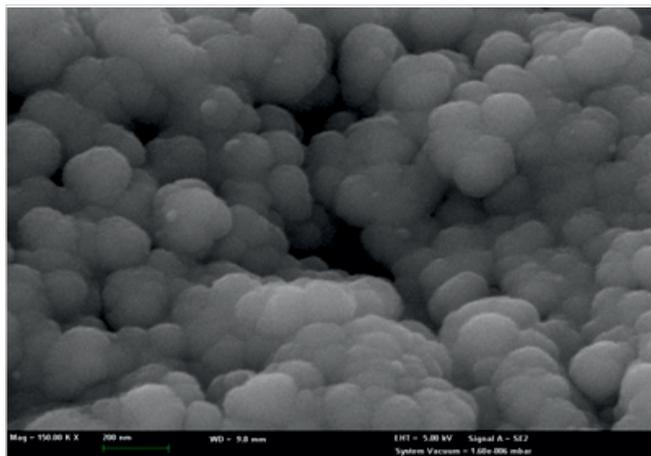


Рис. 8 — Снимок СЭМ ультрадисперсных частиц катализатора после 6-ти часового термокаталитического воздействия
Fig. 8 — SEM image of ultra-dispersed catalyst particles after 6 hours thermo-catalytic treatment

Согласно СЭМ катализатор представляет собой ультрадисперсные частицы размером ≈ 200 нм.

На рис. 8 представлен снимок магнетита после 6-ти часового воздействия при температуре 300 °С.

Результаты СЭМ свидетельствуют об идентичности размеров частиц, как исходного, так и катализатора после акватермолиза.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых -кандидатов наук 075-02-2018-110

Итоги

Таким образом, в работе проведено физическое моделирование паротепловой обработки высоковязкой нефти без и с добавлением в систему катализатора, представляющего собой смешанные оксиды железа (II, III) — Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) ультрадисперсного размера.

В заключении отметим, что действие катализатора для внутривязкого облагораживания при добыче высоковязких нефтей направлено на:

- улучшение группового химического состава высоковязких нефтей, а именно на уменьшение содержания смолисто-асфальтеновых веществ и их молекулярной массы, а также на значительное повышение содержания насыщенных и ароматических углеводородов;
- понижение вязкости полученных продуктов каталитического акватермолиза.

Выводы

Применение катализатора, представляющего собой смешанные оксиды железа в сочетании с донором водорода обеспечивает повышение энергоэффективности паротепловых методов добычи такого вида неконвенциональных ресурсов, как высоковязкие нефти и природные битумы.

Литература

- Киямова А.М., Каюкова Г.П., Романов Г.В. Состав высокомолекулярных компонентов нефти битумсодержащих пород и продуктов их гидротермальных превращений // Нефтехимия. 2011. №4. С. 243–253.
- Меленевский В.Н., Конторович А.Э., Каширцев В.А. Ким Н.С. Биомаркеры в продуктах пиролиза асфальтенов древних нефтей восточной Сибири - индикаторы условий формирования нефтематеринских отложений // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 4. С. 292-299.
- Каюкова Г.П., Киямова, А.М., Романов Г.В. Гидротермальные превращения асфальтенов // Нефтехимия. 2012. Т. 52. №1. С. 7–16.
- Рокосова Н.Н., Рокосов Ю.В., Усков С.И. Моделирование превращений органического вещества в гидротермальную нефть (обзор) // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 4. С. 243–257.
- Ramey H.J.A. Current Look at Thermal Recovery // Fuel, 2000, issue 31, pp. 2739–2746.
- Siskin M., Brons G. Aqueous Organic Chemistry. 2. Cross-Linked Cyclohexyl Phenyl Compounds // Energy&Fuels, 1990, v. 4, issue 5, pp. 482–488.
- Siskin M., Brons G., Vaughn S.N. Aqueous Organic Chemistry. 3. Aquathermolysis: Reactivity of Ethers and Esters // Energy&Fuels, 1990, v. 4, pp. 488–492.
- Каюкова Г.П., Абдрафикова И.М., Сахибгареев И.Р., Косачев И.П., Романов Г.В. Влияние каталитического эффекта минералов на гидротермальные преобразования тяжелой нефти // Технологии нефти и газа. 2012. №5. С. 43–48.
- Каюкова Г.П., Нигмедзянова Л.З., Романов А.Г. Превращение тяжелой нефти и органического вещества карбонатных коллекторов под влиянием гидротермальных процессов // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 5. С. 252261 .
- Wen S., Zhao Y., Liu Y. A Study on Catalytic Aquathermolysis of Heavy Crude Oil During Steam Stimulation // SPE International Symposium on Oil Field Chemistry, 2007, SPE 106180.
- Yui S.M., Sanford E.C. Mild hydrocracking of bitumen-derived coker and hydrocracker heavy gas oils: kinetics, product yields, and product properties // Ind. Eng. Chem. Res. 1989, v. 28, pp. 12781284 .
- Vakhin A.V., Aliev F.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Varfolomeev M.A., Nurgaliev D.K. Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part I—changes in composition of saturated hydrocarbons // Petroleum Science and Technology, 2018, v. 36, issue 21, pp. 1829–1836.
- Алиев Ф.А., Салих И.Ш.С., Мухаматдинов И.И., Вахин А.В. Влияние катализаторов акватермолиза на внутривязкое преобразование тяжелой высоковязкой нефти месторождения Бока де Харуко // Вестник Казанского технологического университета. 2018. Т. 21. №10. С. 46–49.
- Sitnov S.A., Vakhin A.V., Mukhamatdinov I.I., Onishchenko Yu.V, Feoktistov D.A. Effects of calcite and dolomite on conversion of heavy oil under subcritical condition // Petroleum Science and Technology, 2019, v. 37, issue 6, pp. 687–693.
- 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 // Petroleum Science and Technology, 2019, v. 37, issue 12, pp. 1410–1416.
- Mukhamatdinov, I.I., Vakhin, A.V., Sitnov, S.A., Khaidarova, A.R., Zaripova, R.D., Garifullina, E.I., Katnov, V.E., Stepin, S.N. Intraformation Transformation of Heavy Oil by Mixed Fe(II, III) Oxides // Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2018, v. 54, issue 5, pp. 574–580.
- Патент № 2655391. Способ получения наноразмерного катализатора на основе смешанного оксида железа для интенсификации добычи тяжелого углеводородного сырья и катализатор, полученный этим способом. Приоритет от 12.03.2018. МПК-2017.01
- Рогачев М.К., Кондрашева Н.К. Реология нефти и нефтепродуктов: учеб. пособие для вузов. Уфа: Изд-во УГНУТА, 2000. 89 с.

The temperature influence on transformation of mixed iron (II, III) oxides in hydrothermal-catalytic processes

Authors

Rumiya D. Zaripova — master student of the department of physical chemistry¹; rumiya_14@mail.ru

Aliya R. Khaidarova — master student of the department for development and operation of hard hydrocarbon fields²; aliyakhaidarova1997@mail.ru

Irek I. Mukhamatdinov — Ph.D., senior researcher of «In-situ combustion» laboratory²; mc-gross@mail.ru

Sergey A. Sitnov — Ph.D., senior researcher of «In-situ combustion» laboratory²; sers11@mail.ru

Alexey V. Vakhin — Ph.D., senior researcher of «In-situ combustion» laboratory²; vahin-a_v@mail.ru

¹Aleksander Butlerov Institute of Chemistry, Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russian Federation

²Institute of Geology and Petroleum technologies, Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russian Federation

Abstract

The results of magnetite influences on the conversion of Ashal'cha heavy oil is presented in the given paper. The catalyst for in-situ upgrading of heavy oil is mostly directed on reduction of asphaltenes and resins contents and their molecular masses. It also increases the content of saturated and aromatic hydrocarbons. The significant viscosity decrease in the obtained products of catalytic aquathermolysis was observed.

Materials and methods

Extra viscous oil from the Ashalchinskoye field of the Republic of Tatarstan, mixed iron oxides

(II, III), SARA analysis, rheology, scanning electron microscopy.

Keywords

high viscosity oil, catalytic aquathermolysis, magnetite, rheology, iron oxides and sulfides, particle size

Results

Thus, the physical stimulation of thermal treatment of heavy oil was carried out before and after the catalyst introduction, which is the mixed oxides of iron (II, III) — Fe₃O₄ (Fe₂O₃•FeO) with ultra-dispersed size. The catalyst for in-situ upgrading of heavy oil is

directed to:

- a) improve the group-chemical composition of heavy oil, particularly on decreasing the content of resins, asphaltenes and their molecular masses, as well as increasing the content of saturates and aromatic hydrocarbons;
- b) decreasing the viscosity of obtained products of catalytic aquathermolysis.

Conclusions

The application of catalyst, which is composed of mixed oxides within hydrogen donor, increases the efficiency of thermal recovery methods of such unconventional resources like heavy oil and natural bitumen.

References

1. Kiyamova A.M., Kayukova G.P., Romanov G.V. *Sostav vysokomolekulyarnykh komponentov neftei bitumensoderzhashchikh porod i produktov ikh gidrotermal'nykh prevrashcheniy* [The composition of high-molecular components of oil and bitumen-containing rocks and products of their hydrothermal transformations]. *Petrochemistry*, 2011, issue 4, pp. 243–253.
2. Melenevskiy V.N., Kontorovich A.E., Kashirtsev V.A. *Kim N.S. Biomarkery v produktakh piroliza asfal'tenov drevnikh neftey vostochnoy Sibiri - indikatory usloviy formirovaniya neftematerinskikh otlozheniy* [Biomarkers in the pyrolysis products of asphaltenes of ancient oils of eastern Siberia - indicators of the formation of oil source deposits]. *Petrochemistry*, 2009, v. 49, issue 4, pp. 292–299.
3. Kayukova G.P., Kiyamova A.M., Romanov G.V. *Gidrotermal'nye prevrashcheniya asfal'tenov* [Hydrothermal transformations of asphaltenes]. *Petrochemistry*, 2012, v. 52, issue 1, pp. 7–16.
4. Rokosova N.N., Rokosov Yu.V., Uskov S.I. *Modelirovanie prevrashcheniy organicheskogo veshchestva v gidrotermal'nyuyu nef't' (obzor)* [Simulation of the transformation of organic matter into hydrothermal oil (review)]. *Petrochemistry*, 2001, v. 41, issue 4, pp. 243–257.
5. Ramey H.J.A. *Current Look at Thermal Recovery* // *Fuel*, 2000, issue 31, pp. 2739–2746.
6. Siskin M., Brons G. *Aqueous Organic Chemistry. 2. Cross-Linked Cyclohexyl Phenyl Compounds* // *Energy&Fuels*, 1990, v. 4, issue 5, pp. 482–488.
7. Siskin M., Brons G., Vaughn S.N. *Aqueous Organic Chemistry. 3. Aquathermolysis: Reactivity of Ethers and Esters* // *Energy&Fuels*, 1990, v. 4, pp. 488–492.
8. Kayukova G.P., Abdrafikova I.M., Sakhibigareev I.R., Kosachev I.P., Romanov G.V. *Vliyanie kataliticheskogo effekta mineralov na gidrotermal'nye preobrazovaniya tyazheloy nef'ti* [Influence of the catalytic effect of minerals on the hydrothermal transformation of heavy oil]. *Oil and Gas Technologies*, 2012, issue 5, pp. 43–48.
9. Kayukova G.P., Nigmedzyanova L.Z., Romanov A.G. *Prevrashchenie tyazheloy nef'ti i organicheskogo veshchestva karbonatnykh kollektorov pod vliyaniem gidrotermal'nykh protsessov* [Transformation of heavy oil and organic matter of carbonate reservoirs under the influence of hydrothermal processes]. *Petrochemistry*, 2005, T. 45, issue 5, pp. 252–261.
10. Wen S., Zhao Y., Liu Y. *A Study on Catalytic Aquathermolysis of Heavy Crude Oil During Steam Stimulation* // *SPE International Symposium on Oil Field Chemistry*, 2007, SPE 106180.
11. Yui S.M., Sanford E.C. *Mild hydrocracking of bitumen-derived coker and hydrocracker heavy gas oils: kinetics, product yields, and product properties* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989, v. 28, pp. 12781284 .
12. Vakhin A.V., Aliev F.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashev O.V., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Varfolomeev M.A., Nurgaliev D.K. *Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part I—changes in composition of saturated hydrocarbons* // *Petroleum Science and Technology*, 2018, v. 36, issue 21, pp. 1829–1836.
13. Aliev F.A., Salikh I.Sh.S., Mukhamatdinov I.I., Vakhin A.V. *Vliyanie katalizatorov akvatermoliza na vnutriplastovoe preobrazovanie tyazheloy vysokovyazkoy nef'ti mestorozhdeniya Boca de Kharuko* [Influence of aquathermolysis catalysts on the in-situ transformation of heavy high-viscosity oil from the Boca de Haruco field]. *Bulletin of Kazan Technological University*, 2018, T. 21, issue 10, pp. 46–49.
14. Sitnov S.A., Vakhin A.V., Mukhamatdinov I.I., Onishchenko Yu.V., Feoktistov D.A. *Effects of calcite and dolomite on conversion of heavy oil under subcritical condition* // *Petroleum Science and Technology*, 2019, v. 37, issue 6, pp. 687–693.
15. 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* // *Petroleum Science and Technology*, 2019, v. 37, issue 12, pp. 1410–1416.
16. Mukhamatdinov, I.I., Vakhin, A.V., Sitnov, S.A., Khaidarova, A.R., Zaripova, R.D., Garifullina, E.I., Katnov, V.E., Stepin, S.N. *Intraformation Transformation of Heavy Oil by Mixed Fe(II, III) Oxides* // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2018, v. 54, issue 5, pp. 574–580.
17. Patent No. 2655391. *Sposob polucheniya nanorazmernogo katalizatora na osnove smeshannogo oksida zheleza dlya intensifikatsii dobychi tyazhelogo uglevodorodnogo syr'ya i katalizator, poluchenny etim sposobom* [A method for producing a nano-sized catalyst based on mixed iron oxide to intensify the production of heavy hydrocarbon feedstocks and the catalyst obtained in this way]. Priority of 12.03.2018. IPC-2017.01
18. Rogachev M.K., Kondrasheva N.K. *Reologiya nef'ti i nefteproduktov: ucheb. posobie dlya vuzov* [Rheology of oil and oil products: studies. manual for universities]. Ufa: Publishing house