

*М. М. ПОДОЛЯК, І. Г. ЗЕЗЕКАЛО***ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ ВНУТРІШНЬОПЛАСОВОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ГЕТЕРОГЕННИМИ КАТАЛІЗАТОРАМИ ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ВИДОБУТКУ НАФТИ**

Розробка покладів важковидобувних запасів обумовлена наявністю у світі родовищ, що містять запаси важкої високов'язкої нафти, видобуток яких є малоефективним або зовсім неможливим при застосуванні традиційних методів. В якості перспективних методів, які дозволяють видобувати важкі, високов'язкі нафти є методи внутрішньопластового каталітичного впливу. Методи підвищення ефективності нафтовидобутку, що ґрунтуються на каталітичних процесах, передбачають формування активного реакційного середовища шляхом введення гомогенних чи гетерогенних каталізаторів. Для введення твердого каталізатора у поровий простір ефективною технологією є застосування гідралічного розриву пласта, при якій можливе введення каталізатора у твердій формі. Застосування каталізатора дозволяє зменшувати в'язкість флюїдів, що дозволить збільшити дебіти свердловин за рахунок підвищення швидкості фільтрації у привибійній зоні. Проведені дослідження впливу твердих каталізаторів на продукцію найбільш характерних для України нафтових родовищ, що характеризуються високою густиною та в'язкістю, високим вмістом асфальтосмолопарафіністих речовин. Дослідження ефективності проводились на чотирьох типах нафти. У якості каталізаторів застосовувались природні та синтетичні речовини: цеоліти, оксиди металів, глинисті мінерали, карбонати та оксиди хрому та ін. Дослідження проводились при статичних і динамічних умовах при пластових тисках та температурах. Після впливу каталізаторів визначали зміну характеристик та властивостей нафти: густини, в'язкості, фракційного складу, тиску газоутворення, вмісту асфальтосмолопарафіністих речовин. Внаслідок досліджень найбільш ефективними виявились комбіновані каталізатори на основі цеоліту та карбонату хрому. Для застосування у видобувних свердловинах пропонується удосконалена схема гідророзриву, що дозволить застосовувати пропант сумісно із твердими каталізаторами при закачуванні у свердловину.

Ключові слова: важковидобувні запаси, вуглеводні, внутрішньопластова каталітична деструкція, каталізатор, цеоліт, карбонат хрому, пропант, гідралічний розрив пласта, інтенсифікація видобутку.

*М. М. PODOLIAK, I. H. ZEZEKALO***CONDUCTING RESEARCH ON IN-RESERVOIR CATALYTIC DESTRUCTION OF OIL**

The development of hard-to-recover reserves is driven by the presence of global fields containing heavy, highly viscous oil, the extraction of which is inefficient or even impossible using conventional methods. Promising approaches for producing heavy, viscous oils include methods of in-reservoir catalytic stimulation. Techniques aimed at improving oil recovery that are based on catalytic processes involve creating an active reaction medium by introducing homogeneous or heterogeneous catalysts. To deliver a solid catalyst into the pore space, hydraulic fracturing is an effective technology, as it enables the placement of the catalyst in solid form. Studies were carried out to evaluate the influence of solid catalysts on crude oils typical of Ukrainian oilfields, which are characterized by high density and viscosity and a high content of asphaltene-resin-paraffin compounds. The efficiency tests were conducted on four types of crude oil. Natural and synthetic substances were used as catalysts, including zeolites, metal oxides, clay minerals, carbonates, chromium oxides, and others. Experiments were performed under static and dynamic conditions at reservoir pressures and temperatures. After catalyst treatment, changes in oil properties were determined: density, viscosity, fractional composition, gas-formation pressure, and the content of asphaltene-resin-paraffin compounds. The most effective catalysts were found to be combined formulations based on zeolite and chromium carbonate. For use in production wells, an improved hydraulic-fracturing scheme is proposed, allowing proppant to be pumped together with solid catalysts into the wellbore.

Keywords: hard-to-recover reserves, hydrocarbons, in-reservoir catalytic destruction, catalyst, zeolite, chromium carbonate, proppant, hydraulic fracturing, production enhancement.

Вступ

Залучення до розробки покладів важковидобувних запасів обумовлена наявністю у світі родовищ, які містять значні запаси важкої високов'язкої нафти та ретроградного конденсату, видобуток яких є малоефективним або зовсім неможливим при застосуванні традиційних методів. Середній коефіцієнт вилучення важковидобувних запасів на родовищах світу складає 0,46 [1, 2]. Тому, актуальним питанням постає введення в розробку важковидобувних запасів вуглеводневої сировини, а також розробку раціонального та ефективного методу її вилучення. В якості одного із перспективних методів підвищення коефіцієнту нафтогазовилучення, який дозволив би видобувати важкі високов'язкі нафти чи ретроградний конденсат, а також покращити умови їх видобування, є метод внутрішньопластового каталітичного впливу [1].

Процес внутрішньопластового каталізу це перетворення високомолекулярних складових вуглеводнів на сполуки з меншою молекулярною масою, що здійснюється безпосередньо в пласті в присутності каталітично-активної речовини [3]. Процеси перетворення важких вуглеводнів в пластових умовах та в присутності каталізатора супроводжуються зміною фракційного складу

вуглеводнів, зменшенням густини та в'язкості компонентів, за рахунок чого досягається зменшення фільтраційного опору, що в свою чергу призводить до збільшення кількості видобутої продукції [4, 5].

Аналіз літератури

Методи підвищення ефективності нафтовидобутку, що ґрунтуються на каталітичних процесах, передбачають формування в пластових умовах активного реакційного середовища шляхом введення гомогенних чи гетерогенних каталітично активних сполук, які взаємодіють із гірською породою та пластовими флюїдами [1, 6, 7]. Для застосування у пластових умовах при вилученні важковидобувних запасів високою ефективністю вирізняються тверді гетерогенні каталізатори, які після введення їх у пласт можуть бути нерухомими та не будуть вимиватися із покладів із рухом флюїдів.

Для введення твердого каталізатора у поровий простір доцільним є застосування гідралічного розриву пласта. При проведенні технологічного процесу закачування пропанту у поровий та тріщинний простір привибійної зони свердловини можливе введення каталізатора у твердій формі. Це дозволить тривалий час зберігати реакційну здатність каталізатора у привибійній зоні свердловини та

забезпечувати каталітичну деструкцію вуглеводневої продукції що надходить у свердловину.

Проведення досліджень з підбору та аналізу твердих каталізаторів передбачає всебічне оцінювання їхнього впливу на фізико-хімічні властивості нафти й одночасне врахування можливих змін у температурному режимі, складі та поведінці важких компонентів. У процесі таких досліджень вирішальне значення має порівняння стану вихідної (сирої) нафти із вуглеводнем, що зазнав каталітичного впливу. Це дозволяє визначити, чи сприяють обрані каталізatori зниженню в'язкості та густини, зменшенню асфальтосмолопарафінових відкладень і, зрештою, підвищенню ефективності як транспортування, так і подальшої переробки нафти.

Зміна компонентного складу вуглеводнів супроводжується покращенням їх фізико-хімічних характеристик, зокрема зниженням в'язкості, густини та середньої молекулярної маси. Це, у свою чергу, підвищує фазову проникність пластових флюїдів та покращує їхню рухливість, що веде до збільшення дебіту свердловин.

Отже, метою даного дослідження є підвищення ефективності вилучення важковидобувних вуглеводнів за рахунок деструкції вуглеводневої продукції у пласті гетерогенними каталізаторами.

Об'єктом дослідження є процес каталітичного перетворення складу вуглеводневої суміші в пластових умовах.

Предмет дослідження – зміна основних фізико-хімічних властивостей вуглеводневої суміші, внаслідок зміни її фракційного складу та хімічних перетворень високомолекулярних сполук за рахунок твердих каталізаторів.

Основні задачі, які ставляться при виконанні дослідження:

1. Сформувати вибірку досліджуваної вуглеводневої сировини, яка є найбільш характерною для родовищ України, для забезпечення можливості оцінки ефективності каталізаторів.

2. Розробити ефективний склад каталітично-активної суміші на основі гетерогенних речовин для

здійснення інтенсифікації вилучення вуглеводневої сировини (збільшення коефіцієнту нафтовилучення) шляхом введення до свердловини у процесі виконання гідравлічного розриву пласта.

3. Дослідити зміну фракційного складу та фізико-хімічних властивостей вуглеводневої сировини внаслідок обробки каталітично-активною сумішшю з різним співвідношенням активних компонентів в умовах високих температур та тисків.

Методика проведення досліджень підбору каталізаторів та опис експериментального обладнання

Під час підготовки зразків нафти одне із ключових завдань – сформувати вибірку, що характеризується високою в'язкістю та густиною, високим вмістом асфальтосмолопарафінистих речовин (АСПР), аби забезпечити можливість оцінити ефективність каталізаторів за різних типів вихідної сировини. Перед початком експериментів було здійснено низку попередніх вимірювань, зокрема визначено густину, в'язкість та інші фізико-хімічні властивості нафти, які впливають на ефективність видобутку зі свердловин. Такий підхід дав змогу виявити зразки із суттєво різними характеристиками, що дозволило більш об'єктивно порівнювати результати дії різних каталізаторів.

Для коректного оцінювання ефективності каталізаторів було відібрано чотири типи нафти із родовищ Дніпрово Донецької западини: Журавлінівську (Журавлінівське родовище), Каракозівську (Карайкозівське родовище), Ярмаківську (Ярмаківське родовище) та Бобрицьку (Бобрицьке родовище), які відрізняються за густиною, в'язкістю, вмістом АСПР і фракційним складом. Критерії вибору зразків визначалися потребою охопити широкий спектр фізико-хімічних характеристик та отримати об'єктивні дані щодо зниження в'язкості, покращення розгонки та збільшення ефективності видобування важковидобувних покладів вуглеводневої сировини. Узагальнена інформація про вихідну сировину наведена у таблиці 1.

Таблиця 1. Основні фізико-хімічні характеристики досліджуваних зразків нафти

Види нафти	Густина , г/см ³	Вміст парафінів, %	Вміст асфальтосмолистих речовин, %	Температура початку кипіння, °C	Температура кінця кипіння, °C
Журавлінівська	0.797	6.2	8.1	90	350
Каракозівська	0.832	5.8	9.5	85	320
Ярмаківська	0.915	6.8	16,4	85	325
Бобрицька	0.801	8,4	14,2	90	360

Журавлінівська нафта є середньостатистичною вуглеводневою сировиною, але з підвищеним вмістом АСПР, Каракозівська характеризується великою глибиною видобування та високою часткою АСПР, що відкладаються в процесі експлуатації на вибої та

стінках свердловини, а Бобрицька має найбільшу кількість смол, та парафінів та високу температуру кінця кипіння, Ярмаківська нафта має найвищу густину, в'язкість та високий вміст води. Такий різновид зразків дозволяє всебічно перевірити дію

каталізаторів за умов, характерних для різних родовищ.

Виходячи із аналізу попередніх досліджень та літературних джерел було обрано ряд каталізаторів, які використовувались в дослідженнях внутрішньопластової деструкції досліджуваних нафт [6–12].

Попереднім проведенням лабораторних досліджень [1] у роботі зупинились на використанні каталізаторів двох головних типів: природні (цеоліти, оксиди металів, глинисті мінерали) та синтетичні (карбонати хрому, металокомплексні каталізатори).

Підбір каталізаторів здійснювався з урахуванням таких критеріїв:

1. Температурна стабільність: каталізатор має зберігати активність у межах 80–200 °С, що відповідає температурному діапазону багатьох нафтових покладів.
2. Здатність каталізатора ефективно розкласти АСПР або змінювати їхню структуру для запобігання відкладенням.
3. Покращення фракційного складу: визначається через зміну температури початку й кінця кипіння під час розгонки, а також збільшення виходу легких фракцій.
4. Зниження в'язкості: підтверджується вимірюваннями на візкозиметрах до і після каталітичної обробки. При цьому часто очікуваним є зменшення в'язкості на 10–40 %.
5. Газовиділення: аналізується за допомогою газового лічильника та хроматографа, що дозволяє простежити інтенсивність крекінгу й виділити склад легких продуктів.
6. Сумісність із пластовими флюїдами: каталізатор не повинен вимиватися або забруднювати пори, а також втрачати активність за тисків до 100 МПа.

В загальному вибір каталізаторів базувався на трьох основних критеріях. Насамперед враховувалася їхня здатність розщеплювати важкі фракції вуглеводнів та знижувати в'язкість для підвищення ефективності вилучення важковидобувних запасів. Додатково брали до уваги на стійкість каталізаторів у високотемпературному та високотисковому середовищі, що імітує пластові умови. Також бралася до уваги сумісність каталізаторів із найбільш доцільними методами доставки в пласт, а саме при застосуванні гідралічного розриву пласта (закачування у пласт разом із пропантом). Для отримання повнішої картини досліджувався як вплив окремих каталізаторів (цеоліт, сполуки хрому, нікелю, алюмінію тощо), так і їхніх комбінацій (наприклад, цеоліт + CrCO_3) з метою виявлення потенційного кращого ефекту.

Таке системне зіставлення типу нафти та каталізатора дозволило цілеспрямовано визначити, які саме композиції є перспективними для подальших

випробувань. Застосування різноманітних за складом та властивостями вуглеводнів, а також каталізаторів із різною хімічною природою, забезпечило оптимальні умови для коректної оцінки подальших процесів термічного розкладання, змін густини та фракційного складу нафти, а також зниження в'язкості продукції.

Після підготовки та детальної характеристики зразків нафти й каталізаторів дослідження переходили у фазу термічних випробувань. Їх метою було з'ясувати, якою мірою каталізатори здатні зменшувати в'язкість нафти, прискорювати розклад важких фракцій та знижувати температуру кипіння окремих фракцій за умов, наближених до пластових.

Для відтворення відповідного температурного режиму використовували реакційні бомби або фільтраційні установки високого тиску. Зразки сирової нафти змішували із попередньо відміряною кількістю каталізатора в різному співвідношенні, залежно від мети досліду, й поміщували у випробувальну камеру. Температуру в системі поступово підвищували, до 110–120 °С, одночасно фіксуючи, за якої температури починав з'являтися тиск і як змінювалися його показники впродовж усього процесу нагрівання.

Різниця в динаміці тиску вказувала на різну реакційну здатність каталізаторів. Якщо за присутності певної каталізаторної композиції тиск у реакційній бомбі починав зростати швидше та досягав вищих значень, це свідчило про активніше розкладання високомолекулярних вуглеводнів і виділення газоподібних продуктів. У багатьох випадках така інтенсивна реакційна здатність корелювала зі зниженням густини та покращенням фракційного складу нафти.

Після завершення термічного циклу зразки вилучали з реакційної камери й охолоджували до кімнатної температури. Потім оцінювали зміну густини, порівнюючи з вихідними значеннями, а також піддавали фракційній розгонці. Завдяки фракційній розгонці можна було визначити, чи змістився температурний інтервал кипіння найбільш важких фракцій. У разі успішної каталітичної обробки відмічалися нижчі температури кипіння та вищий вихід легких фракцій, що загалом підвищувало рухливість нафти при видобуванні й полегшувало її транспортування трубопроводами.

Таким чином, термічні випробування дозволяють зробити висновки не лише про ефективність каталітичної дії, а й про доцільність застосування того чи іншого каталізатора з урахуванням конкретних промислових завдань. Детальне документування показників тиску, кінцевої густини й фракційного складу сприяє формуванню цілісної картини щодо механізмів розкладання важких фракцій під впливом каталізаторів і визначенню найбільш перспективних напрямів подальших досліджень.

Після завершення термічних випробувань важливо було встановити, які саме зміни відбулися у

складі нафти. Для цього досліджували зміну густини (за допомогою ареометра) та проводили фракційну розгонку. Зниження густини вказувало на депарафінізацію та часткове руйнування асфальтено-смолистих структур. Результати фракційної розгонки давали змогу визначити температуру початку та кінця кипіння окремих фракцій. Якщо після каталітичної обробки спостерігалось зниження температур кипіння важких фракцій та збільшення виходу легких компонентів, це свідчило про ефективність процесу термічної деструкції за участю каталізатора. Такі зміни покращували властивості нафти й підвищували її рухливість.

На заключному етапі всі дані, зібрані під час попередніх експериментів (термічних випробувань, вимірювання густини та температури кипіння фракцій, оцінки парафіноутворень, динаміки тиску під час нагрівання), систематизуються з урахуванням початкових властивостей нафти. Для кожного зразка формуються результати, у яких відображаються зміни основних параметрів після взаємодії з різними каталізаторами. Зокрема, порівнюється відсоткове зниження густини, зсув температури кипіння важких фракцій, зменшення в'язкості і характер кривої тиску в процесі нагрівання.

У межах дослідження каталітичних процесів, спрямованих на покращення фізико-хімічних властивостей нафти та підвищення її рухливості, було використано комплекс спеціалізованого обладнання, що забезпечує моделювання пластових умов і детальну оцінку ефективності каталітичних методів впливу на нафтові флюїди. Особливістю обладнання є здатність забезпечити всебічний аналіз імітованих пластових умов і контролювати ключові параметри перетворень [9]. Важливим аспектом було поєднання різних приладів, зокрема фільтраційної та автоклавної (бомбової) установок, розгінної апаратури, контрольно-вимірювальних пристроїв і вузлів обліку газу, що дозволяло отримати розширені дані про вплив каталізаторів на процеси термічної та хімічної трансформації нафтопродуктів.

Фільтраційна установка [9] високого тиску й температури (НРНТ), призначена для динамічного дослідження пропускну здатності пористих середовищ і поведінки рідин при тисках до 100 МПа та температурах до 200 °C. Її ключовим компонентом є кернотримач Хаслера, який дає змогу фіксувати та рівномірно стискати зразок породи або пропанту, насичений каталізатором. Одночасно вуглеводні прокачувалися крізь каталізатор за допомогою насосів високого тиску або прецизійного насоса HPLC для контрольованої подачі з мінімальними похибками. До комплексу приладів належали датчики тиску та температури, під'єднані до системи автоматизації, яка реєструвала й регулювала умови експерименту. Нагрівання відбувалося за допомогою нагрівальних елементів, розташованих усередині теплоізоляційного

кожуха; це забезпечувало сталу температуру й захищало від тепловтрат. У такій конфігурації можна відстежувати, наскільки змінилася фільтраційна здатність породи, оцінити ступінь зменшення в'язкості нафти та інші показники, необхідні для вивчення ефективності каталізаторів.

Для статичних досліджень, коли необхідно вивчати каталітичні реакції у замкнутому об'ємі без врахування фільтраційного фактора, застосовували автоклавну установку («бомбу»). Її конструкція полягає у використанні герметичного реактора, виготовленого з корозійностійких матеріалів та розрахованого на підвищені тиски й температури. Усередині бомби суміш нафти та каталізатора нагрівали (до 110 °C чи, за потреби, до 200 °C) завдяки електричним нагрівальним елементам, вбудованим у корпус або встановленим довкола нього. Ззовні бомба додатково теплоізолюється для зменшення теплових втрат і точнішого контролю температурного режиму. Удосконалення автоклавної системи включало інтеграцію вузла обліку газу, що дає змогу під'єднати газовідвідну лінію до газового лічильника, а також подальше спрямування газу в спеціальну колбу, де відбувалось відділення залишкових крапель нафти від газової фази.

Для розділення нафти на фракції за температурою кипіння використовується розгінна установка атмосферного типу, що складалася з колби, встановленої на електроплиті або нагрівальній мантиї, конденсатора ("холодильника") і приймачів дистилату. Нагрівання здійснюється поступово, фіксуючи температуру початку та кінця кипіння кожної фракції. У такий спосіб визначали, чи зміщується інтервал кипіння нафти після каталітичної обробки, та встановлювали частку легких фракцій, які можуть утворюватися під час процесу розкладання високомолекулярних компонентів.

Для визначення густини вуглеводнів застосовували ареометри, а вимірювання в'язкості здійснювали за допомогою капілярних та ротаційних візкозиметрів.

Завдяки поєднанню фільтраційної (НРНТ) і бомбової (автоклавної) установок, розгінної установки, газового лічильника та хроматографа, а також базових приладів для визначення густини, в'язкості та плинності, можна було проводити багатофакторний аналіз роботи каталізаторів у максимально наближених до реальних пластових умовах. При статичних випробуваннях у бомбі аналізувалися процеси термічної деструкції, газовиділення й зміна фракційного складу. У динамічних дослідженнях на фільтраційній установці враховували вплив пористого середовища й контролювали, як змінюється рухливість нафти під тиском та температурою. Паралельна реєстрація обсягу й складу газів за допомогою лічильника та хроматографа дозволяла характеризувати ступінь

крекінгу, а розгінна установка давала змогу оцінити, наскільки зсувся інтервал кипіння фракцій у бік легких компонентів.

Отримані дані про густину, в'язкість, плинність і парафінові відкладення дають повну картину того, як змінилася нафта внаслідок каталітичних реакцій. Завдяки комплексному використанню згаданого обладнання можна встановити найдієвіші каталізatori для депарафінізації й крекінгу та оптимізувати технологічні параметри їхнього застосування у внутрішньопластових умовах.

Результати досліджень

Основні дослідження спрямовані на такі каталізatori та їх суміші: карбонат хрому, оксид хрому, хлорид хрому, карбонат нікелю, оксид нікелю, хлорид нікелю та цеоліт природній. Цеоліт застосовували відповідної фракції з пропантом, каталізatori інші порошкоподібні – 100-500 мкм.

Статичні дослідження в «бомбі» PVT проводяться наступним чином. До кернотримача засипали 100 мл пропанту сумісно із каталізатором у необхідній концентрації (наприклад, додавали 8 % каталізатора наступного складу: 75 % цеоліту та 25 % карбонату хрому), після чого кернотримач заповнювали досліджуванним флюїдом, закривали та нагрівали до температури 110 °С. У камері кернотримача фіксували тиск, та за необхідності відбирали газ для досліджень. При заданій

температурі витримували 30 хвилин, після чого охолоджували та зливали продукцію для досліджень.

Динамічні дослідження проводили аналогічним чином, тільки після того як кернотримач був зібраний і нагрітий до необхідної температури, за допомогою насоса проводили прокачування досліджуваної рідини, яку аналізували після прокачування кожної порції у 100 мл рідини.

Загалом при підборі ефективного каталізатора було проведено більше 100 дослідів для трьох видів нафти.

Після проведення досліджень та аналізу фізико-хімічних параметрів рідин проводився аналіз ефективності каталізатора за чотирма основними критеріями, що вказує на ефективність його роботи:

- Зміна густини нафти, що характеризує зменшення молекулярної маси молекул суміші.
- Підвищення тиску в «бомбі» у процесі нагрівання (збільшення ефективності газоутворення).
- Зменшення температури фракційної розгонки (пряме свідчення каталітичного крекінгу).
- Зменшення в'язкості нафти, як основний критерій підвищення ефективності видобування вуглеводнів із свердловини.

Розглянемо, для прикладу, одну групу досліджень, що проводилась на нафті Журавлинівського родовища:

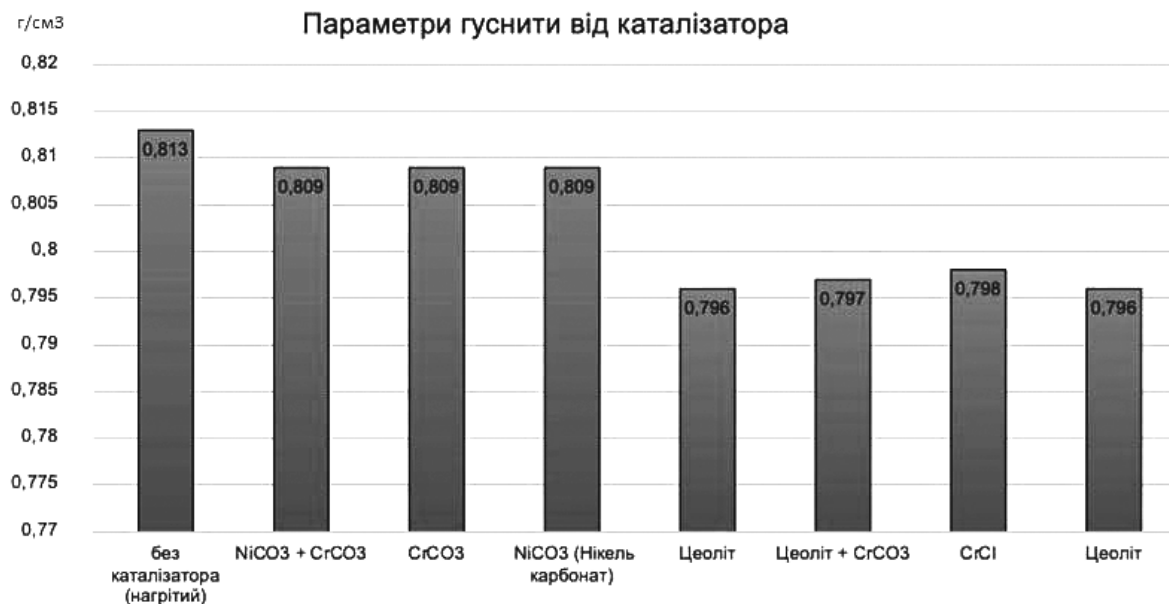


Рис 1. Параметри зміни густини від використання каталізатора Журавлинівської нафти

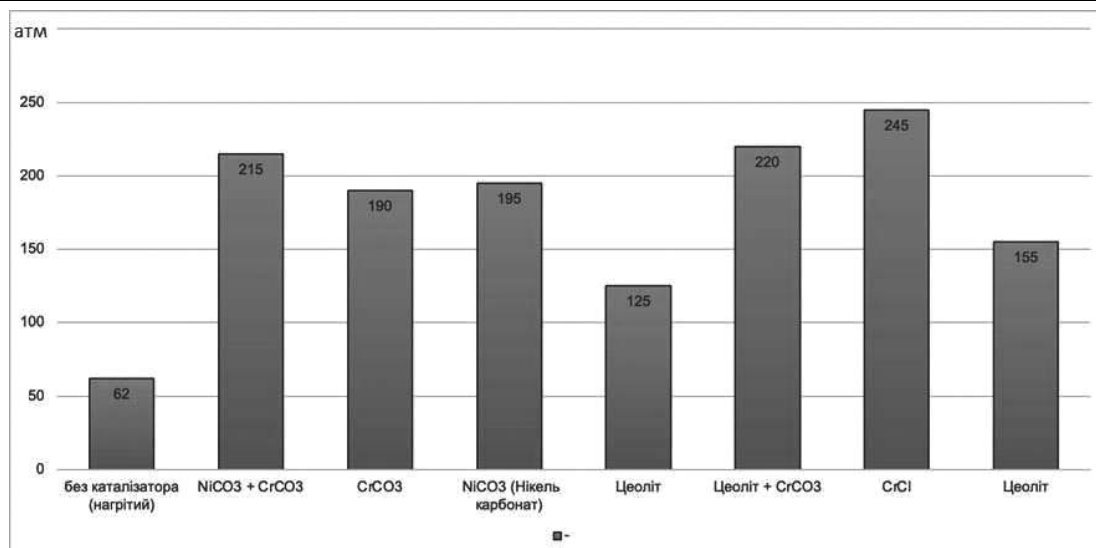


Рис. 2. Параметри тиску в кернотримачі від використання каталізатору

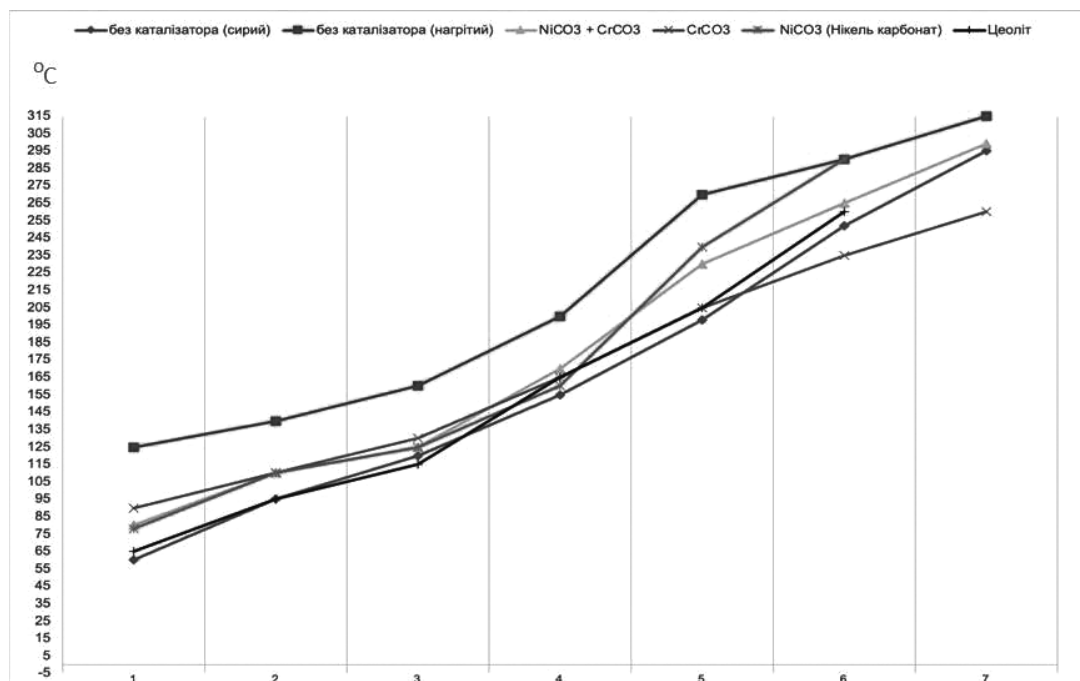


Рис. 3. Параметри розгонки від використання каталізатору одиниці виміру!

Найкращими по параметру густини як видно з графіка (рис.1), є дослід з використанням каталізатора цеоліту, наступним каталізатором, що знижує в'язкість є цеоліт + карбонат хрому. Найбільшим показником тиску, тобто утворення газової фази – при використанні каталізатору CrCl, та

суміші каталізаторів CrCO₃ + Цеоліт (рис.2). По розгонці суміш каталізаторів CrCO₃ + Цеоліт найбільше впливає на зниження температури перегонки (рис.3).

Усереднені значення результатів досліджень по чотирьох нафтах зведемо до таблиці 2.

Таблиця 2 Узагальнені результати досліджень каталізаторів з найкращими результатами в залежності від основних критеріїв.

	Густина			Тиск			Розгонка		
	до	після	Найкращий каталізатор	до	після	Найкращий каталізатор	До	після	Найкращий каталізатор
Каракойзівська нафта	0,815	0,799	Цеоліт + CrCO ₃	112	290	Цеоліт	Початок -85 Кінець -	Початок -60 Кінець -	Цеоліт + CrCO ₃

							230	195	
Журавлінівська нафта	0,813	0,796	Цеоліт	62	245	CrCl	Початок -90 Кінець - 290	Початок -68 Кінець - 235	CrCO ₃ + Цеоліт
Бобрицька нафта	0,800	0,791	Цеоліт + CrO ₃	69	292	Цеоліт + CrO ₃	Початок -91 Кінець - 262	Початок - 60 Кінець - 205	CrO ₃
Ярмаківська нафта	0,995	0,910	Цеоліт + CrO ₃	68	228	Цеоліт + CrO ₃	Початок -85 Кінець - 325	Початок - 70 Кінець - 285	Цеоліт + CrO ₃

Обговорення результатів досліджень

В залежності від обробки каталізаторами практично у всіх випадках відзначається зниження в'язкості досліджуваних нафт (табл. 3). Найбільш

ефективним каталізатором для зниження в'язкості є суміш цеоліту та карбонату хрому у всіх досліджуваних зразках.

Таблиця 3 В'язкість нафти в залежності від дії каталізатора

	В'язкість, мПа*с, (при 20 °C)		
	До обробки	Після обробки	Найкращий каталізатор
Каракойзівська нафта	5,3	2,9	Цеоліт + CrCO ₃
Журавлінівська нафта	6,1	3,5	Цеоліт + CrCO ₃
Бобрицька нафта	6,7	4,2	Цеоліт + CrCO ₃
Ярмаківська нафта	62*	14*	Цеоліт + CrCO ₃

* – дослідження при температурі 50 °C

1 Аналіз ефективності каталізаторів для Каракойзівської нафти

Каталізатори «Цеоліт + CrCO₃» та «CrCO₃» сприяють зниженню температури появи тиску, що свідчить про їх здатність прискорювати реакцію. Мінімальна густина (0,798) була зафіксована у досліді за використання каталізатора «Цеоліт». Найкращі результати за параметром густини та в'язкості отримано у тому ж досліді, де спостерігалось зменшення густини на 0,025 у порівнянні з сировою нафтою при застосуванні суміші каталізаторів «Цеоліт + CrCO₃». Найвищий тиск (290 атм.) було досягнуто у досліді із застосуванням каталізатора «Цеоліт».

Дослід з каталізатором «Цеоліт» показав найбільш ефективне зниження початкової температури кипіння на 15°C та кінцевої температури на 35°C у порівнянні з сировою нафтою.

Також лабораторні дослідження показали що використання комбінації каталізаторів «Цеоліт + CrCO₃» призводить до зменшення вмісту смол та парафінів у нафті на 35%.

Таким чином, каталізатор «Цеоліт» та комбінація «Цеоліт + CrCO₃» демонструють найкращі результати за параметрами густини, в'язкості, тиску та температури кипіння.

2 Аналіз ефективності каталізаторів для Журавлінівської нафти

Згідно з отриманими результатами, найкращі показники густини спостерігалися при використанні

каталізатора цеоліту. Дещо гірші, але все ж високі результати продемонстрував каталізатор CrCO₃, а також його суміш із цеолітом (CrCO₃ + Цеоліт), що підтверджує їхню ефективність у даних умовах.

Максимальні значення тиску були зафіксовані при застосуванні каталізатора CrCl, а також у досліді із використанням суміші CrCO₃ + Цеоліт. Щодо процесу розгонки, суміш каталізаторів CrCO₃ + Цеоліт продемонструвала найкращі результати, що свідчить про його значний вплив на покращення процесу розгонки конденсату.

Аналізуючи всі отримані дані, можна зробити висновок, що найефективнішим каталізаторним складом для Журавлінівського конденсату є комбінація цеоліту та CrCO₃. Це підтверджують показники густини та розгонки у порівнянні як з дослідом без каталізаторів, так і з іншими каталізаторами, що вказує на його високу ефективність у даних експериментальних умовах.

3 Аналіз ефективності каталізаторів для Бобрицької нафти

Аналізуючи параметри густини та тиску, можна зробити висновок, що найефективнішими каталізаторами для Бобрицької нафти є суміш цеоліту та CrCO₃. Це підтверджують також результати розгонки, що демонструють покращені характеристики процесу за їх використання. Хоча найкращим каталізатором що показав себе за результатами розгонки є CrO₃. Параметри Бобрицької нафти дещо змінюються час від часу (в залежності від

проби), тому результати є неоднозначними. Також можна відзначити що більшість каталізаторів не впливає, або мало впливає на в'язкість нафти після обробки.

Базуючись на доступних експериментальних даних, можна стверджувати, що суміш каталізаторів цеоліт та CrCO_3 демонструє найкращу ефективність для Бобрицької нафти.

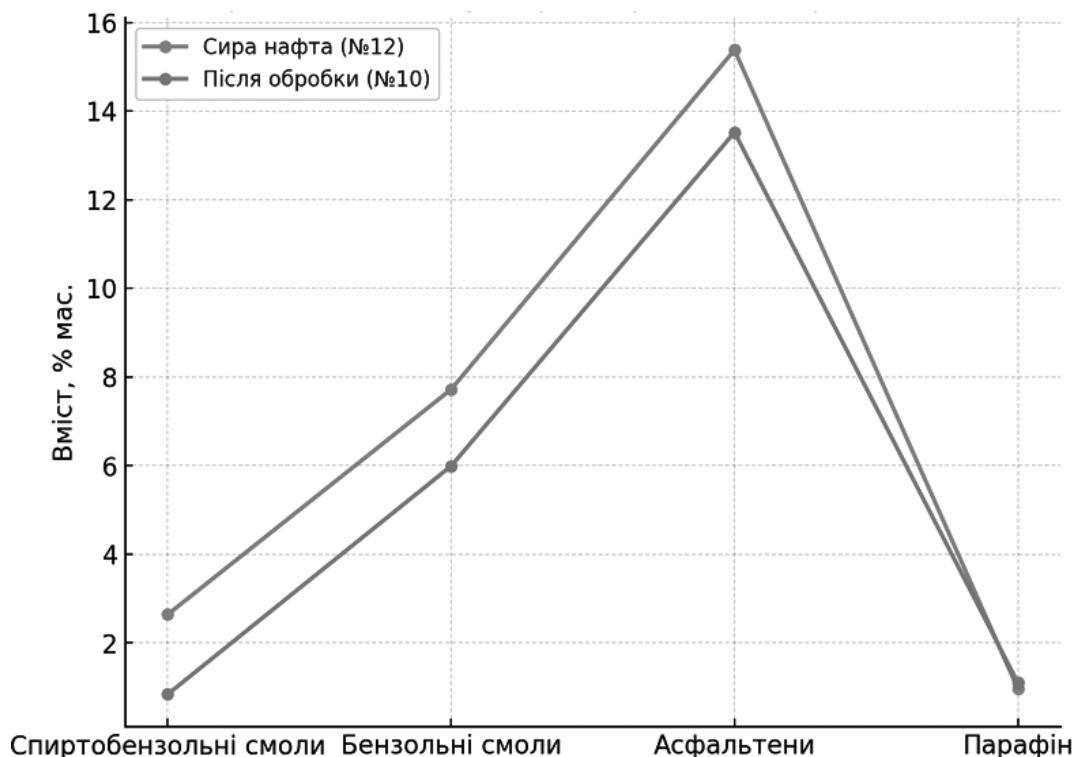


Рис. 4. Криві зміни складу нафти Ярмківського родовища

4 Аналіз ефективності каталізаторів для Ярмківської нафти

Найефективнішим каталізатором для нафти є суміш «Цеоліт + CrCO_3 », яка суттєво зменшила вміст спиртобензолних смол (у понад 3 рази) та помітно знизила концентрацію бензолних смол (на 22,4 %) і асфальтенів (на 12,1 %). Це свідчить про ефективну деструкцію високомолекулярних смолистих компонентів (рис. 4). Кількість парафінових сполук після обробки незначно збільшилися, що може бути пов'язано з частковим перерозподілом важких смолисто-асфальтенових компонентів у бік парафінових структур. Найбільш вираженим є вплив каталізатору на в'язкість, яка знизилась на 44% в порівнянні з сировою нафтою, що свідчить про значний вплив на ефективність видобування нафти.

Загалом, суміш каталізаторів проявила високу ефективність деструкції, що підтверджує її ефективність у покращенні якісних характеристик Ярмківської нафти.

Згідно стандартних досліджень нафта є нерухома при 20 °С, після проведення обробки нафта стає рухливою за стандартних умов, що важливо для її видобутку.

Висновки

1. Використання технології внутрішньо-пластової каталітичної деструкції вуглеводнів як методу інтенсифікації важковидобувних запасів нафти є перспективною технологією, оскільки дозволить значно збільшити існуючі дебіти та підключити в експлуатацію пласти, що наразі не розробляються. Застосування твердих каталізаторів дозволяє вводити їх у пласт у процесі застосування технологічних процесів з інтенсифікації, наприклад, при проектуванні та застосуванні гідравлічного розриву пласта.

2. Визначення найбільш ефективного каталізатора або комбінації каталізаторів відбувається шляхом порівняння кожного досліджуваного параметра. Наприклад, якщо для конкретного промислового родовища найбільш критичним є високий вміст АСПР, пріоритетним стає підбір найефективнішої комбінації каталізатора для зменшення кількості АСПР. Якщо ж основною задачею є підвищення виходу легких фракцій і зменшення в'язкості, вирішальним може бути комплексний показник, що враховує зсув кривої розгонки й зниження густини. Аналогічно також можна виділити критерій економічної доцільності, що враховує вартість каталізаторів і спосіб їхнього

доставлення в пласт. Отримані результати лягають в основу рекомендацій щодо промислового впровадження обраних каталізаторів.

3. Дослідження показали найбільшу ефективність використання твердих каталізаторів цеоліту та карбонату хрому як в комбінаціях так і окремо, в залежності від властивостей нафти. Крім того, вперше виявлено ефективність застосування карбонату хрому у якості каталізатора внутрішньопластової деструкції нафти. Комбінація «цеоліт + та карбонат хрому» дозволяє зменшити густину нафти, в'язкість, вміст АСПР та температуру розгонки, що загалом дозволить збільшити рухливість нафти в пласті у кілька разів.

4. Для введення у пласт твердих каталізаторів необхідно розробити технологію, що дозволить доставляти активні речовини вглиб пласта, та використовувати технології відновлення (відмивання) каталізатора за допомогою промивки розчинниками. Уперше пропонується у якості варіанту проведення обробки пласта використання удосконаленої схеми гідророзриву, що дозволить застосовувати пропант сумісно із гетерогенними каталізаторами (використання пропанту обробленого карбонатом хрому та з використанням цеоліту як домішки), які будуть закачуватись у процесі ГРП у свердловину. Це дозволить тривалий час утримувати реакційноактивний каталізатор у привибійній зоні свердловини. Для розробки технології необхідно проводити додаткові дослідження.

Список літератури

1. Зезекало І. Г., Подоляк М. М. Автоклавні дослідження каталітичної конверсії вуглеводневої сировини / Інтегровані технології та енергозбереження: Щоквартальний науково-практичний журнал. / Нац.техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». – Харків : НТУ «ХПІ», 2025. – No 2. – 148 с. <https://doi.org/10.20998/2078-5364.2025.2.09>
2. Zezekalo I., Lukin O., Okrepkyi R., Pedchenko L., Pedchenko M., Sulim A. Prospects for developing the hydrocarbon potential of deposits of heavy high-viscosity oil, petroleum bitumen, residual oil and falling condensate in the subsoils of Ukraine // Geotech. meh. 2024, 168, 121-138, <https://doi.org/10.15407/geotm2024.168.121>
3. Occelli M.L. Advances in fluid catalytic cracking: testing, characterization, and environmental regulations / Mario L. Occelli. – Boca Raton : CRC Press, 2010. – 408 p.
4. Sadeghbeigi R. Fluid catalytic cracking handbook / Reza Sadeghbeigi. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2012. – 360 p.
5. Sasykova L.R. Technology of heterolytic and homolytic oil refining processes: educational manual / L.R. Sasykova. – Almaty : Qazaq University, 2018. – 269 p. ISBN: 978-601-04-3497-4

6. Зезекало І.Г., Коваленко В.І., Ларцева І.І., Дубина О.В. Застосування внутрішньопластового каталізу для вилучення важковидобувних вуглеводнів / Технологічний аудит та резерви виробництва, 6(3(62)).

7. Орловський В. М., Білецький В. С., Сіренко В. І. Нафтогазовилучення з важкодоступних і виснажених пластів. Харків: Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, НТУ «Харківський політехнічний інститут», ТОВ НТП «Бурова техніка», Львів, Видавництво «Новий Світ – 2000», 2023. – 312 с.

8. Raseev S. Thermal and catalytic processes in petroleum refining / Serge Raseev. – Boca Raton : CRC Press, 2003. – 936 p. ISBN: 0-8247-0952-7

9. Методика та особливості досліджень фільтраційних властивостей ущільнених глибокозалегаючих гірських порід / Зімін О.Л., Зезекало І.Г. // Вісник НТУ «ХПІ» №1(11)'2024р, 17-24, <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2024.01.03>

10. Marcilly C. Acido-basic catalysis: application to refining and petrochemistry. Vol. 1 / C. Marcilly. – Michigan : Editions Technip, 2005. – 896 p.

11. Mario L. Occelli. (2010). Advances in Fluid Catalytic Cracking: Testing, Characterization, and Environmental Regulations. CRC Press: Boca Raton, p. – 408 https://doi.org/10.1142/9781860949555_0005

12. Atsuaki Arai, Iwao Ichikizaki. Syntheses of γ -Ionone Analogues. I–II. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1961, Vol.34, No.11. 1571 – 1583. <https://doi.org/10.1246/bcsj.34.1571>

References (transliterated)

1. Zezekalo I. H., Podoliak M. M. Avtoklavni doslidzhennia katalitychnoi konversii vuhlevodnevoi syrovyny / Intehrovani tekhnolohii ta enerhozberezhennia: Shchokvartalnyi naukovopraktychnyi zhurnal. / Nats. tekhn. un-t «Kharkiv. politekhn. in-t». – Kharkiv : NTU «KhPI», 2025. – No 2. – 148 s. <https://doi.org/10.20998/2078-5364.2025.2.09>
2. Zezekalo I., Lukin O., Okrepkyi R., Pedchenko L., Pedchenko M., Sulim A. Prospects for developing the hydrocarbon potential of deposits of heavy high-viscosity oil, petroleum bitumen, residual oil and falling condensate in the subsoils of Ukraine // Geotech. meh. 2024, 168, 121-138, <https://doi.org/10.15407/geotm2024.168.121>
3. Occelli M.L. Advances in fluid catalytic cracking: testing, characterization, and environmental regulations / Mario L. Occelli. – Boca Raton : CRC Press, 2010. – 408 p.
4. Sadeghbeigi R. Fluid catalytic cracking handbook / Reza Sadeghbeigi. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2012. – 360 p.
5. Sasykova L.R. Technology of heterolytic and homolytic oil refining processes: educational manual /

L.R. Sassykova. – Almaty : Qazaq University, 2018. – 269 p.

6. Zezekalo I. H., Kovalenko V. I., Lartseva I. I., Dubyna O. V. Zastosuvannia vnutrishnoplastovoho katalizu dlia vyluchennia vazhkovydobuvnykh vuhlevodniv / Tekhnolohichniy audyt ta rezervy vyrobnytstva, 6(3(62)).

7. Orlovskyy V. M., Bilets'kyy V. S., Sirenko V. I. Naftohazovyluchennya z vazhkodostupnykh i vysnazhenykh plastiv. Kharkiv: Kharkivs'kyy natsional'nyy universytet mis'koho hospodarstva imeni O. M. Beketova, NTU «Kharkivs'kyy politekhnichnyy instytut», TOV NTP «Burova tekhnika», L'viv, Vydavnytstvo «Novyy Svit – 2000», 2023. – 312 s.

8. Raseev S. Thermal and catalytic processes in petroleum refining / Serge Raseev. – Boca Raton : CRC Press, 2003. – 936 p.

9. Metodyka ta osoblyvosti doslidzhen filtratsiynykh vlastyvostei ushchilnennykh hlybokozaliahaiuchykh hirs'kykh porid / Zimin O. L., Zezekalo I. H. // Visnyk NTU «KhPI» №1(11)'2024 r, 17-24, <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2024.01.03>

10. Marcilly C. Acido-basic catalysis: application to refining and petrochemistry. Vol. 1 / C. Marcilly. – Michigan : Editions Technip, 2005. – 896 p.

11. Mario L. Occelli. (2010). Advances in Fluid Catalytic Cracking: Testing, Characterization, and Environmental Regulations. CRC Press: Boca Raton, p. – 408 https://doi.org/10.1142/9781860949555_0005

12. Atsuaki Arai, Iwao Ichikizaki. Syntheses of γ -Ionone Analogues. I–II. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1961, Vol.34, No.11. 1571 – 1583. <https://doi.org/10.1246/bcsj.34.1571>

Відомості про авторів / About the Authors

Подольак Микола Миколайович (Podoliak Mykola) – аспірант кафедри нафтогазової інженерії та технологій, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-3846-5844>; e-mail: kolyapodolyak91@gmail.com

Зезекало Іван Гаврилович (Zezekalo Ivan) – професор кафедри нафтогазової інженерії та технологій, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9962-6905>; e-mail: 2012.nadra@gmail.com