Міністерство освіти і науки України
Національний університет
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»
Кафедра нафтогазової інженерії та технологій

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИЛУЧЕННЯ ВИСОКОВ'ЯЗКОЇ НАФТИ НА ОСНОВІ ТЕРМОКАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Розробив студент групи 601МВ Нестеренко В.А.
Керівник роботи Педченко М.М.

2024

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Навчально-науковий інститут нафти і газу
Кафедра нафтогазової інженерії та технологій
Спеціальність 185 Нафтогазова інженерія та технології

До захисту
завідувач кафедри
в.о. директора ННІНГ
_____
С.І. Вдовиченко

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

на тему *Підвищення ефективності вилучення високов'язкої нафти на основі термокаталітичних процесів*

Пояснювальна записка

Керівник
к.т.н., доц. Педченко М.М.
посада, наук. ступінь, ПІБ
_____
підпис, дата,

Виконавець роботи
Нестеренко В.А.
студент, ПІБ
група 601 МВ
_____
підпис, дата

Консультант за 1 розділом
Педченко М.М., к.т.н., доц.
_____
посада, наук.ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 2 розділом
доц. Михайловська О.В.
_____
посада, наук.ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 3 розділом
ст. викладач Нестеренко А.В.
_____
посада, наук.ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 4 розділом
к.т.н., доцент Рубель А.П.
_____
посада, *наук.ступінь, ПІБ, підпис*

Консультант за 5 розділом
_____
_____
посада, *наук.ступінь, ПІБ, підпис*

Дата захисту 20.01.2025 р.

Полтава, 2024

ЗАТВЕРДЖЕНО
Наказ Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України
29 березня 2012 року № 384

Форма № Н-9.01

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»
(повне найменування вищого навчального закладу)

Навчально-науковий інститут нафти і газу
Кафедра нафтогазової інженерії та технологій
Освітньо-кваліфікаційний рівень: *Магістр*
Спеціальність *185 Нафтогазова інженерія та технології*
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
в. о. директора
"____" _____ 20___ року

З А В Д А Н Н Я
НА МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Нестеренко Владиславу Андрійовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) *Підвищення ефективності вилучення високов'язкої нафти на основі термокаталітичних процесів*

Керівник проекту (роботи) *к.т.н., доц. Педченко М.М.*
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навч. закладу від "09" _08_ 2024 року №_8118-ф.а_

2. Строк подання студентом проекту (роботи) 15. 01. 2025 р.

3. Вихідні дані до проекту (роботи) *1. Mark D. Zoback, Arjun H. Kohli (2019). Unconventional Reservoir Geomechanics Shale Gas, Tight Oil, and Induced Seismicity. Stanford University, California, 480 p., 2. Larysa Pedchenko, Jerzy Kicki, & Mykhailo Pedchenko (2020) Improvement of the bitumen extraction technology from bituminous sand deposits. Ukrainian School of Mining Engineering, Berdiansk, Ukraine, September 7-11, 2020. E3S Web Conf. Vol. 201, 01004, 3. Патент на корисну модель №139446. Спосіб видобування природного бітуму і високов'язкої нафти / опубл. 10.01.2020, бюл. № 1/2020, – 5 с. 4. Pedchenko, L., Pedchenko, N., Manhura, A. & Pedchenko, M. (2019) Development of natural bitumen (bituminous sands) deposits based on the borehole hydro-extraction technology. Ukrainian School of Mining Engineering, Berdiansk, Ukraine, September 3–7, 2019. E3S Web Conf. Vol. 123*

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

Вступ. 1. Аналіз технологій розробки покладів високов'язких нафт.
2. Каталітичні процеси і каталізатори для зниження в'язкості нафти.
3. Технологія видобування природних бітумів на основі свердловинного гідровидобутку.
4. Моделювання процесів розробки покладів високов'язких нафт і бітумів способом СГВ.

5. Перелік графічного матеріалу

1) Принципова схема реалізації технології. 2) Ілюстрація механізму виділення бітуму/високов'язкої нафти із породи. 3) Приклад способу свердловинного гідровидобутку корисних копалин. 4) Спосіб розробки покладів бітуму на основі свердловинного гідровидобутку. 5) Принципова схема способу видобування природного бітуму

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	к.т.н., доц. Педченко М.М.		
2	доц. Михайловська О.В		
3	Ст. викладач Нестеренко В.В.		
4	к.т.н. доц. Рубель В.П.		

7. Дата видачі завдання 2024 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Етапи підготовки	Термін виконання
1	Інформаційно-оглядова частина	
2	Експериментальна частина	
3	Теоретична частина (Аналітика. Статистика. Моделювання)	
4	Впровадження результатів досліджень	
5	Оформлення та узгодження роботи	12.12 24
6	Попередні захисти робіт	16.12.24
7	Захист магістерської роботи	20.01.25

Студент _____ *Нестеренко В.А.*
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник роботи _____ *Педченко М.М.*
(підпис) (прізвище та ініціали)

ЗМІСТ

Вступ 4

Розділ І. Аналіз технологій розробки покладів високов'язких нафт 7

1.1. Властивості ресурси і високов'язких нафт 7

1.2. Аналіз способів розробки покладів високов'язких нафт і природних бітумів 10

1.3. Висновки по розділу та визначення задач дослідження 27

Розділ ІІ. Каталітичні процеси і каталізатори для зниження в'язкості нафти. Каталітичні процеси і каталізатори для зниження в'язкості нафти 29

2.1. Каталітичні процеси 29

2.2. Водорозчинні каталізатори 33

2.3. Маслорозчинні каталізатори 34

2.4. Твердий кислотний каталізатор 35

2.5. Дисперсні каталізатори і супердисперсні нанокаталізатори 37

2.6. Хімічні реакції при модернізації 40

2.7. Каталітичні ефекти 41

2.8. Каталітичний акватермоліз 46

2.9. Висновки до розділу ІІ 48

Розділ ІІІ. Технологія видобування природних бітумів на основі свердловинного гідровидобутку 50

3.1. Технологія свердловиного гідровидобутку 50

3.2. Технологія на основі свердловинного гідровидобутку 52

3.3. Деталізація елементів видобувного комплексу і орієнтовний матеріальний баланс технології 62

3.4. Розрахунок технологічного процесу 65

3.5. Висновки до розділу ІІІ 80

Розділ IV. Моделювання процесів розробки покладів високов'язких нафт і бітумів способом СГВ 82

4.1. Моделювання динаміки теплообміну в системі «продуктивний пласт – колона видобувного комплексу - робоча рідина» 82

4.2. Висновки до розділу IV 88

Основні висновки 89

Література 90

ВСТУП

Актуальність теми. Всупереч поширеним в різних колах думкам Україна є державою з досить потужним вуглеводневим потенціалом надр [1], який складається як з традиційних, так і з нетрадиційних джерел вуглеводнів. В Україні це насамперед високов'язка нафта (ВВН) та природні бітуми (ПБ), освоєння запасів яких успішно реалізують в США, Канаді та інших країнах світу. За оцінкою ООН, світові геологічні ресурси природних бітумів становлять приблизно 260 млрд т, а їх видобувні ресурси 70 млрд т. Для України вони вкрай актуальні, оскільки є комплексною сировиною для цілої низки галузей народного господарства, але на сьогоднішній день їм не приділяють належної уваги [2].

Нафтові піски, суміш бітуму, пісків, води і глини, характеризуються високою в'язкістю понад 10000 сП і низькою щільність API [96]. Такі несприятливі характеристики не дозволили нафтоносним піскам стати комерційним джерелом енергії протягом тривалого часу. З розвитком нових технологій розвиток бізнесу нафтоносних пісків став можливим.

В Україні є всі геологічні передумови для формування великих промислових скупчень високов'язкої нафти та природних бітумів. Але ступінь їх розвіданості в Україні надзвичайно низький, оскільки цілеспрямовані пошуково-розвідувальні роботи з метою виявлення їх скупчень не проводяться і не проводилися. Всі відомі поклади були відкриті попутно під час пошуків нафти і газу, а їх запаси тривалий час вважалися позабалансовими і в підрахунках запасів не враховувалися [2].

Сучасний стан вивчення високов'язких нафт (ВВН) та природних бітумів (ПБ) дозволяє говорити, що вони істотно відрізняються від традиційних нафт за хімічним складом, фізико-хімічними властивостями, ступенем взаємодії із вміщуючими породами та характером насичення порового середовища останніх, що суттєво впливає на їх ступінь вилучення з надр. Тому методи і підходи, які застосовуються при розвідці, розробці, видобутку і переробці

традиційних нафт не можуть безпосередньо впроваджуватися на покладах високов'язких нафт та природних бітумів [2].

На сьогодні технології їх видобутку не охоплюють весь інтервал глибин залягання покладів природного бітуму. Крім того існують проблеми значної енерговитратності існуючих технологій і негативного впливу на навколишнє середовище.

Таким чином, існуючі технології видобутку важких нафт і бітумів все ще мають ряд недоліків, а отже потребують удосконалення.

Тому метою роботи був аналіз варіантів підвищення ефективності видобутку важких нафт і бітумів та розроблення пропозиції щодо удосконалення технології.

Для досягнення поставленої мети визначені задачі:

– проаналізувати сучасний стан і тенденції розвитку технологій розробки покладів важкої нафти і природних бітумів;

– проаналізувати існуючі технології розробки покладів бітуму і високов'язких нафт;

– проаналізувати особливості технології свердловинного гідровидобутку і перспективи застосування її елементів при розробці покладів важкої нафти і природних бітумів;

– здійснити комп'ютерне моделювання термодинамічних процесів, які відбуваються в продуктивному пласті в процесі його розбурювання з одночасною циркуляцією теплоногія.

Об'єкт дослідження – технологічні процеси розробки покладів важкої нафти і природних бітумів.

Предметом дослідження – параметри термокаталітичних процесів і технології гідровидобутку при розробці покладів високов'язкої нафти і природних бітумів.

Методи дослідження. Теоретичні положення роботи базуються на класичних положеннях теорії тепломасообміну і технічної гідромеханіки (процеси дезінтеграції породи, зниження в'язкості природного бітуму у наслідок нагрівання), а також теоретичних основ розділення дисперсних систем (екстракція бітуму). Для дослідження термодинамічних процесів в продуктивному пласті використано метод математичного моделювання.

Наукова новизна одержаних результатів:

– удосконалено спосіб видобування бітуму зі слабозцементованих колекторів який передбачає: переведення породи безпосередньо у виробці в склад гідросуміші; зниження в'язкості бітуму під впливом розчинника, підвищеної температури і каталітичних процесів; його флотацію внесеним газоподібним агентом і вилучення на поверхню в складі концентрованої гідросуміші газліфтним способом.

Практичне значення роботи полягає у обгрунтуванні принципової можливості видобування високов'язкої нафти і бітуму зі слабозцементованих колекторів при поєднанні термокаталітичних процесів і елементів технології гідровидобутку.

Структура і обсяг роботи. Магістерська робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи становить 95 сторінки, із них основного тексту 83 сторінок, 17 рисунків за текстом, 6 таблиць за текстом, список використаних джерел із 104 найменувань на 7 сторінках.

Розділ І. АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ РОЗРОБКИ ПОКЛАДІВ ВИСОКОВ'ЯЗКИХ НАФТ

1.1. Властивості і ресурси високов'язких нафт

Незважаючи на те, що прогрес у розвитку відновлюваної енергії, є досить обнадійливим, очікується, газ і нафта задовольнлять близько 55% енергетичних потреб людства в 2040 році, у той же час, джерела відновлювальної енергії покриють тільки 17%. Ресурси нетрадиційних вуглеводнів, такі як бітум, сланці, важка і надважка нафта та нафтоносні піски, вважаються суттєвими чинниками пом'якшення кризи енергетичних ресурсів.

Більшість запасів вуглеводнів у світі характеризуються як важка нафта або надважка нафта. Будучи основними ресурсами вуглеводнів у світі, їх ефективна розробка має значний вплив на загальне енергопостачання світу [1]. Глобальна потреба в паливі зростає, тоді як запаси традиційної сирої нафти зменшуються, що призводить до значного збільшення потреби в альтернативних (нетрадиційних) джерелах енергії [2]. У результаті останнім часом нетрадиційні джерела, такі як природний бітум і важка нафта, стали ключовими джерелами викопного палива [3].

Враховуючи зростаючий світовий дефіцит енергії, ресурси бітумів і важкої нафти, без сумнівів, є одними з найцінніших енергетичних ресурсів. Важка нафт і бітум розглядаються як альтернатива традиційній нафті через їх широке поширення в світі та величезні запаси [4].

У світі були виявлені значні запаси важкої нафти з оцінками ресурсів і видобувних запасів, 991,18 мільярдів тон і 126,74 мільярдів тон відповідно [5]. Насправді на важку нафту припадає близько 70% загальних світових запасів нафти [6]. Відносно великі ресурси важкої нафти в основному розташовані в Канаді, Сполучених Штатах, Венесуелі, Китаї, Індонезії.

Світові геологічні запаси важкої нафти становлять близько 815 млрд тон, що становить близько 70 % загальних світових запасів нафти [7] (рис. 1.1).

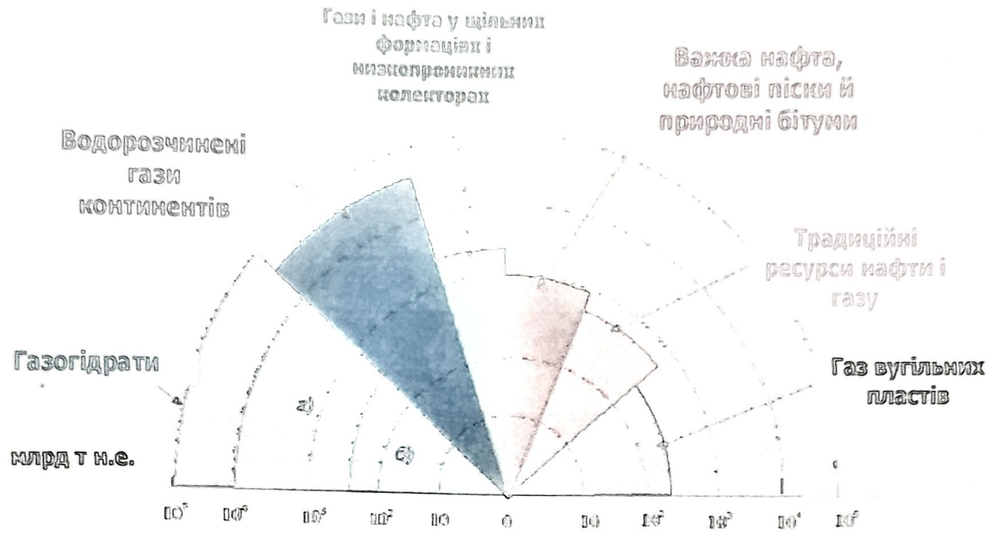


Рисунок 1.1. – Співвідношення світових запасів вуглеводнів

Наприклад, запаси важкої нафти і бітуму тільки в басейні Альберти (Канада) становлять понад 300 [8]. На поклади важкої нафти також багатий Китай (підтверджені запаси близько 4 млрд т), які переважно розподілені на родовищах Сіньцзян, Шенлі, Ляохе, Хенань тощо [9]. Завдяки значному розповсюдженню та колосальним запасам бітуму і важкої нафти ефективна їх розробка привертає увагу науковців всього світу [10].

Нетрадиційні вуглеводні починають видобувати чи, щонайменше, інтенсивно вивчати у Канаді, США, Австралії, Аргентині, Китаї, Великій Британії, Німеччині, Швеції тощо.

В Україні існують всі необхідні геологічні передумови для формування значних промислових покладів природних бітумів та високов'язкої нафти. Однак, ступінь їх геологічної розвіданості, за окреми винятками деяких покладів на Бугруватівському, Бахмацькому, Яблунівському, Скоробагатьківському, Коханівському, Орховицькому родовищах дуже низький. Це пов'язано в значній мірі з тим, що системні і цілеспрямовані пошуково-розвідувальні заходи для виявлення в Україні промислових

скупчень природних бітумів і високов'язких нафт не проводилось. Відомі на сьогодні поклади було попутно відкрито під час розвідки на газ і нафту, а встановлені їх запаси довгий час відносили до позабалансових і не враховувалися в процесі підрахунку запасів [2].

Природні бітуми (ПБ) і високовязкі нафти – органічного походження корисні копалини, що залягають у надрах в в'язкому, в'язко-пластичному і твердому станах із первинною вуглеводневою основою.

Бітумінозні піски – один з видів корисних горючих копалин, джерело альтернативної нафти, що являють собою суміш глини і піску, просочені смолянистою в'язкою вуглеводневою рідиною (бітумом). Частка бітуму в продуктивній породі коливається в межах 5-20 % масових.

Бітумінозна нафта включає від 25 до 75% мас. асфальтено-смолистих компонентів, має щільність в межах 0,965-1,22 г/см^3, аномально високу в'язкість (10^4 мПа с і вище). Природний бітум від малов'язких нафт відрізняються значним вмістом металів і сірки, особливо V_2O_5 (п'ятиокису ванадію) і нікелю в концентраціях, які можна порівняти з їх вмістом у рудах промислових родовищ (наприкла, до 3500 – 7800 г / т V_2O_5). У ПБ виявлено більше 40 різноманітних вуглеводневих компонентів. Поклади природних бітумах варто оцінювати не тільки як важливе джерело мінерального джерела для отримання нафти та продуктів її переробки, а і з позицій цінної полікомпонентної сировини [5].

Родовища природних бітумів і високовязких нафт можуть бути штокові пластові і жильні. Пластові поклади (до 60 м) часто охоплюють тисячі км^2 (наприклад Атабаска, Канада). Штокові і жильні родовища виникають на шляху міграції вуглеводнів у вертикальному напрямку в зонах розривів і тектонічних тріщинах. Найбільші жильні поклади (тіла) відкрито в Туреччині (Авгамасья, Харбол) при потужності пласта продуктивної породи 20-80 м досягають довжини близько 3,5 км і просліжуються до глибини близько 500 метрів. Покривні поклади фомуються за рахунок витікання на поверхню рідкої нафти. Відомі асфальтові озера (Піч-Лейк на о. Тринідад, Охінске на Сахаліні, Гуаноко в Венесуелі). ПБ генетично являють собою похідні нафти

на різних стадіях дегазації (асфальти, асфальтени, мальти), які втратили леткі фракції. Нафтоносні піски Канади утворилися орієнтовно 60-100 млн років тому у наслідок міграції в піщані осадові відкладеннях східної Альберти зі сланцевої породи у районі Скелястих гір (у напрямку на схід і вгору). Там мікроорганізми споживали нафту, відбираючи всі низькомолекулярні сполуки і залишаючи лише важкі і складні молекули, які утворили в'язкий і щільний бітум. Бітумні піски містять 80-85% породи, 9-13% бітуму, 15% -3-7% води. При цьому 30% твердих частинок являють собож глинисті фракції з діаметром частинок до 44 мкм). Складнісь видобутку ПБ полягає в небхідності відокремлення бітуму з піщинок і з частинок глини мікронного і субмікронного діаметру.

Підходи і методи, які використовуються при пошуку, видобутку, підготовці і переробці легкої нафти не можна безпосередньо реалізувати на покладах природних бітумів і високов'язких нафт. Її основною відмінністю від традиційної більш легкої нафти є те, що перші являють собою молекулярні рідини, а ПБ ВВН і – колоїдні системи з аморфню будовою. Групи вуглеводнів до складу ВВН і бітуму входять у певних співвідношеннях. Це визначає їх властивості і структуру [2].

Отже, розвідка та видобування природних бітумів і високов'язких нафт в масштабах промислового виробництва вимагає науково обгрунтованих підходів, пошуку нових технологічних рішень, які враховують їх специфіку.

1.2. Аналіз способів розробки покладів високовязких нафт і природних бітумів

Високе співвідношення рухливості між водою та нафтою призводить до низької ефективності витіснення та низького коефіцієнта вилучення нафти на рівні 5–10% на стадії заводнення [11]. Тому, економічна життєздатність їх виробництва, очевидно, є слабкою, а коефіцієнти відновлення, що відповідають первинним і вторинним технологіям, у сукупності складають від 20 до 25% [12].

Видобуток вуглеводню з покладів важкої нафти може бути складним через її високу в'язкість і низьку рухливість. Використання звичайних методів підвищення вилучення нафти у важких нафтових пластах, включаючи закачування води, газу та хімікатів, може вплинути на кінцевий видобуток. Ці методи, порівняно з термальними, мають нижчу ефективність через сильну гідрофобність породи, високу різницю в'язкості між витісняючою та витісненою рідинами та явище в'язкого пальця [13]. Традиційний видобуток нафти відрізняється від видобутку важкої нафти, оскільки останній вимагає використання спеціальних методів підвищення продуктивності, таких як вдування пари, теплова та хімічна обробка та інші методи, які довели свою здатність видобувати важку нафту [14].

1.2.1. Теплові методи

Поклади важкої нафти зазвичай класифікують як пласти, що містять вуглеводні з високою в'язкістю та високою щільністю за фактичної температури покладу. Висока в'язкість і щільність є найбільш несприятливими властивостями важкої нафти при її видобутку. Висока в'язкість та низька рухливість важкої нафти зумовлені значним вмістом асфальтену (в межах 20-60 мас.%), міжмолекулярною взаємодією, наявністю гетероатомних з'єднань і металів. Це створює ряд технічних проблем під час видобутку, переробки та транспортування важкої нафти [1].

Зниження в'язкості та покращення текучості є основними методами, які використовуються для розробки ресурсів важкої нафти. Враховуючи температурну чутливість характеристик важкої нафти, термічне відновлення завжди було основним методом, що використовується для відновлення важкої нафти.

Зниження в'язкості нафти та покращення її якості в пласті є одними із стратегій, яких можна досягти за допомогою термічних методів для важких нафтових пластів. Для підтримання рентабельності видобутку важкої нафти / бітуму практично завжди необхідні заходи щодо зниження її в'язкості.

Кожен із термічних методів, таких як закачування гарячої води, закачування пари, гравітаційний дренаж за допомогою пари (SAGD) і спалювання на місці, зменшує в`язкість нафти та сприяє підвищенню рухливості, що призводить до більшого видобутку нафти з цих пластів. Однак при використанні високотемпературного впорскування рідини існує необхідність подачі великого об'єму первинної рідини (води) і високої енергії для підвищення її температури. Крім того, висока температура таких рідин викликає корозію пов'язаного польового обладнання [16].

У той же час, зниження в'язкості важкої нафти можна досягти у результаті порушення структур асфальтенів будь-яким способом.

Враховуючи це, для підвищення рівня вилучення важкої нафти/бітуму, було розроблено ряд технологій які умовно можна розділити на термічні, методи на основі розчинників і хімічні методи [2]. При цьому, найбільш поширеними є термічні методи (передбачають введення у пласт теплової енергії), такі як циклічне парове стимулювання (CSS), заводнення парою (SF), пластове горіння (ISC) і парогравітаційний дренаж (SAGD), термохімічне комбіноване заводнення [3].

Серед теплових методів видобутку важкої нафти / бітуму одним із перспективних є Steam Assisted Gravity Drenage (SAGD). Він передбачає закачування пари в пласт через горизонтальну (або вертикальну) свердловини, розташовану над іншою горизонтальною видобувною свердловиною [4].

Для в'язкої нафти, у якої відсутня фільтраційна спроможність за фактичних пластових умов, проводиться етап попереднього підігріву породи в колекторі для створення теплового зв'язку між видобувними та нагнітальними свердловинами. По завершенню етапу прогріву закачана пара активно впливає на породу продуктивного пласта, утворюючи парову камеру. Поступово парова камера розширюється вгору та в боки і передає тепло нафті.

Для реалізації технології SAGD придатні продуктивні пласти незначної глибини залягання, високої проникності і незначної неоднорідності [7]. При цьому, технологія передбачає ряд вимог до ефективної товщини продуктивного шару (понад 15-20 м).

Технологія SAGD передбачає використання сили тяжіння для видобутку нафти. Тому способи на основі парової стимуляції більш ефективні для розробки покладів звичайної важкої нафти, але менш ефективні при видобутку надважкої нафти.

У той же час. введення пари має обмежений вплив на зниження в'язкості та покращення компонентного складу нафти. Крім того, через реакції конденсації та полімеризації, закачування пари призводить до збільшення в'язкості нафти після її вилучення на поверхню [8].

Метод закачування пари має ряд і інших суттєвих недоліків, таких як висока собівартість, швидке зростання вмісту води в продукції, значні втрати тепла (парова камера віддає значну кількість тепла оточуючій породі і особливо при розробці малопотужних але глибокозалягаючих пластів), високе споживання енергії, значні викиди вуглекислого газу [9-11]. Все це викликало необхідність розроблення більш ефективних технологій. У результаті за останні роки було розроблено ряд модифікацій SAGD: Vapour Extraction – вилучення нафти за допомогою пароподібного розчинника (Vapex), Expanding Solvent SAGD – парогравітаційний вплив з додаванням розчинника (ES-SAGD), Solvent Aided Process – процес з додаванням розчинника (SAP), Steam Alternating Solvent – чергування закачування пари та розчинника (SAS) та ін.

1.2.3. Технології вилучення бітуму в місті його залягання (*in-situ*)

Технології *in-situ* потрібні для вилучення бітуму/ важкої нафти із більш глибоких поклададів. Вважається, що близько 80% бітумовмісних пісків прінції Альберта (Канада) і майже всі бітумінозні піски венесуели

знаходяться значно глибше нижнього рівня застосування кар'єрного видобутку.

Існує два альтернативних способи вилучення бітуму: термічна обробка (наприклад, суха перегонка) і екстракція розчинниками. В обох випадках необхідно високе енергоспоживання, в першому випадку – через погану регенерацію внесеного тепла та спалювання частини ресурсів, а в другому – з огляду на необхідність розділення розчинника і бітуму та втрат розчинника зважаючи на неповну десорбцію паром.

Для екстракції синтетичної сировини з бітумінозного піску до теперішнього часу використовували різні способи термічної обробки (піролізу) і способи екстракції розчинником. Відомо, що деякі з термічних способів включають в себе використання великої кількості посудин типу горизонтальної або вертикальної реторти або їх різновидів.

Відомі деякі способи екстракції розчинниками бітумінозного піску з Західних штатів США і описані в патентах США N 4.054.504 і 4.054.506.

У варіанті свердловинного видобутку in-situ, перш за все застосовується спосіб циклічної парової стимуляції (CSS). У методі водяна пара при температурі 250 - 400 °C закачується у свердловину. Вона проникає по пласту, нагріваючи бітум і знижуючи його в'язкість. Потім, після декількох днів або тижнів витримки гарячу нафту в суміші з конденсатом пари, протягом місяців чи тижнів викачують. Далі операцію повторюють. Однак, спосіб CSS для накопичення розігрітої нафти потребує зупинку промислового обладнання протягом кількох тижнів. На додаток коефіцієнт вилучення спосібу CSS, не перевищує 20-25 відсотків.

Гравітаційний дренаж водяною парою (SAGD) - ще один прогресивний спосіб in-situ. Спосіб передбачає буріння двох горизонтальних свердловин: першу у нижній частині пласта, другу на п'ять-шість метрів вище (рис.1.2). Протяжність свердловин може сягати кількох кілометрів у різних напрямках. Пара подається у верхню свердловину і розплавляє бітум, який поступово стікає в нижню свердловину. Отримана рідка нафта, змішана з конденсатом

водяної пари, відбирається на поверхню. Коефіцієнт вилучення бітуму/нафти становить 40-60 %.

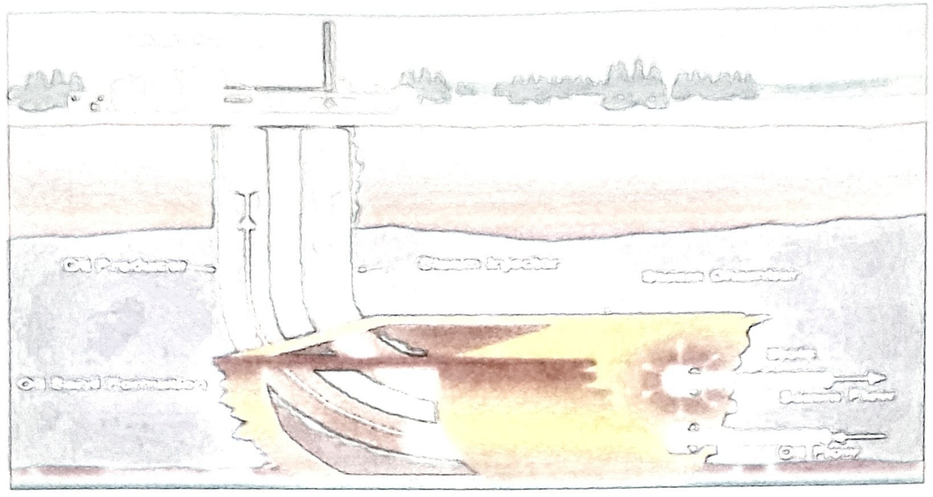


Рисунок 1.2 –Схема методу парогрвітаційного дренажу (SAGD)

При цьому у результаті кондуктивної передачі тепла відбувається розігрів породи пласта між нагнітальною та видобувною свердловинами, зменшується в'язкість нафти/бітуму в даній зоні і забезпечується гідродинамічний контакт між свердловинами. На основному етапі видобутку проводиться нагнітання пари тільки у нагнітальну свердловину.

Відомі також «холодні» способи видобутку важкої нафти/бітуму, які передбачають обробку пласта розчинником замість подачі пари (метод VAPEX). Метод VAPEX (видобуток за допомогою парів розчинника) передбачає використання суміші розчинників (метан, пропан, бутані і нафта), які закачується через верхню горизонтальну свердловину у пласт у паровій фазі. Пари розчинника змішується із нафтою/бітум знижуючи його в'язкість. Видобутку проходить через нижню свердловину. Процес не передбачає використання води і не продукує CO_2. Однак даний спосіб не знайшов на даний час широкої реалізації оскільки ряд важливих технічних і технологічних проблем ще не вирішено (розчинення проходить порівняно повільно, відновлення розчинника є неповним).

Гібридна технологія SAP передбачає застосування парів розчинника у результаті поступового зменшення кількості закачаної пари, споживання теплової енергії, а, отже, і виділення CO_2.

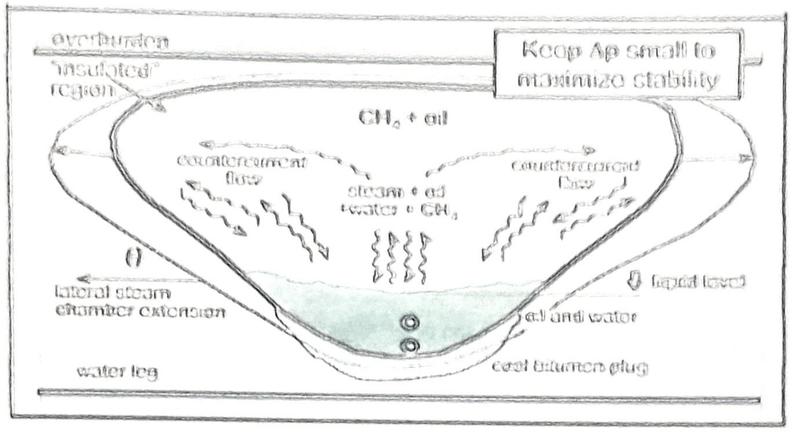


Рисунок 1.3 Принципова схема реалізації технології VAPEX

Однак, дані способи мають два важливих недоліки:

- відносно висока собівартість вилученої нафти;
- значний негативний вплив на навколишнє середовище.

Новий метод N-Solv – модифікована технологія закачування в пласт розчинника – дозволяє інтенсифікувати видобуток бітуму з нафтоносних пісків, знизити її собівартість звести і мінімалізувати негативний вплив на природу (рис. 1.4.).

Технологія N-Solv у якості розчинника використовує газ пропан. Це потребує суттєво меншої кількості теплової енергії порівнянно із використанням водяної пари. Розчинник закачують нафтоносний пласт при невисокій температурі (близько 50°C). Розчинник розчиняє нафту/бітум, найбіль важкі його компоненти виділяються в осад і залишаються в пласті, а суміш розчинника і більш легких компонентів нафти. Розчинник після відгонки від видобутої нафти придатний для повторного закачування. Крім того, отриманий продукт має значно меншу в'язкою порівняно із

традиційними способами in-situ, і його можна відразу без додаткової підготовки транспортувати по трубопроводу.

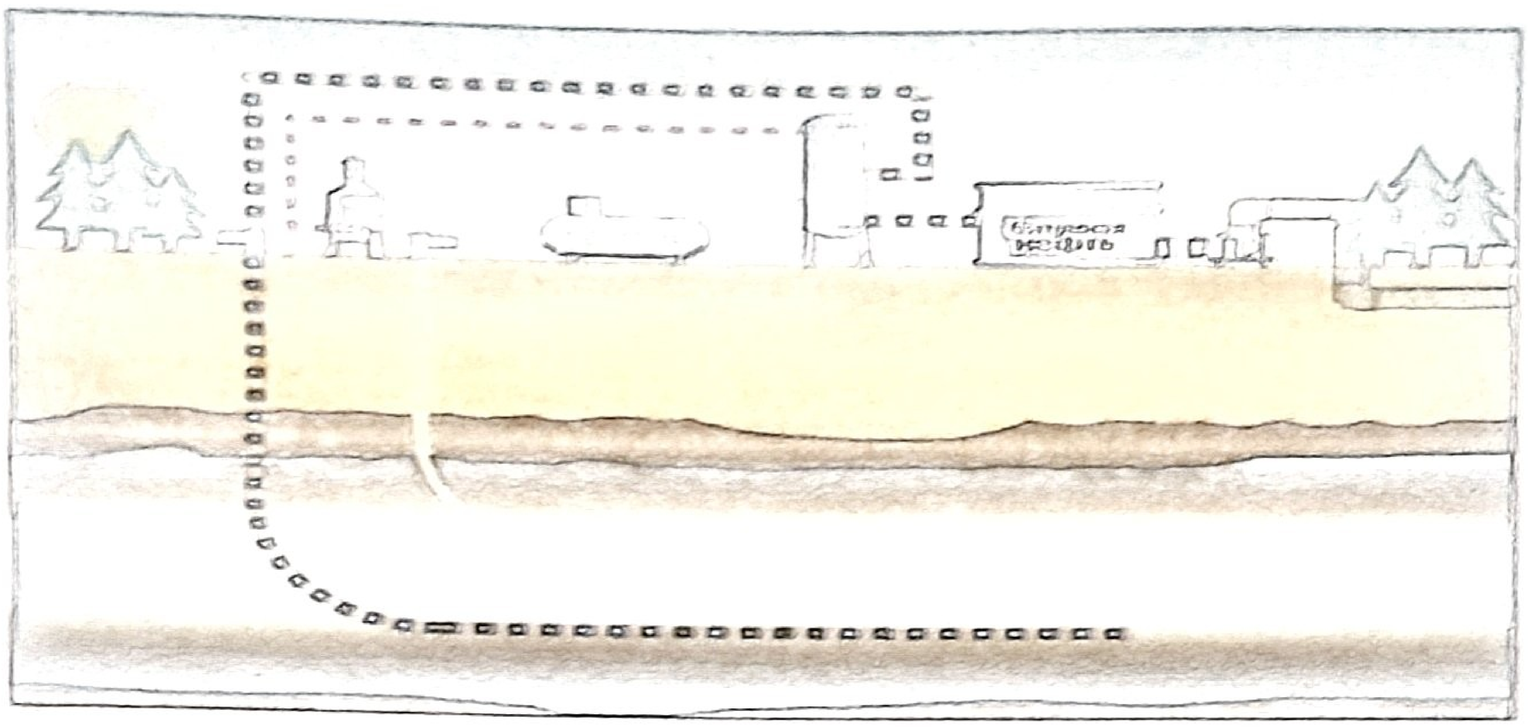


Рисунок 1.4 – Технологія розробки бітумінозних пісків N-Solv

Сама ідея закачувати газ у якості розчинника для вилучення нафти була запатентована ще у 1970-х роках. Онак через досить низьку швидкість розчинення бітуму порівнянно зі швидкістю газу в пласті технологія виявилася не придатною. Розвиток сучасних способів видобутку дозволив довести дану ідею до практичної реалізації. Використання горизонтального буріння, адаптованого для реалізації в нафтових пісках, дозволило суттєво збільшити площу контакту газу з продуктивною породою і, відповідно, інтенсифікувати розчинення бітуму)нафти, а також інтенсифікувати темпи відбору вуглеводнів. Модернізація технології N-solv шляхом нагрівання розчинника, а також сепарації його від домішок метану значно підвищило її ефективність. Було встановлено, що присутність CH_4 в пласті суттєво погіршує теплообмін на межі «бітум – розчинник». А використання очищеного розчинника, нагрітого до відносно помірної температури, забезпечує ефективний процес вилучення бітуму з пласта.

Випробування даної технології на бітумних пісках Атабаски продемонструвало суттєво вищу ефективність N-solv порівнянно з технологією VAPEX, а також широко впровадженим методом SAGD. Застосування даної технології окупається значно швидше, але при меншому

рівні ризиків. Метод N-Solv буде рентабельним навіть при ціні на нафту на рівні 30 доларів США за барель.

1.2.4. Використання розчинників

Видобуток і транспортування важкої нафти залишається однією з найважливіших проблем через високу в'язкість, пов'язану з високим вмістом важких сполук, таких як асфальтени та смоли [3].

Асфальтен має дуже складну структуру, яка представлена лише гіпотетично [11]. Він має високий рівень багатоядерних ароматичних кілець, які мають алкільні бічні ланцюги та включають гетероатоми, такі як O, S та N. Гетероатоми, а також металоорганічні складові (Ni, V та Fe) сприяють до полярної структури асфальтену, який може асоціюватися в сирій нафті та утворювати агрегат [9].

Дисперсія асфальтенів є ефективним методом зниження в'язкості важких нафт і підвищення вилучення [13].

Органічні алканові розчинники (переважно етан або пропан) використовуються для розбавлення важкої нафти та зниження її в'язкості, тим самим підвищуючи видобуток важкої нафти [25].

Асфальтени, що входять в склад бітумів і важких нафт розчинні в ароматичних вуглеводнях (наприклад толуолі), однак нерозчинні в легких парафінових розчинниках (наприклад пентан, бутан, гептан, які є найбільш використовуваними). В роботі [12] було розроблено та запропоновано технологію SAGD з одночасним веденням розчинника. У процесі видобутку розчинник вводять у пласт через нагнітальну свердловину. Оскільки, розчинники можуть розчинятися в нафті, а отже підвищити її рухливість поблизу межі парової камери.

Важливе значення у зниженні в'язкості важкої нафти/бітуму та підвищенні ефективності процесу теплопередачі відіграє фазовий стан вуглеводневих розчинників. Фактично тільки *н*-гексан і *н*-гептан при термобаричних параметрах технологічного процесу, мають параметри

фазової рівноваги, близькі до параметрів води, а отже можуть використовуватися у якості розчинників [12].

Термічні процеси введення вуглеводневого розчинника використовують перегріті компоненти (як правило, пропан або бутан). В процесі ES-SAGD суміш парів води і розчинника подається у парову камеру та рухається до її межі. На межі камери пари конденсуються і приховане тепло конденсації передається важкій нафті/бітуму. При цьому, розчинник дифундує в бітум та знижує його в'язкість значно нижче в'язкості, яку можна отримати тільки за допомогою водяної пари. В паровій камері утворюється емульсія з розчинника, бітуму та пластової води. Під дією гравітацію емульсія рухається до видобувної свердловини і далі видобувається на поверхню.

Лабораторні дослідження, наведені в роботі [13] підтвердили, що при різних термобаричних умовах різні типи нафти мають свої оптимальні компонентні склади розчинників. У 2002 році компанія Pan Canadian запустила пілотний проект з використанням розчинників (SAP) [14]. Невдовзі після початку закачування бутану дебіт нафти виріс більш ніж на 50%. Після припинення закачування розчинника він знизився до прогнозованого рівня для методу SAGD. При цьому вихід розчинника перевищив 70%.

Однак, у нафтовмісній породі час дифузії органічного розчинника значно довший за час термічної дифузії водяної пари. Тому для парів води та розчинника складно сформувати синергічну дію на зниження в'язкості нафти. Тому методи на основі розчинників мають нижчу ефективність порівняно з традиційними методами на основі пари [15].

Широке застосування на родовищах високов'язкої нафти вуглеводневих розчинників також обмежується їх відносно високою вартістю. Крім того, при введенні вуглеводневих розчинників може порушуватись компонентна стабільність асфальтену. При зміні гідродинамічних і термодинамічних умов він може виділитись у вигляді осаду на поверхні частинок гірських порід. У результаті осад асфальтену може закупорювати порові канали продуктивного пласта [16]. Через значні коливання в процесі видобутку тиску, температури,

та складу важких нафт/бітуму, нестабільність асфальтену є суттєвою проблемою для технологій на основі розчинників.

Технологія парового заводнення з використанням розчинників також стикається з проблемами низької економічної ефективності та значних втрат розчинника в продуктивних породах [17]. Таким чином, технології з використанням розчинників є одними з найбільш перспективних. Однак їх більш широке застосування ускладнюють досить складні механізми тепло- та масообміну в поєднанні зі складною фазовою поведінкою розчинників.

Ароматичні розчинники, такі як бензол, ксилол і толуол, ефективно розчиняють асфальтен. Однак метод розбавлення важкої нафти легкими вуглеводнями обмежується їх високою вартістю та доступністю [45].

У пластах важкої нафти потрібні великі кількості ШФЛУ, і часто досягти змішуваності є непрактичним і неекономічним. [17].

В якості альтернативи для пом'якшення проблем з асфальтенами використовувалися хімічні диспергатори. Механізм включає модифікацію поверхневих властивостей молекул асфальтенів шляхом розщеплення випавшого асфальтену на частинки меншого розміру, які можуть залишатися в суспензії в нафтовій фазі, і таким чином запобігає утворенню частинками асфальтену великих агрегатів [46]. Відповідно, рухливість надважкої нафти може бути значно покращена [47].

1.2.5. Заводнення розчинами ПАР

Відносно недорогим процесом, який легко контролювати, і його можна застосовувати у важких нафтових пластах є заводнення. Однак більшість польових застосувань для видобутку важкої нафти показали погані результати [20]. Ефективність заводнення можна підвищити шляхом додавання хімікатів до розсолу. Ці хімічні речовини зазвичай поділяються на дві різні групи; полімери та лужні ПАР. Полімери додають у воду для нагнітання, щоб змінити і, можливо, оптимізувати структуру течії в пластах.

Ця мета в основному досягається за рахунок зменшення рухливості ін'єкційної рідини

Залишок нафти в зоні заводнення, як правило, затримується капілярними силами, тому поверхнево-активні речовини додають до води для нагнітання, щоб мобілізувати залишки нафти в зоні заводнення. Крім того, поверхнево-активні речовини поєднуються з ін'єкцією газу для контролю рухливості газу в пористому середовищі шляхом утворення піни [21].

Однак ці процеси є чутливими та складними, що вимагає серйозної уваги до різних факторів, таких як термічна стабільність, властивості пластових флюїдів та час утримання. Крім того, застосування хімічних процесів сильно залежить від економіки проектів, типу запасів нафти та ціни на сиру нафту [22].

Будучи широко використовуваною вторинною технологією видобутку нафти, заводнення служить економічним методом розробки покладів важкої нафти [23].Однак деякі несприятливі ефекти, такі як неоднорідність пласта та несприятливе співвідношення рухливості між водою та важкою нафтою, призводять до низького об'єму очищення та коефіцієнта вилучення нафти [24].

Таким чином, важливо знайти ефективний метод підвищення ефективності очисної роботи та підвищення нафтовіддачі в процесі заводнення. Емульсія вода-в-нафті (W/O) має значну перспективу застосування у важких нафтових пластах завдяки своїй сильній здатності контролювати рухливість. Він може ефективно стримувати в'язкі пальці під час заводнення, тим самим збільшуючи об'єм розгортки та покращуючи ефективність витіснення нафти [25]

Як правило, емульсію W/O легко утворити в процесі заводнення важкої нафти, і вона дуже стабільна завдяки природним ліпофільним поверхнево-активним речовинам, властивим важкій сирій нафті [26].

Результати показали, що емульсія W/O була стабільною та однорідною навіть після витримки протягом 30 днів [27].

Останнім часом хімічне заводнення є найпопулярнішим звичайним методом, який використовується для холодного виробництва важкої нафти, завдяки його хорошим характеристикам щодо зниження міжфазного натягу (IFT) і емульгування, а отже, зниження в'язкості важкої нафти [28].

Метою заводнення ASP є генерація мікроемульсії на місці, яка може зменшити водно-нафтовий IFT і в'язкість важкої нафти та має певну здатність розчиняти сиру нафту в пластових умовах. Ефективність заводнення ASP у суворих умовах пласта (висока температура, висока солоність і висока твердість розсолу) також розглядалася шляхом зміни структури поверхнево-активної речовини та типу використовуваного лугу [29].

Нещодавно Quintero та ін. виявлено, що мікроемульсії можуть відновлювати пошкодження пристовольної рідини та розчиняти асфальтени внаслідок їх характеристик високих швидкостей розчинення нафти та низького IFT з сирої нафти [30].

Оскільки мікроемульсія може розчиняти асфальтен, успіх мікроемульсійного заводнення в пластах легкої нафти дав нову пропозицію щодо мікроемульсійного заводнення у важких нафтових пластах. Деякі дослідники провели попередні дослідження затоплення ASP у пластах важкої нафти [31].

Було показано, що аніонні та неіонні поверхнево-активні речовини генерують синергічний ефект у формуванні стабільної емульсії O/W та низької в'язкості [32].

Були запропоновані «пакети поверхнево-активних речовин» для формування емульсій вуглеводень у воді, які містять водорозчинний хімічна поверхнево-активна речовина або комбінація водорозчинних хімічних та/або біологічних ко-поверхнево-активних речовин, переважно неіонних та аніонних поверхнево-активних речовин, разом із біоемульгатором [33]. Зокрема, біоемульгатор має високу молекулярну масу, високоспецифічну тривимірну структуру та помірну розчинність у вуглеводнях.

Додецилсульфонат натрію (SDS) було обрано як емульгатор для отримання емульсій O/W, коли вміст води був вищим за 30% [34]. Крім того, SDS ефективно зменшив IFT масло-вода та досягнув зміни змочуваності від масляного до води.

Однак умови фазової проникності та утворення емульсії O/W все ще знижує ефективність технології. Недоліками такої є взаємодія між полімером і поверхнево-активною речовиною, втрата поверхнево-активної речовини та хроматографічне розділення різних компонентів [35].

За останні 40 років відповідні дослідження досягли значного прогресу в підготовці, застосуванні та механізмі дії водорозчинних високомолекулярних речовин. Проте численні невирішені проблеми, пов'язані з диспергуванням, емульгуванням і ефективністю відповідності, все ще знаходяться в центрі уваги на даний момент і в майбутньому [36].

Частина водорозчинних високомолекулярних речовин, як допоміжний метод зниження в'язкості, має вищий коефіцієнт зниження в'язкості та вилучення нафти завдяки взаємодії з парою, гравітаційним дренажем із парою та іншими термічними методами [37].

1.2.6. Інші методи і їх комбінації

На додаток до парового заводнення з використанням хімічних агентів, було запропоновано низку методів парового заводнення без конденсату з газом.

Широко використовувані неконденсатні гази - це переважно N_2, CO_2 і димовий газ. N_2 може допомогти уповільнити швидкість зниження температури пари та сухості, що може зменшити втрати тепла парою. Щільність N_2 нижча, ніж у пари, і він переважно займає верхній простір резервуара під час процесу нагнітання. Тому пара, що вводиться згодом, змушена відводитися в середній і нижній простір нафтових шарів, що може пригнічувати перекриття пари і підвищувати ефективність проникнення пари [17]. У нафтоносний пласт N_2 зазвичай вводять разом із піноутворювачем для

утворення піни в пласті, що може покращити вилучення важкої нафти шляхом блокування каналів прориву пари [18].

Закачування незмішуваного газу для видобутку важкої нафти зазвичай здійснюється в процесі безперервного або циклічного закачування, або у поєднанні з рідиною з більшою в'язкістю (наприклад, водою) для контролю рухливості газу в пористому середовищі. Такими рішеннями є почергове закачування води та газу (WAG) або одночасне закачування води та газу (SWAG).

Щоб отримати перевагу розчинення газу у важкій нафті, дуже важливо сприяти контакту між газом і нафтою в поровому просторі.

Закачування газу (або розчинника) (наприклад, CO_2, вуглеводневих газів) є ще одним важливим методом для збільшення коефіцієнта вилучення з нафтових пластів, але страждає від низької ефективності витіснення головним чином через високу рухливість газу в пористому середовищі. Низька щільність газу та неоднорідність пласта є іншими факторами, що знижують ефективність видобутку [19].

Нещодавно в якості альтернативи були запропоновані та випробувані методи електричного/електромагнітного нагрівання, особливо в тонких бітумних колекторах і родовищах горючих сланців. Однак, незважаючи на те, що вони повідомили про технічно успішні результати, удосконалення все ще потрібні, щоб мати економічно доцільні проекти [38].

В ряді досліджень робляться спроби розкрити потенціал техніки електромагнітного нагріву для подолання цих обмежень і досягнення економічного покращення у видобутку важкої нафти або нафтових пісків [39]. Електромагнітне нагрівання – це термічний метод EOR, при якому генерація тепла відбувається всередині пласта [40]. Екологічно чистий характер цієї техніки та швидкість, з якою відбувається нагрівання, роблять ЕМ-нагрівання придатною та потенційною технікою для відновлення ресурсів нетрадиційної природи, таких як сланцева нафта, важка нафта або бітум [41].

Теплову енергію можна обмежити зоною інтересу, а процес можна легко регулювати з поверхні. Втрата тепла, розмір площі та вимоги до обладнання на поверхні мінімальні порівняно з іншими методами. Ця екологічно чиста техніка базується на фундаментальній концепції перетворення ЕМ енергії в теплову енергію [42]. Закачування розчинника разом із ЕМ-нагріванням було запропоновано як гібридний метод для покращення вилучення нафти [43].

Переваги поєднання впорскування розчинника та ЕМ-нагрівання полягають у тому, що розчинник розбавляє важку нафту для покращення її рухливості, веде себе як носій тепла, посилюючи процес конвекції тепла в пористому матеріалі, створює парову камеру для покращення процесу гравітаційного дренажу та збільшує природну енергію на додаток до тих, які є доступними за рахунок таких явищ, як теплове розширення та випаровування води, захопленої в пористих просторах через ЕМ-нагрівання [44].

Серія експериментальних досліджень була проведена Hu et al. (2017) для оцінки ефективності комбінованої техніки ЕМ-нагрівання та введення розчинника під час видобутку важкої нафти. Дослідження було спрямоване на забезпечення кращого розуміння індивідуальних внесків електромагнітного нагрівання та введення розчинника в гібридну техніку та факторів, що впливають на ефективність процесу. Було помічено, що комбінований процес може ефективно збільшити вилучення нафти. Спостерігалося відновлення 12,37%, коли використовувався лише ЕМ-нагрівання, тоді як відновлення зросло до 61,18%, коли ЕМ-нагрівання чергувалося з ін'єкцією н-гексану, і до 83,59%, коли ЕМ-нагрівання чергувалося з ін'єкцією н-октану [33].

1.2.7. Каталітичний акватермоліз

У той же час, зниження в'язкості важкої нафти/бітуму відбувається не лише через вплив високої температури, але й через ряд хімічних реакцій. Тому в процесі її видобутку ефективність методів термічного впливу можна

підвищити шляхом сприяння реакціям деструкції. Ці реакції, що відбуваються між компонентами водяної пари, піску та нафти, призводять до зміни складу і фізичних властивостей важкої нафти/бітуму і відомі як акватермоліз. Реакції акватермолізу передбачають розрив деяких хімічних зав'язків і освітлення складних молекул нафти в присутності води та при високій температурі. Основною характеристикою даних реакцій є гідроліз аліфатичних сірчаних зв'язків. При цьому, лімітуючим фактором процесу є енергія розриву молекулярних зв'язків. Тому, як правило, в умовах типового нафтового пласта реакції акватермолізу неможливі [18].

Під дією пари температурою в межах 200–300 °С в'язкість важкої нафти може бути суттєво знижена, вміст асфальтенів і смол значно зменшений, а насичених і ароматичних сполук – збільшений [19].

У той же час, ковалентні хімічні зв'язки C-S, C-O та C-N (окрім деяких зав'язків C–C при більш низьких температурах) легко розриваються в процесі каталітичного акватермолізу. Тобто, при введенні у продуктивний пласт відповідних каталізаторів процесу каталітичного крекінгу нафти при відповідних термобаричних умовах і за наявності в колекторі води [20]. Це дозволяє за рахунок зменшення молекулярної маси асфальтенів і смол збільшити охоплення пласта, а також необоротно знизити в'язкість видобутої нафти та вміст у ній складних для переробки компонентів [21]. У результаті модернізована нафта стає менш в'язкою, а отже більш мобільною в процесах видобутку і транспортуванні трубопроводами.

Низька вартість і доступність ряду каталізаторів у поєднанні з хорошими каталітичними характеристиками роблять їх перспективними та потенційними каталізаторами для покращення модернізації важкої нафти на місці.

Найбільш поширеними каталізаторами акватермолізу є гетерогенні на основі перехідних металів. Вони включають частинки металу, його сульфіди, оксиди, наночастинки фосфідів і тверді кислоти металів і [22].

Серія досліджень, представлених в роботі [2] показала, що сполуки перехідних металів мають явну каталітичну дію на розрив зав'язків C–S. В роботі [23] наведено результати промислових випробувань внутрішньопластової каталітичної обробки на родовищах важкої нафти Китаю. Основним її результатом було підвищення коефіцієнта вилучення нафти. При цьому фіксували суттєве зменшення в'язкості видобутої нафти (в чотири рази), вмісту асфальтенів, смол, сірки і кисню. У той же час співвідношення H/C збільшилось.

У якості каталізаторів акватермолізу також широко досліджувалися маслорозчинні, дисперсні нанорозмірні і молекулярно-ситові каталізатори. Ці типи каталізаторів мають високу ефективність, але всі вони мають суттєві недоліки: 1) неможливо виділити з нафти або важко переробити; 2) мають високу вартість виробництва.

В роботі [24] показано, що найбільш ефективними щодо зниження в'язкості є дисперсні каталізатори. Їх перевагою є відносно велика площа поверхні. Це робить їх ідеальними для процесу каталітичного акватермолізу [25]. Крім того, нанокаталізатори відзначаються більшою кількістю активних центрів, значно нижчими робочими температурами, покращеною селективністю, вищою стабільністю та стійкістю до дезактивації. Нанорозмірний каталізатор вводять у свердловину разом з перегрітою парою, тобто практично без додаткових інвестицій в обладнання [26].

Отже, сумісне введення каталізаторів і пари в продуктивний пласт для покращення властивостей важкої нафти / бітуму має ряд переваг, головною з яких є підвищення рівня вилучення нафти.

Таким чином, каталітичне покращення та зниження в'язкості важкої нафти з використанням каталізаторів є перспективною технологією, яка має значний потенціал для підвищення нафтовіддачі покладів важкої нафти / бітуму.

1.3. Висновки по розділу та визначення задач дослідження

У світовій практиці накопичено досвід розробки родовищ природних бітумів і високов'язких нафт (наприклад типових родовищ Канади (провінція Атабаска)). Відомі на даний час методи мають ряд переваг і недоліків. Вони виявляють свою максимальну ефективність за певних геологічних умов.

Враховуючи властивості високов'язких нафт і природних бітумів, найбільш раціональним є застосування методів, які максимально знижують їх в'язкість. Серед цих методів особливе місце займають теплові і термохімічні. До них відносяться різні комбінації введення через горизонтальні або вертикальні свердловини пари або розчинників.

Термічні методи впливу на продуктивні пласти дозволяють отримати відчутний технологічний ефект, але застосування окремих методів (закачування пари, внутрішньо-пластового горіння) ускладнене існуванням ряду факторів, що обмежують їх застосування (велика складність управління рухом фронту горіння, надмірний ріст газового фактора, кратне зменшення міжремонтного періоду роботи свердловин і нафтопромислового обладнання, велике число інцидентів і відмов через корозію матеріалу, з якого виготовлено обладнання; емульгування окисленої нафти і ін.).

Таким чином, пошук, розвідка та видобуток високов'язких нафт та природних бітумів в промислових масштабах потребує науково-обґрунтованого підходу, пошуку нових методичних рішень, які будуть враховувати їх специфіку. При цьому методи і підходи, які застосовуються при розробці, видобутку і переробці традиційних нафт не можуть безпосередньо впроваджуватися на покладах високов'язких нафт та природних бітумів. Нижньою межею розробки кар'єрним способом є глибина 75 м. Решту покладів бітуму доцільно видобути методами in-situ. У зв'язку з цим розроблено ряд методів. У тойже час, через небезпеку прориву робочого агента на поверхню методи вилучення бітуму на місці його залягання шляхом закачування пари застосовуються починаючи з глибини

200 м. Отже, для інтервалу, як мінімум, у 125 метрів (від 75 до 200 м) на сьогодні не існує прийнятної технології видобутку бітуму. У зв'язку з цим важливим завданням є розроблення ефективного методу для даного інтервалу залягання покладів бітумінозних пісків.

Розділ II. КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ І КАТАЛІЗАТОРИ ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ В'ЯЗКОСТІ НАФТИ

2.1 Каталітичні процеси

У цілому нині нафту з в'язкістю вище 100 мПа·с можна назвати важкої нафтою, частку якої припадає 70% всіх існуючих ресурсів вуглеводнів у світі [31]. Фактично таких країнах, як Канада і Венесуела, середня в'язкість важкої нафти сягає 10^6 мПа·с. Склад та властивості сирої нафти різняться залежно від її походження. Повідомлялося, що важка нафта і бітум можуть являти собою складну суміш ~10^5 -10^6 різних вуглеводнів [32], які зазвичай діляться на чотири основних компоненти, включаючи насичені вуглеводні, ароматичні вуглеводні, смоли та асфальтени (SARA) [33, 34]. У широкому сенсі важка нафта характеризується високою щільністю і в'язкістю і високим вмістом гетероатомів (таких як азот, сірка і метал), асфальтенів і смол, що призводить до загальносвітового середнього видобутку лише ~10% [32], а також створює труднощі при експлуатації, збиранні, транспортуванні та видобутку важкої нафти.

В пластових умовах важка нафта з в'язкістю від тисяч до десятків тисяч мПа текти не може. Ключовим аспектом розробки резервуара з важкою нафтою є зниження в'язкості сирої нафти економічно доцільними та екологічно безпечними способами. Метод термічного видобутку широко використовують у багатьох процесах підвищення нафтовіддачі (МУН) важкої нафти. Традиційні методи термічного видобутку включають циклічну стимуляцію парою (CSS), парове заводнення (SF), парогравітаційне дренування (SAGD), нагнітання повітря (THAI) та спалювання на місці (ISC), серед яких технологія ISC є більш здійсненною, ефективною і перспективної розробки важкої нафти завдяки малому вуглецевому сліду і високому коефіцієнту вилучення [35]. Тим не менш, багато традиційних підземних процесів термічного крекінгу не є сприятливими через їхнє велике забруднення і високий вуглецевий слід. Таким чином, інженери-нафтовики

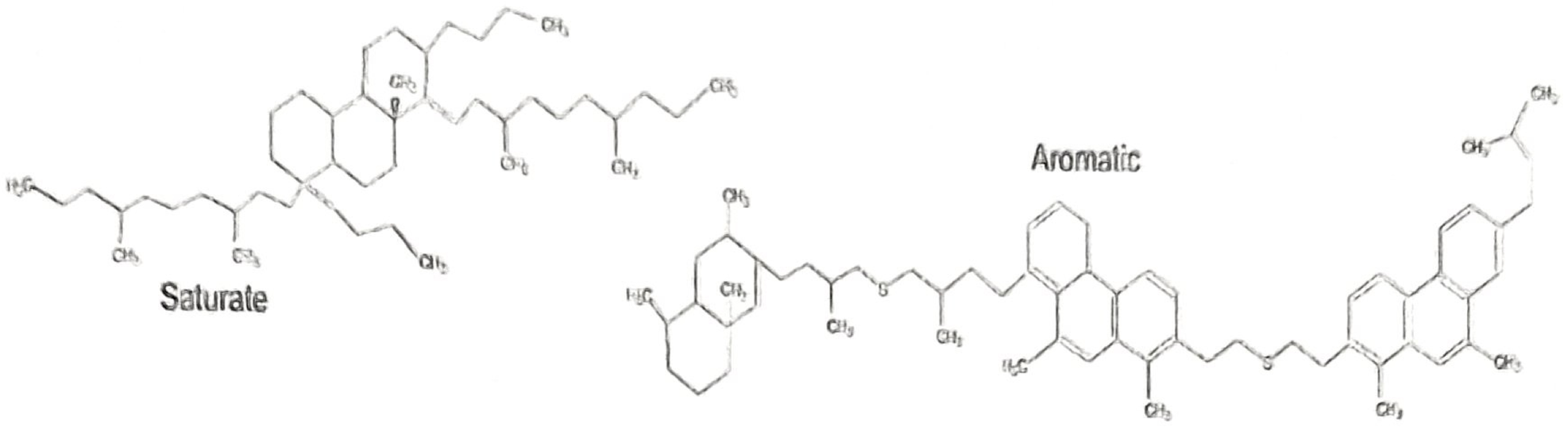
спробували «перемістити» побудований на землі НПЗ під землю, а також модернізувати або частково модернізувати важку нафту для зниження її в'язкості та покращення плинності, що, отже, відповідає вимогам видобутку, збору та транспортування.

Основою підвищення якості важкої нафти є розрив атомних зв'язків між молекулами важкої нафти та перетворення цих макромолекул на малі молекули [36]. В роботі [37] виявили, що пар, що закачується, не тільки фізично знижує в'язкість сирої нафти за рахунок теплопередачі, але також змінює хімічний склад сирої нафти щодо специфічних хімічних реакцій між породою, водою і сирою нафтою, які були названі як реакції гідротермального крекінгу. Механізми реакцій гідротермального крекінгу при зниженні в'язкості важкої нафти (знижуючий в'язкість ефект) включають зниження вмісту асфальтенів і смол, збільшення вмісту граничних і ароматичних вуглеводнів, зниження молекулярної маси важкої нафти, знизити вміст сірки і збільшити співвідношення H/C. Каталізатор може підвищувати швидкість реакцій гідротермального крекінгу, і, отже, багато дослідників намагалися використовувати каталізатори підвищення рівня очищення, що було вперше підтверджено. Пізніше Fan та ін. досліджували вплив мінералів на каталітичну дію гідротермального крекінгу важкої нафти [38], однак автори виявили, що мінерали не каталізуються в безводних умовах [39]. Натхненні цими попередніми дослідженнями, дослідники почали вводити інші реакції облагороджування у сферу облагороджування важкої нафти

Упродовж десятиліть каталізатори для каталітичної модернізації активно вивчалися дослідниками. Ці каталізатори можна грубо розділити на мінеральні каталізатори, водорозчинні каталізатори, маслорозчинні каталізатори, тверді кислотні каталізатори, диспергувані каталізатори та супердисперсні нанокаталізатори. По-перше, для мінеральних каталізаторів як каталізаторів можуть використовуватися пластові мінерали, такі як кварц, шпат польовий і глинисті мінерали. По-друге, водорозчинні каталізатори

були вперше використані при вивченні каталітичної модернізації [37], переваги яких полягають у великій різноманітності та відносній простоті отримання. По-третє, маслорозчинні каталізатори можуть ефективно диспергуватися в масляній фазі, забезпечуючи більш високу каталітичну ефективність порівняно з водорозчинними каталізаторами [40]. По-четверте, кислотний каталізатор широко використовується в нафтопереробній промисловості, а швидкість реакції кислотного каталізу тісно пов'язана з інтенсивністю кислоти, тобто підвищення кислотності каталізатора може прискорити швидкість каталітичної реакції. Кислотність Hammett, твердого кислотного каталізатора, менше -11,93, але вона все ж набагато вища, ніж у сірчаної кислоти (100%), і, крім того, каталізатор Hammett має сильно каталітичні центри, що робить його перспективним кандидатом для модернізації [41]. По-п'яте, дисперсні каталізатори відрізняються від традиційного шару на основі каталізатора, який може глибоко диспергуватися в колекторах. Нарешті, супердисперсні каталізатори в останні роки привернули значну увагу через їх більш високу питому поверхню та активніші центри поверхні. При порівнянні шести типів каталізаторів водорозчинні каталізатори мають найменшу активність, за ними слідують маслорозчинні каталізатори, тоді як дисперсні і супердисперсні каталізатори мають найбільшу активність. Що ще важливіше, металеві каталізатори з модифікованою поверхнею кількома хімічними компонентами перевершують каталізатори з одним металом.

У процесі збагачення важкої нафти співіснують механізми термічного крекінгу, гідротермального крекінгу, окислення, дистиляції та інші механізми. Таким чином, ці механізми працюють або синергетично, або протилежно один одному, утворюючи складну реакційну мережу [42]. Однак зазвичай неможливо розділити внесок кожного компонента через складну структуру важкої нафти та велику кількість макромолекул.



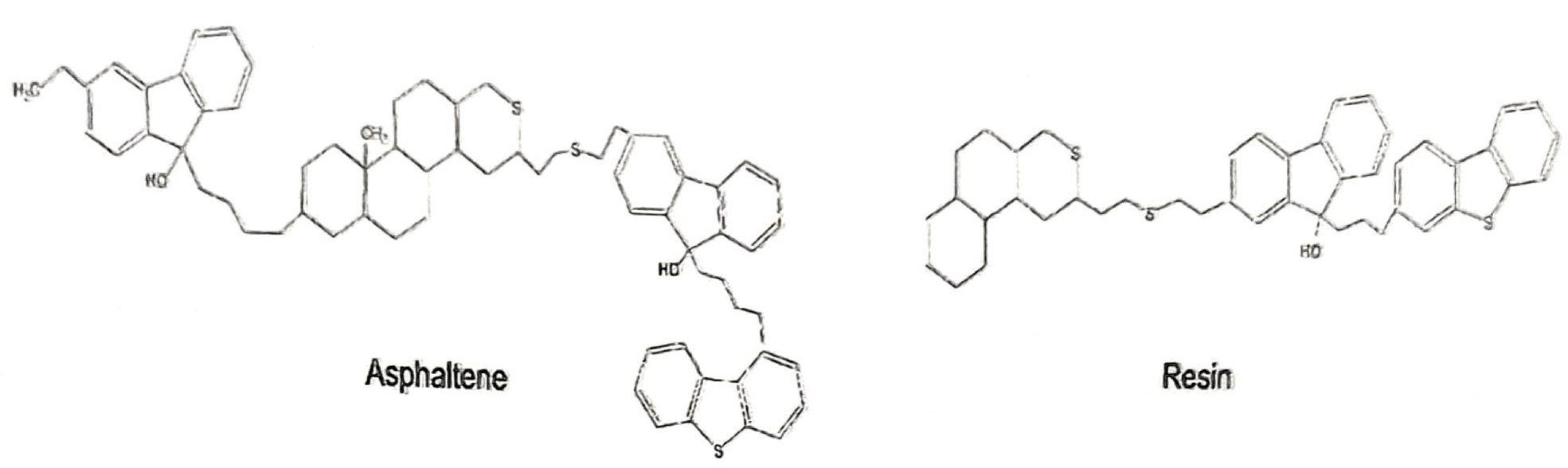


Рисунок 2.1 – Молекулярні структури компонентів SARA важкої нафти

З точки зору реакційних фаз каталізатори можна розділити на два типи: каталізатори гомогенних фаз, які відносяться до каталізатора та реагентів однієї фази, наприклад, рідина-рідина); каталізатори різних фаз, які відносяться до каталізатора та реагентів різних фаз, наприклад, твердо-рідке. Тим часом, каталізатори також можна розділити на мінеральні каталізатори, водорозчинні каталізатори, маслорозчинні каталізатори та дисперсні каталізатори залежно від їхньої розчинності. У цьому огляді ми обговорюємо каталізатори стосовно другої класифікації.

Кларк та ін. (1983) вперше повідомили, що металеві частинки, що містяться в глинистих мінералах, можуть змінити рівновагу реакції гідротермального крекінгу. Фан та ін. (2001) запропонував наступні хімічні реакції для монтморилоніту і польового шпату в умовах гідротермального крекінгу [43]:

6Ca0:167Al2.23Si3.67O10(OH)2+6H2O+12OH−=Ca

(OH)4−+2H4SiO4KAlSi3O8+8H2O=K++Al (OH)4−+3H4SiO4

Каталітичні ефекти мінеральних каталізаторів ґрунтуються на існуванні безлічі металевих частинок. В роботі [43] вивчали роль мінералів, що містять залізо, кремній, оксид алюмінію і т. д., в реакції гідротермального крекінгу, і результати їх експериментів показали, що ефекти зниження в'язкості вищезгаданих речовин наслідували зростання мінералів: SiO_2 < Fe_2O_3 < оксид кремнію-алюмінію, особливо зниження в'язкості можна зробити ефективнішим, використовуючи алюмосилікат з високою кислотністю. Однак було підтверджено, що реакція гідротермального крекінгу майже не проходить у безводних умовах [44]. Слід зазначити, що зі збільшенням водоспоживання збільшується і ефект облагороджування, який перешкоджає закоксовування важкої нафти, хоча ця залежність має нелінійний характер. У дослідженні [45] автор підтвердив, що глинисті мінерали не лише знижували енергію активації реакції, змінювали постійну Арреніус, але й впливали на пікове значення реакції горіння під час ISC.

В роботі [46] вивчали вплив порід-колекторів на процес ISC в одновимірній моделі ISC. Аналізуючи розподіл температури, склад видобутого газу та сукупний видобуток нафти, автори виявили, що глинисті мінерали можуть контролювати рух фронту горіння, кількість осадженого палива та якість покращеної нафти. На жаль, автори не отримали сильно лінеаризованої каталітичної залежності, оскільки процес горіння сильно залежав від колекторських властивостей, експериментальних умов та якості сирої нафти.

2.2. Водорозчинні каталізатори

Гаряча вода також дешевим і безпечним розчинником важкої нафти, тому водорозчинні каталізатори є першими каталізаторами, що використовувалися для крекінгу сирої нафти [37]. Щодо органічних компонентів важкої нафти, то органічні сполуки, що містять зв'язки CS, мають найменшу енергію

зв'язку, що дозволяє легко розщеплювати їх на невеликі молекули; отже, він стає предметом поточних досліджень. В роботі [40] провели експерименти щодо підвищення якості асфальтенів при температурі 375–415 °C з використанням водорозчинних каталізаторів перехідних металів, таких як рутеній (Ru) та залізо (Fe), що призвело до ефекту десульфурації 21% та 18% відповідно. Автори також виявили покращення змочуваності колектора у присутності іонів Fe_{2+} за більш високих температур (315–415 °C). Крім того, хоча вміст асфальтенів збільшився з 14,6 до 19,7 мас. % після реакції, в'язкість сирої нафти знизилася з 2140 до 520 мПа с. На противагу цьому тривалентний рубідій Ru(III) не виявляв таких характеристик. У результаті автори дійшли висновку, що перехідні метали першого ряду та іони Al_{3+} мали високу каталітичну активність щодо тіофену і тетрагідротіофену і ці іони металів перетворювали важкі макромолекули на малі молекули, розриваючи зв'язку CS.

Надкритична вода має високу реакційну активність, що дозволяє використовувати його як кислотно-лужний каталізатор для участі в хімічній реакції, контролюючи поле тиску [47]. Численні дослідження показали, що облагородження важкої нафти з використанням SCW дає більш чисті легкі фракції і менше коксу, ніж процес піролізу [48-50].

Тепер дослідники спробували об'єднати SCW із каталізатором для каталітичного очищення важкої нафти. В роботі [51] досліджували вплив двох видів наночастинок CeO_2 у SCW на крекінг канадських k-асфальтенів при 450 °C (723 K). Результати показали, що додавання наночастинок CeO_2 дозволяє значно підвищити конверсію асфальтенів та знизити вихід коксу. Більше того, ефективність апгрейду додатково підвищується зі збільшенням дози CeO_2

2.3. Маслорозчинні каталізатори

У процесі каталітичного крекінгу та облагородження важка нафта може зазнавати термічного крекінгу, гідрогенізації, ізомеризації, розкриття циклу, окислення, алкоголізації, етерифікації та реконструкції, які мають складний характер. Насправді, хоча багато каталізаторів добре працюють у лабораторних умовах, вони не ефективні при практичному застосуванні на нафтових родовищах. Процес ISC включає попередній нагрівання, блокування і деблокування, в той час як водорозчинний каталізатор не може в достатній мірі контактувати з важкою нафтою, що не дозволяє їм давати бажані результати. Навпаки, нафторозчинні каталізатори можуть розчинятися в флюїді, що закачується, і добре диспергуватися в пластовому флюїді [52], що робить цей тип каталізаторів сприятливим для процесу ISC.

Відомо, що в земній корі багато заліза, яке за складом займає четверте місце, за ним йдуть кисень, кремній та алюміній, частку яких припадає 5,6%. Залізна руда широко поширена в природі і доступна, тому дослідження з використання каталізаторів на основі заліза для каталізу і збагачення важкої нафти тривають. Існують різні сполуки на основі заліза, такі як нафтенат заліза (II), сполуки заліза (III) (ацетилацетон) [53] та додецилбензолсульфонат заліза (III) [54], які успішно використовуються для каталізу реакцій гідротермального крекінгу. Лі та ін. розробили Fe_{2+} на основі маслорозчинного каталізатора з толуолсульфокислотою як ліганд, що дозволило досягти зниження в'язкості на 90 % для шести зразків важкої нафти при 200 °C. Автори пояснили, що розкладання та деполімеризація асфальтенів у важкій нафті були основними причинами зниження в'язкості нафти. Більше того, У роботі [55] порівняли каталітичний ефект маслорозчинного біметалічного каталізатора Fe-Ni з нафтенатом молібдену і виявили, що перший має більш високу каталітичну активність, менший вихід коксу (всього 2,9% за масою) і нижчу ціну.

2.4. Твердий кислотний каталізатор

Сильна кислота у твердому стані має переваги високої кислотності та високої каталітичної активності, що робить її широко використовуваною в реакціях етерифікації, розкриття кільця, гідрування, десульфурації та інших органічних реакцій. Історія твердокислотних каталізаторів налічує майже 100 років, і багато видів твердокислотних каталізаторів було розроблено та оцінено. Природні цеоліти відносно поширені в природі, особливо коли їхня поверхня активується сильною кислотою для надання певної кислотності, тоді цеоліт має сильну каталітичну активність. [56] вважали, що природні цеоліти можуть бути хорошими каталізаторами, ефективними для видалення гетероатомів. В роботі [57] виявили, що розмір природних цеолітів після нагрівання для активації їхньої активності протягом 6 год збільшився з 0,5 до 2 мкм. μм, що призвело до зниження в'язкості важкої нафти на 68,5%. Багато дослідників також виявили, що інертні речовини поглинаються цеолітами через їх пористу структуру, тоді як іони водню, адсорбовані на кислотних ділянках поверхні, стабілізують проміжні продукти розщеплення [58, 59].

IP у природі є екологічно чистою речовиною і може використовуватися як каталітично активний розчинник. Застосування IP у каталітичному гідротермальному крекінгу вивчалося багатьма вченими. Фан та ін. повідомили про застосування кількох IP у реакції гідротермального крекінгу зразків важкої нафти Ляохе. У їх дослідженні IP [(Et) 3 NH] [$AlCl_4$], [(Et) 3 NH] [$AlCl_4$]-Ni_{2+}, [(Et)3NH] [$AlCl_4$]-Fe_{2+} та [(Et) 3 NH] [$AlCl_4$]-Cu+були зроблені шляхом додавання різних співвідношень Ni_{2+}, Fe_{2+} і Cu+ $AlCl_3$ і Et 3 NHCl, а потім ці IP використовували як каталізаторів в процесі гідротермального крекінгу. Результати показали, що в'язкість важкої нафти знижується на 65 % при дуже низьких температурах (90 °C) без донорів водню, що може бути пов'язане з розривом зв'язків CS у важкій нафті, що призводить до комплексу між IP, модифікованими перехідними металами, і важкої нафтою [60].

2.5. Дисперсні каталізатори і супердисперсні нанокаталізатори

Дисперсний каталізатор в основному складається з двох компонентів: гетерогенної (дрібний порошок і твердий порошок) і гомогенної (водорозчинний або маслорозчинний каталізатор) фаз. Перехідні метали (Mo, Fe, Ni, Co або Cr) є основними компонентами двох фаз [61]. Повідомлялося, що диспергований каталізатор, як і раніше, виявляє високу активність при облагородженні важкої нафти навіть при сильному нагріванні [62]. Проте виявили, що використання дисперсних каталізаторів без носія в процесі збагачення важкої нафти стикається з такою проблемою, як коалесценція частинок [63]. Як правило, при використанні дисперсного каталізатора необхідно враховувати вплив розміру частинок, дозування, температури розчинника, швидкості перемішування, особливо властивостей типу каталізатора, а також умов реакції, які є ключовими факторами для покращення підвищення якості важкої нафти та запобігання утворенню коксу за допомогою дисперсного каталізатора [63].

Супердисперсний нанокаталізатор з використанням наночастинок має менший розмір частинок, ніж дисперсний каталізатор, легше диспергується та транспортується у пласті [64]. Нанокаталізатори дозволяють значно зменшити енергію активації реакції. Крім того, попередні дослідження показали, що нанокаталізатори допомагають пом'якшити проблеми, пов'язані із закоксуванням під час підвищення якості на місці [65].

Нано-Ni_{2+} зменшило енергію активації реакції низькотемпературного окислення (НТО) важкої нафти з 16,9 до 10,6 кДж/моль, і водночас зменшило утворення оксигенатів, таких як фенол, карбонова кислота і SO_2 але збільшило виробництво H_2O і CO_2 також сприяли перетворенню LTO в НТО (високотемпературне окислення). Більше того, було виявлено, що каталітичний ефект нано-Ni_{2+} збільшується з підвищенням температури.

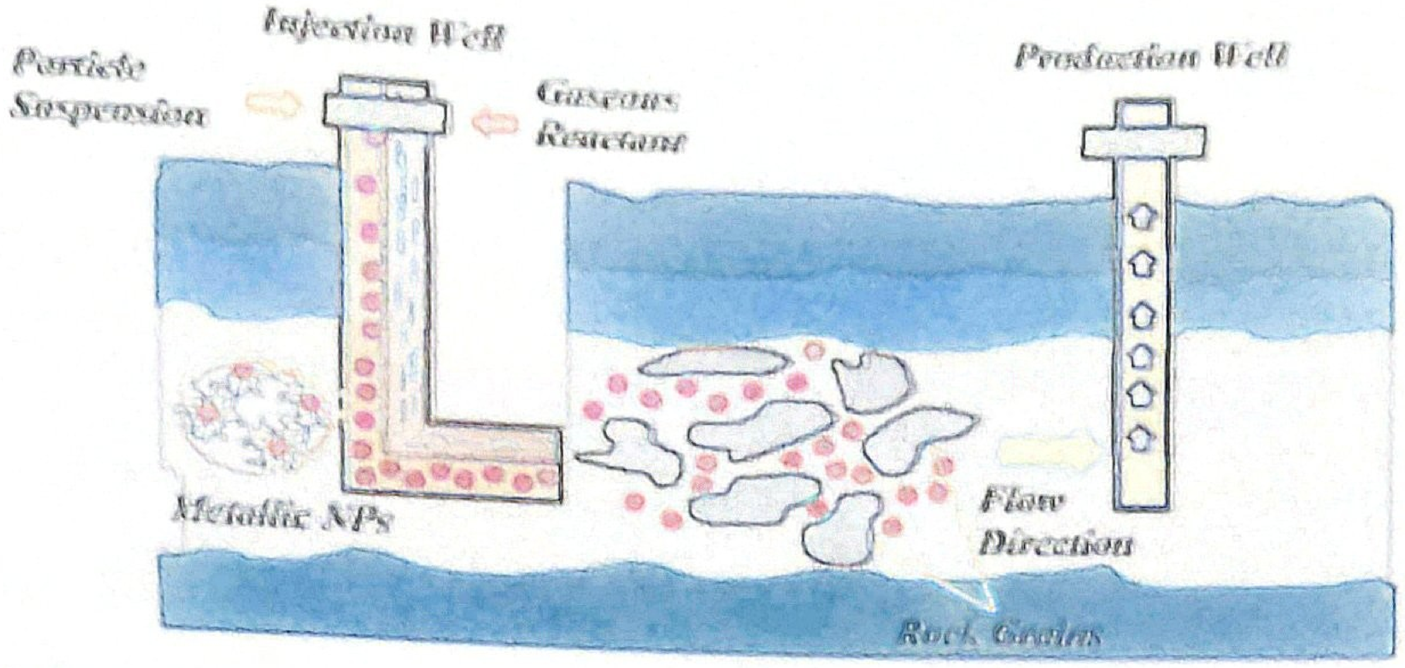


Рисунок 2.3 – Схематичний графік процесу модернізації за допомогою наночастинок на місці [66]

В роботі [67] повідомили, що зниження в'язкості з використанням наночастинок Co_3O_4 з площею поверхні 41 м^2 може досягати 32% при 300 °C. Далі автори проаналізували енергію активації крекінгу асфальтенів за методом Коутса-Редферна, і результати показали, що енергія активації значно зменшилася в присутності наночастинок, припускаючи, що реакція зниження в'язкості може здійснюватися при нижчих температурах.

В роботі [68] вивчали закон міграції наночастинок у пористому середовищі з використанням наночастинок оксиду молібдену, що мають середній розмір частинок 450 нм. Результати показали, що розмір частинок дисперсного нанокаталізатора був набагато меншим за радіус пір, що дозволяло каталізатору легко проходити через пористе середовище. Однак агломерація часток може відбуватися, коли концентрація часток стає високою під впливом високих температур, що збільшує ризик блокування пласта.

Супердисперсні каталізатори можуть значно підвищити ефективність вилучення важкої нафти та асфальтенів, якість сирої нафти і, отже, вилучення сирої нафти. Однак нині ці каталізатори все ще знаходяться на стадії лабораторних досліджень, тому в майбутньому основна увага приділятиметься розробці каталізаторів з високою ефективністю, низькою вартістю, високою активністю, високою селективністю та широким застосуванням. Існують інші проблеми, такі як складність вилучення

каталізаторів, і, отже, розробка ефективних методик вилучення каталізаторів є перспективним способом вирішення цих проблем.

Гази, що утворюються в результаті реакції, такі як водень і вуглекислий газ, мають вирішальне значення зниження в'язкості нафти. Це з тим, що водень надходить із води може викликати зниження в'язкості з допомогою реакції з олією внаслідок реакцій віддачі водню. Так само каталізатор може гідрувати олефінові сполуки шляхом розриву зв'язку, що покращує фізичні властивості сирої нафти. З іншого боку, оскільки діоксид вуглецю утворюється в результаті гідродеоксигенації важких окислених молекул в маслі, він також позитивно впливає на зниження в'язкості, а також регулює pH реакційного середовища.

Дослідження Вана та його колег показали, що кислотні каталізатори, такі як залізо на основі ароматичної сульфонової кислоти, здатні каталізувати широкий спектр хімічних реакцій, включаючи ланцюгову реакцію піролізу насичених і ненасичених сполук (рис. 2.2), реакція гідрування ненасичених сполук (рис. 2.3) та ізомеризація реакції. Крім того, каталізатор може сприяти реакції окислення сполук, що містять центри сірки або активного металу, а також полімеризації реакції розкриття кільця для насичених і ненасичених кілець. Однак відповідні каталізатори повинні мати характеристики хорошої кислотності, термічної стабільності та незворотного ефекту розриву зв'язку, в іншому випадку відновлення та полімеризація продуктів розкладання каталізуватиметься оборотно [69].

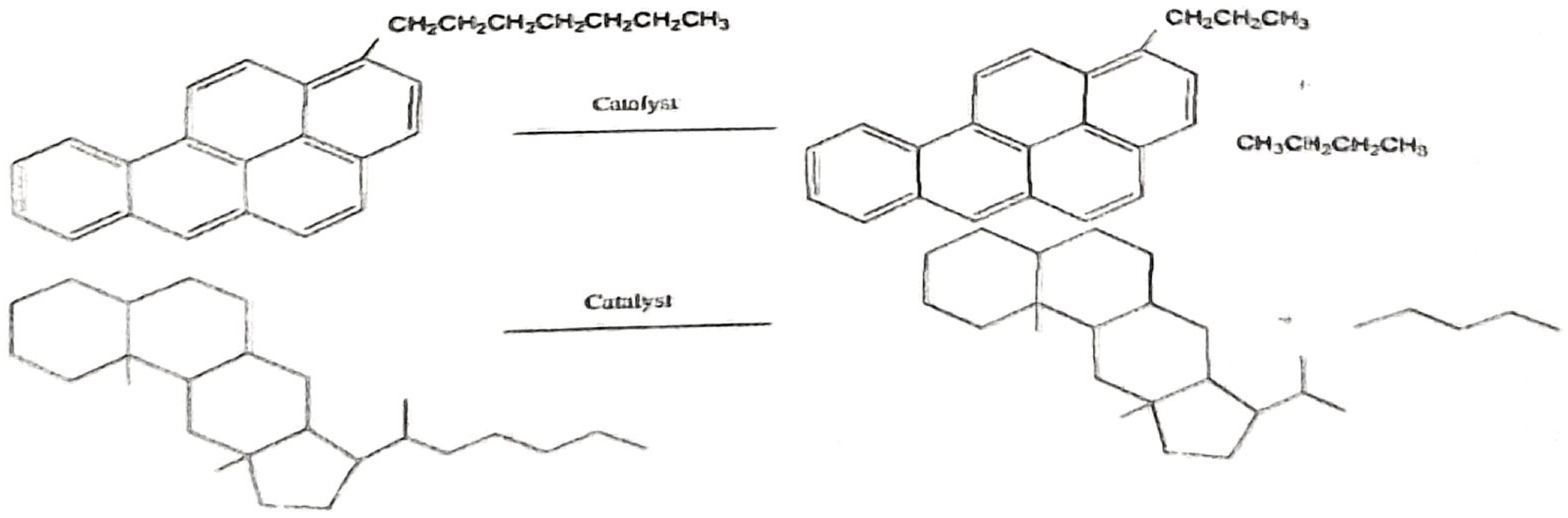


Рисунок 2.2 – Каталітичний піроліз граничних та ненасичених вуглеводнів у важкій нафті. [70].

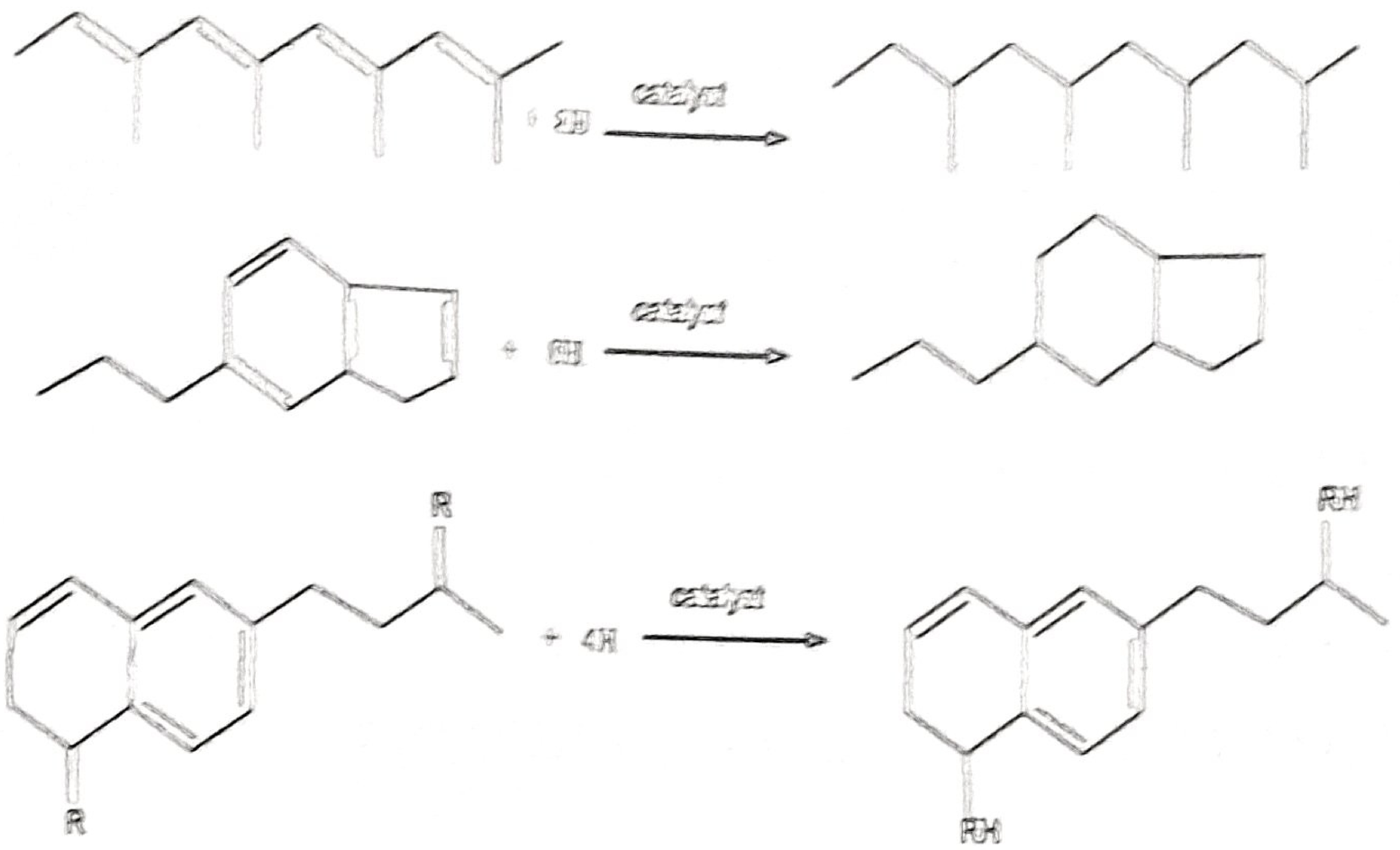


Рисунок 2.3 – Каталітичний гідрогенез олефінових та ароматичних вуглеводнів у важкій нафті [70]

Багатьма вченими було продемонстровано, що реакція смол та асфальтенів включає розкладання бічних ланцюгів з утворенням алканів та/або олефінових сполук, а також подальшу реакцію гідрування. Так само отримані поліароматичні сполуки перетворюються на одне або кілька більш важкі ароматичні сполуки шляхом деполімеризації. Отже, каталітичний ефект можна резюмувати як розрив зв'язків С-С, С-С та С-Х, що призводить до утворення низькомолекулярних вуглеводнів і, таким чином, зниження в'язкості важкої нафти.

2.6. Хімічні реакції при модернізації

Важка нафта і бітум є складними сумішами приблизно 10^5 -10^6 різних вуглеводнів [71], тому хімічний процес збагачення важкої нафти складний, оскільки в процес термічного та каталітичного збагачення залучено безліч складних механізмів реакції. Існує два шляхи перетворення важкої сирої нафти на легку нафту: обезуглероживание та/або гідрування в присутності каталізаторів або без них, що використовують теплову енергію [72] для збільшення атомного відношення H/C. зменшити кількість гетероатомів

(таких як S, N тощо) і металів (таких як Ni, V, Fe тощо) і, отже, в'язкість важкої нафти і, нарешті, покращити вихід дистилятів. Таким чином, зроблено висновок про те, що найбільш значна дисоціація зв'язків, яка призводить до підвищення якості важкої нафти, є розщепленням зв'язків C-C.

Механізм реакції в процесі риформінгу пояснюється утворенням вільних радикалів в результаті розриву зв'язку C-C в результаті вільно-радикальної ланцюгової реакції [73]. Інші реакції в процесі модернізації можуть включати термічний і каталітичний крекінг C. Зв'язки C, CS і CN [74, 75]. Зв'язок C S має найнижчу енергію дисоціації зв'язку, тому її легко розірвати при низьких температурах.

2.7. Каталітичні ефекти

Каталізатор регулює швидкість реакції за допомогою різних каталітичних механізмів. Каталізатор може знижувати енергію активації реагентів без зміни селективності та фізичних властивостей самого каталізатора. Іншими словами, хімічні реакції можна прискорити або сповільнити без зміни хімічної рівноваги. Якщо каталізатор розчиняється у реакційній фазі, то розподіл його концентрації є рівномірним; в іншому випадку розподіл нерівномірний [76]. Як правило, каталізатор в основному твердий, тому каталітична реакція зазвичай є гетерогенною [77].

Як показано на рис. 2.4 каталізатор може знизити енергію активації в кілька разів. Мінімальна кінетична енергія – це найменша енергія, коли відбувається ефективне зіткнення для хімічної реакції [78]. Каталізатор знижує енергію активації, створюючи центри адсорбції та активні центри реакції з одержанням продукту. Різниця в енергії між реагентом (A) і продуктом (B) є зміною ентальпії, який не змінює енергії в початковому і кінцевому станах [77].

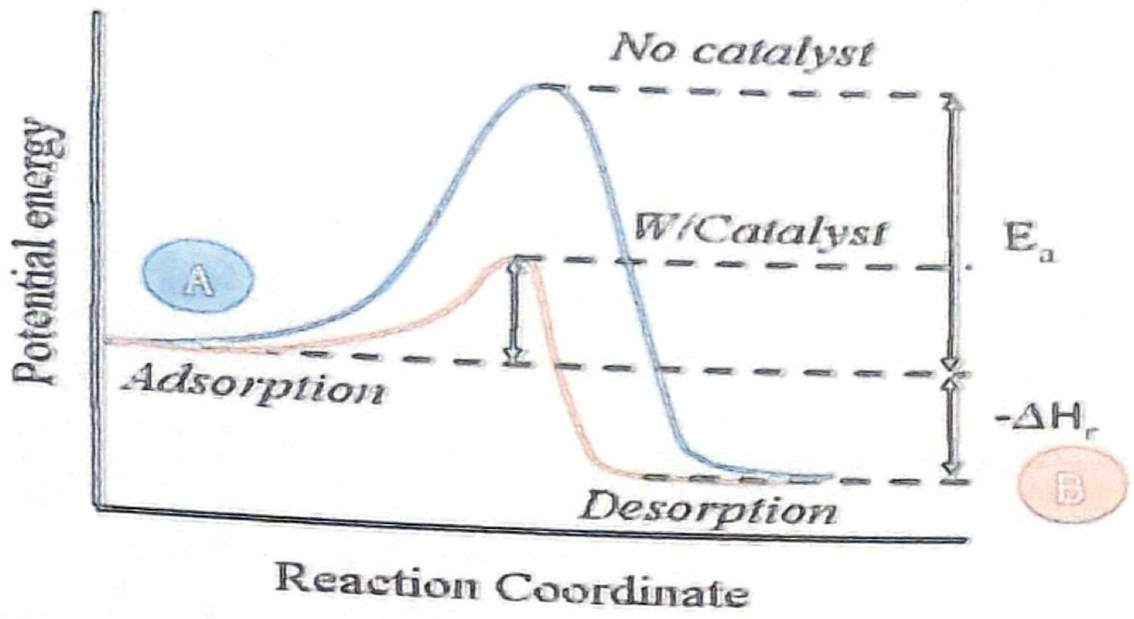


Рисунок 2.4 – Компенсація падіння енергії активації каталізатора за відсутності дії каталізатора [77]

У процесі збагачення важкої нафти каталізатор на стадії гідрування використовується для наступних цілей [79]: гідрогенізу олефінів та ароматичних сполук, щоб уникнути утворення коксу; видалення металевих домішок, таких як ванадій, нікель тощо; видалення домішок, що містять сірку, азот та кисень.

Фізісорбція: сила адсорбції слабка, яка контролюється міжмолекулярними силами, діапазон теплоти реакції становить 1–15 ккал/моль.

Хемосорбція: реагенти зв'язуються з поверхнею каталізатора щодо міцних хімічних зв'язків. Взаємодія реагентів з поверхнею каталізатора призводить до подовження зв'язків, що призводить до їхнього легкого розриву. Це екзотермічний процес із тепловим діапазоном 40–400 кДж/моль.

Слід зазначити, що адсорбція реагентів лежить на поверхні каталізатора має вирішальне значення запуску каталітичних реакцій. Як показано на рис. 2.5, синя лінія являє собою хемосорбцію, а помаранчева лінія являє собою фізичну сорбцію. Для першого потрібна енергія молекулярної дисоціації (ЕД); наприклад, водень (двохатомні молекули) необхідно розкласти на одноатомні молекули для адсорбції на поверхні металевого каталізатора (незмішана фаза) для утворення міцніших хімічних зв'язків, ніж при фізичній сорбції. При цьому, оскільки міжмолекулярні сили металу з воднем не вимагають енергії дисоціації, таким чином, фізісорбція бере гору над хемосорбцією, вимагаючи менше енергії, ніж чиста хемосорбція.

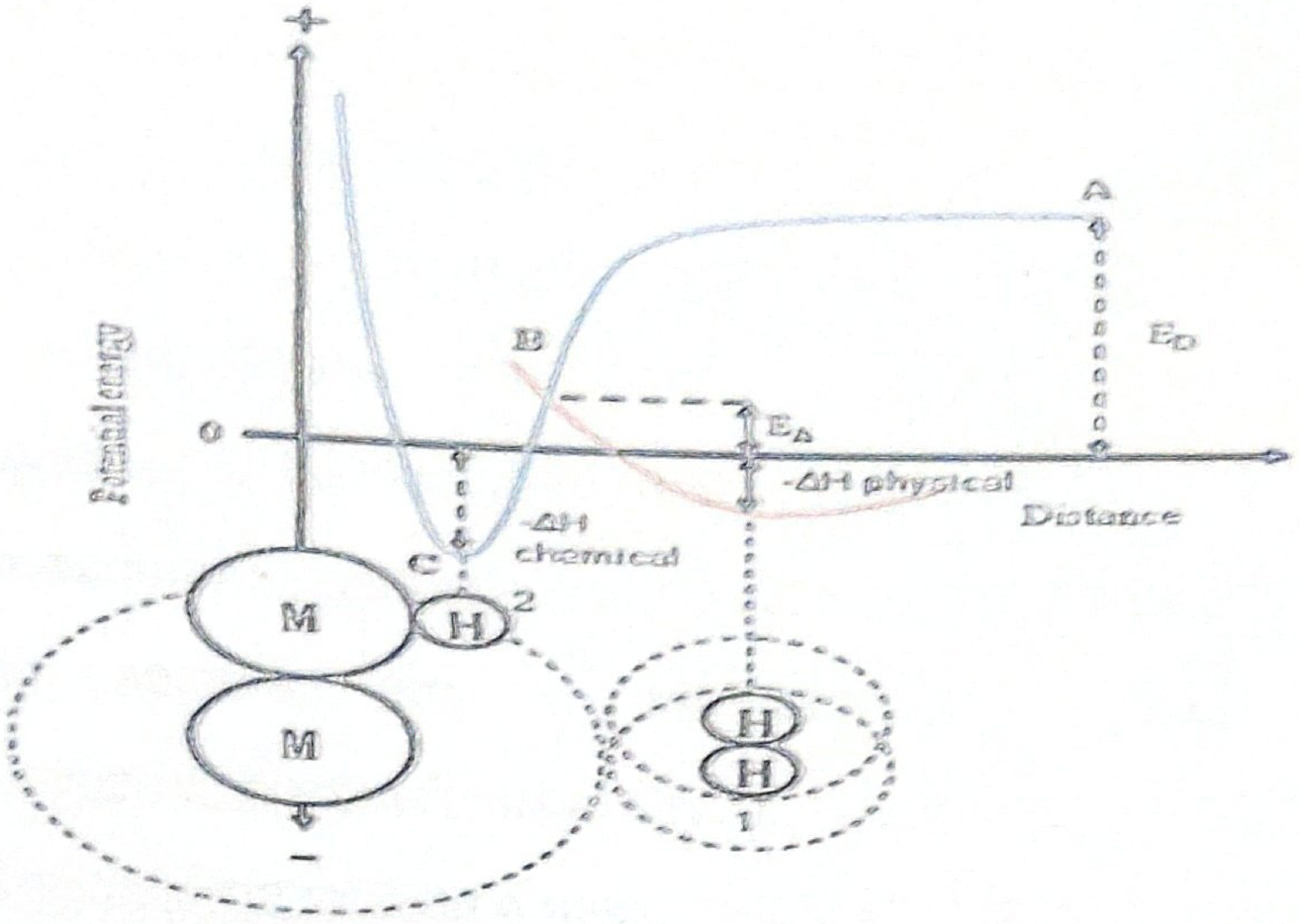


Рисунок 2.5 – Схематичний графік механізму адсорбції [76]

Механізм процесу каталітичного очищення in situ аналогічний механізму гравітаційного дренажу за допомогою пари (SAGD). Як показано на рис. 2.6 температура в точці впорскування (1) залишається стабільною.

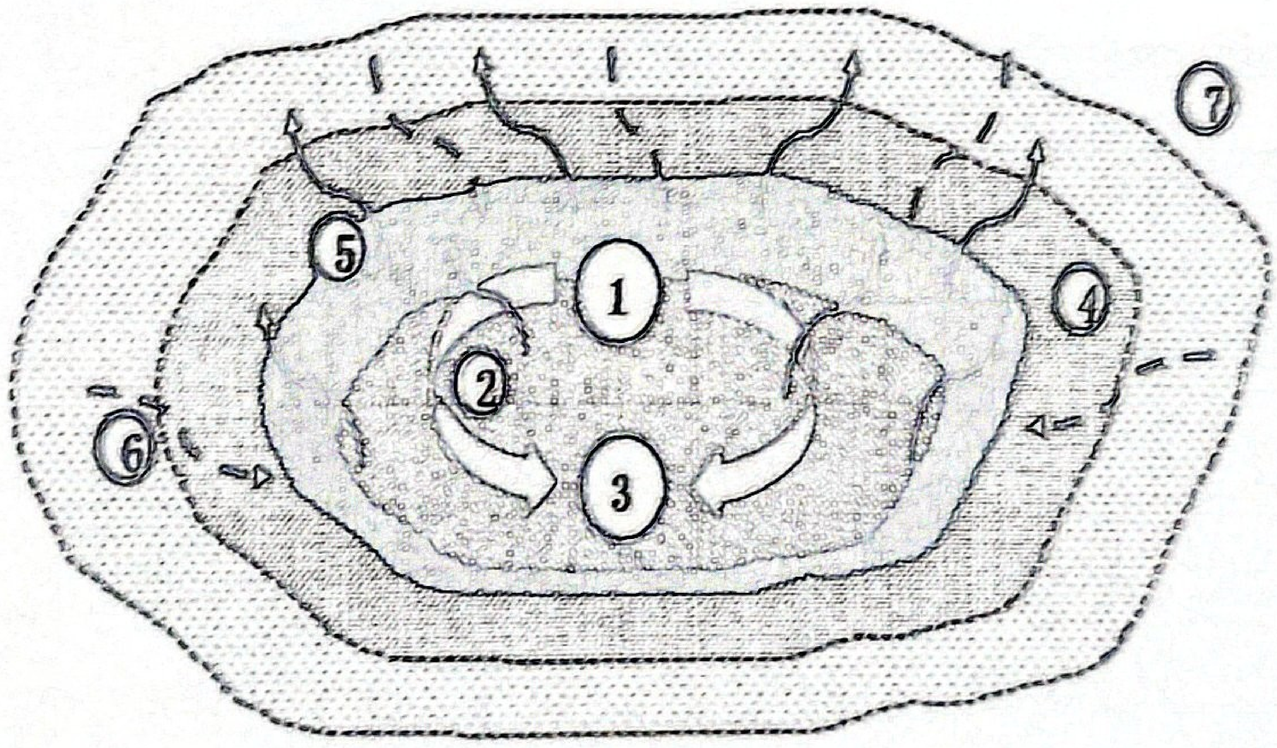


Рисунок 2.6 – Процес каталитиного відновлення in situ при SAGD (патент Канады № CA 2810022, 2013) [80]

Коли сира нафта надходить у виробничу зону (3), газоподібний водень, каталізатор, сира нафта і тепло, що нагнітається, змішуються і також реагують, утворюючи реакційну зону (2). Залишки змішуються з нанокаталізатором і піддаються реакції підвищення якості пласті. У двофазному потоці відбувається зниження в'язкості, і розкладання нафти під

впливом тепла. Каталізатор дозволяє прискорити реакцію гідрування, розщепити макромолекули важкої нафти і таким чином уникнути накопичення асфальтенів і придушити коксування. Як наслідок, сира нафта швидше мігрує у видобувну свердловину. Час перебування флюїду, що закачується, у процесі SAGD менший, ніж у процесі CSS, що призводить до перетворення і підвищення якості важкої нафти до легких компонентів.

При цьому водень, що не прореагував, і легкі компоненти випаровуються через високу температуру, а ті, що залишилися, утворюють розчинник (5). Тепло передається в навколишній резервуар теплопровідністю (4). Це призводить до утворення зони видобутку, де сира нафта має низьку в'язкість, запускаючи реакцію термічного крекінгу, а потім збагачена сира нафта витягується гравітаційним дренуванням. Ці фактори є синтетично для підвищення швидкості відновлення. Важкі компоненти сирої нафти будуть відокремлені. Теплова камера більше не збільшується при досягненні певного градуса, що вказує на досягнення локальної теплової рівноваги (7). Ця властивість вплине на перебіг реакції: при значному підведенні тепла об'єм термокамери збільшується, розширення породи внаслідок вертикального характеру прискорюється; та навпаки.

Основною реакцією, пов'язаною зі зниженням в'язкості важкої нафти, є десульфурація важких фракцій у каталітичній реакції [81]. Повідомлялося, що перехідні метали (такі як Fe, Cu, Ni, Cr, Mo та Co) можуть сильно взаємодіяти з компонентами важкої нафти і виступати як каталітичні центри в реакції [81, 82]. Крім того, деякі теоретичні дослідження показують, що будь-яка ароматична система (наприклад, бензол) може сильно взаємодіяти з поверхнею гематиту за рахунок зв'язок у паралельній геометрії адсорбції і слабкий водневий зв'язок у вертикальній геометрії. Ці взаємодії викликають скручування бензольного кільця і атоми водню в кільці будуть рухатися трохи вгору, що призводить до подовження зв'язків C-H і C -C, що в кінцевому підсумку знижує стабільність молекул. Тому вважається, що великі молекули вуглеводнів, такі як асфальтени та смоли, будуть реагувати з

поверхнею гематиту через зв'язок, сила Ван-дер-Ваальса, водневий зв'язок та взаємодії Fe-гетероатом [83]. В результаті деякі великі молекули вуглеводнів стають частково нестабільними і зрештою розкладаються на дрібніші компоненти нафти в результаті термічного розкладання та реакцій, пов'язаних з киснем.

Розрив зв'язків C-S вважається початком реакції гідротермального крекінгу [84], хоча деякі дані свідчать про те, що розрив зв'язків C-O також включає реакцію гідротермального крекінгу [85].

Кіда та ін. припустив, що вода у надкритичному стані є одночасно реагентом та каталізатором розриву зв'язків C-S (процес десульфурації) на основі вільнорадикального механізму. Місткові ароматичні вуглеводні у важкій нафті можуть бути легко зруйновані, тоді як ароматичні вуглеводні залишаються стабільними у надкритичній воді [86, 87].

Серед методів підвищення нафтовіддачі існує безліч способів розкладання важких молекул шляхом газифікації, метанування, парової конверсії, гідрогенізації, акватермолізу та реакцій конверсії водяного газу з використанням термічних властивостей пари [88].

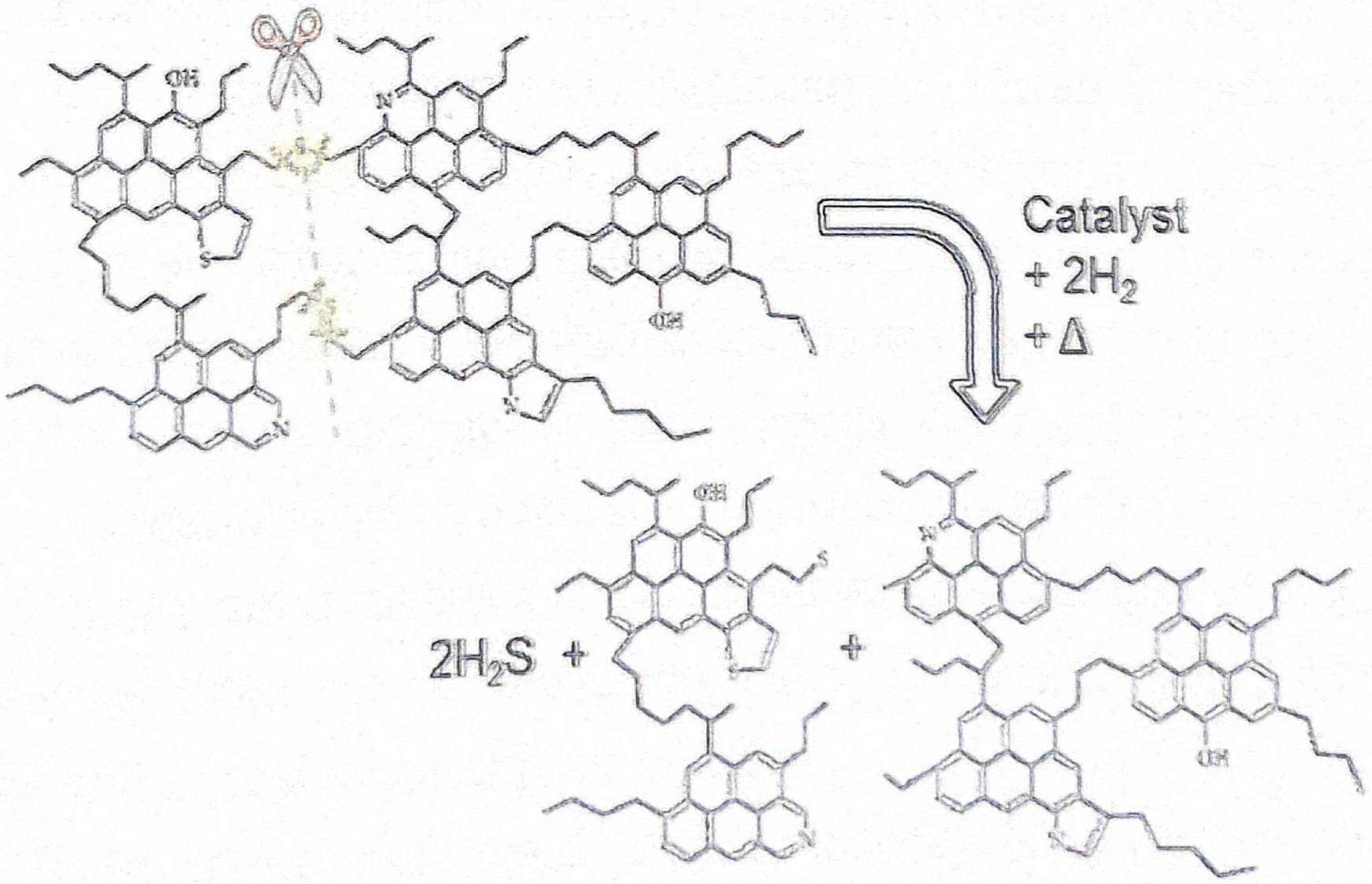


Рисунок 2.7 – Принципова схема облагородження важкої нафти шляхом розриву зв'язку.

2.8. Каталітичний акватермоліз

У той же час, зниження в'язкості важкої нафти/бітуму відбувається не лише через вплив високої температури, але й через ряд хімічних реакцій. Тому в процесі її видобутку ефективність методів термічного впливу можна підвищити шляхом сприяння реакціям деструкції. Ці реакції, що відбуваються між компонентами водяної пари, піску та нафти, призводять до зміни складу і фізичних властивостей важкої нафти/бітуму і відомі як акватермоліз. Реакції акватермолізу передбачають розрив деяких хімічних зав'язків і освітлення складних молекул нафти в присутності води та при високій температурі. Основною характеристикою даних реакцій є гідроліз аліфатичних сірчаних зв'язків. При цьому, *лімітуючим* фактором процесу є енергія розриву молекулярних зв'язків. Тому, як правило, в умовах типового нафтового пласта реакції акватермолізу неможливі [89].

Під дією пари температурою в межах 200–300 °С в'язкість важкої нафти може бути суттєво знижена, вміст асфальтенів і смол значно зменшений, а насичених і ароматичних сполук – збільшений [90].

У той же час, ковалентні хімічні зв'язки C-S, C-O та C-N (окрім деяких зав'язків C–C при більш низьких температурах) легко розриваються в процесі каталітичного акватермолізу. Тобто, при введенні у продуктивний пласт відповідних каталізаторів процесу каталітичного крекінгу нафти при відповідних термобаричних умовах і за наявності в колекторі води [91]. Це дозволяє за рахунок зменшення молекулярної маси асфальтенів і смол збільшити охоплення пласта, а також необоротно знизити в'язкість видобутої нафти та вміст у ній складних для переробки компонентів [92]. У результаті модернізована нафта стає менш в'язкою, а отже більш мобільною в процесах видобутку і транспортуванні трубопроводами.

Найбільш поширеними каталізаторами акватермолізу є гетерогенні на основі перехідних металів. Вони включають частинки металу, його сульфіди, оксиди, наночастинки фосфідів і тверді кислоти металів і [93].

Серія досліджень, представлених в роботі [94] показала, що сполуки перехідних металів мають явну каталітичну дію на розрив зав'язків C–S. В роботі [95] наведено результати промислових випробувань внутрішньопластової каталітичної обробки на родовищах важкої нафти Китаю. Основним її результатом було підвищення коефіцієнта вилучення нафти. При цьому фіксували суттєве зменшення в'язкості видобутої нафти (в чотири рази), вмісту асфальтенів, смол, сірки і кисню. У той же час співвідношення H/C збільшилось.

У якості каталізаторів акватермолізу також широко досліджувалися маслорозчинні, дисперсні нанорозмірні і молекулярно-ситові каталізатори. Ці типи каталізаторів мають високу ефективність, але всі вони мають суттєві недоліки: 1) неможливо виділити з нафти або важко переробити; 2) мають високу вартість виробництва.

В роботі [96] показано, що найбільш ефективними щодо зниження в'язкості є дисперсні каталізатори. Їх перевагою є відносно велика площа поверхні. Це робить їх ідеальними для процесу каталітичного акватермолізу [97]. Крім того, нанокаталізатори відзначаються більшою кількістю активних центрів, значно нижчими робочими температурами, покращеною селективністю, вищою стабільністю та стійкістю до дезактивації. Нанорозмірний каталізатор вводять у свердловину разом з перегрітою парою, тобто практично без додаткових інвестицій в обладнання [98].

Отже, сумісне введення каталізаторів і пари в продуктивний пласт для покращення властивостей важкої нафти / бітуму має ряд переваг, головною з яких є підвищення рівня вилучення нафти.

Таким чином, каталітичне покращення та зниження в'язкості важкої нафти з використанням каталізаторів є перспективною технологією, яка має значний потенціал для підвищення нафтовіддачі покладів важкої нафти / бітуму.

2.9. Висновки до розділу II

Каталітичне очищення та зниження в'язкості важкої нафти з використанням різних типів каталізаторів є перспективною технологією, яка має великий потенціал для підвищення нафтовіддачі родовищ важкої нафти у світі. У порівнянні з традиційними процесами збагачення цей каталітичний процес має багато переваг, включаючи зниження в'язкості та покращення плинності важкої нафти. Що ще важливіше, він не утворює вільних радикалів, які можуть викликати полімеризацію олефінів та зміну в'язкості, а також не утворюються такі сполуки, як сульфони та органічні кислоти, що впливають плинність важкої нафти. Крім того, цей процес більш економічний, ніж інші процеси, такі як ISC та SAGD.

Основними каталітичними системами є солі перехідних металів, органічні сполуки перехідних металів і водорозчинні солі, що належать до класу гомогенних каталітичних систем (та їх попередників). Однак такі проблеми, як рециркуляція каталізатора, вплив на навколишнє середовище та висока вартість, обмежують їх застосування у пластах з тяжкою нафтою. Супердисперсні каталізатори, такі як нанорозмірні NiO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , діоксид цирконію і природні цеоліти, мають чудову ефективність зниження в'язкості завдяки своїй термостійкості, можливості повторного використання і високоактивним центрам, які викликають руйнування. CO, C S і C C-зв'язку в смолі та асфальтенах; однак необхідні подальші дослідження, щоб встановити оптимальні умови реакції та механізми реакції.

Застосування каталізаторів на нафтових родовищах показує, що вони можуть значно знизити в'язкість сирої нафти, тому метод каталітичного крекінгу та підвищення якості може ефективно використовуватися при розробці важкої нафти.

Оскільки умови нафтових родовищ дуже складні, і, крім того, характеристики каталізатора також дуже складні, необхідно додатково враховувати фактори дезактивації каталізаторів під час їх застосування.

Таким чином, адаптація каталізаторів до середовища колектора є важливою попередньою умовою в процесі скринінгу. Необхідні подальші дослідження підвищення ефективності каталізаторів за короткий час реакції, особливо у польових умовах. Іншою актуальною проблемою є можливість регенерації та повторного використання каталізаторів. Таким чином, для тих компонентів, які викликають високу в'язкість важкої нафти, таких як смоли та асфальтени, слід вибрати відповідну модель, щоб встановити кінетику реакції та термодинамічну модель для імітації цих компонентів.

Розділ ІІІ. ТЕХНОЛОГІЯ ВИДОБУВАННЯ ПРИРОДНИХ БІТУМІВ НА ОСНОВІ СВЕРДЛОВИННОГО ГІДРОВИДОБУТКУ

3.1. Технологія свердловинного гідровидобутку

На думку ряду авторів одним з найбільш перспективних є гідродинамічний спосіб руйнування гірських порід, здійснюваний високошвидкісним струменем рідини. Даним способом на забій свердловини можна передавати значні потужності.

З точки зору науки цікавим є механізм ерозії крихких матеріалів (а до них відноситься більшість гірських порід [83]) під ударами твердих абразивних частинок. Під ерозією розуміється послідовне і безперервне винесення об'єми матеріалу внаслідок його взаємодії з двофазним середовищем (речовини з чужорідними твердими включеннями, щільність яких більше щільності даного середовища) в одиницю часу [84].

Найбільш повно вивченим є гідромоніторний спосіб, при якому руйнування здійснюється безперервно високонапірним струменем рідини, що рухається з великою швидкістю.

У гірництві добре відома фізико-хімічна технологія свердловинного гідровидобутку (СГВ) корисних копалин, в якій гідравлічна енергія, що підводиться до покладу після розкриття його свердловиною, використовується для розущільнення породи в місці її залягання шляхом переведення в рухомий стан за допомогою гідромоніторного струменя, приготування гідросуміші (пульпи) і вилучення її на поверхню [87].

Свердловинний гідровидобуток зазвичай застосовується при розробці слабозцементованих порід неглибокого залягання. Окремі технології СГВ дозволяють розробляти породи на глибині більше кілометра. У США технологія СГВ активно використовується для інтенсифікації газовіддачі газоносного вугілля. Метод свердловинного гідровидобутку також дозволяє отримати доступ до осадових корисних копалин, що розташовані нижче морського дна.

Основним енергоносієм при технології свердловини гідровидобутку є вода, тому умовою ефективного функціонування підприємства є наявність достатньої кількості води і електроенергії для роботи насосів.

Метод свердловинного гідровидобутку базується на гідромоніторному руйнуванні масиву породи. Гідромонітор опускається в свердловину і по ньому подається вода під тиском, яка проходячи через гідромоніторну насадку, утворює гідромоніторний струмінь та руйнує породу з утворенням пульпи. Решта потоку подається в гідроелеватор, де створюється вакуум. Коли пульпа досягає зони розрідження, ежектор захоплює пульпу і видає її на поверхню, де зруйнована порода відділяється від води. На рисунку 2.1 представлено приклад способу свердловинного гідровидобутку корисних копалин.

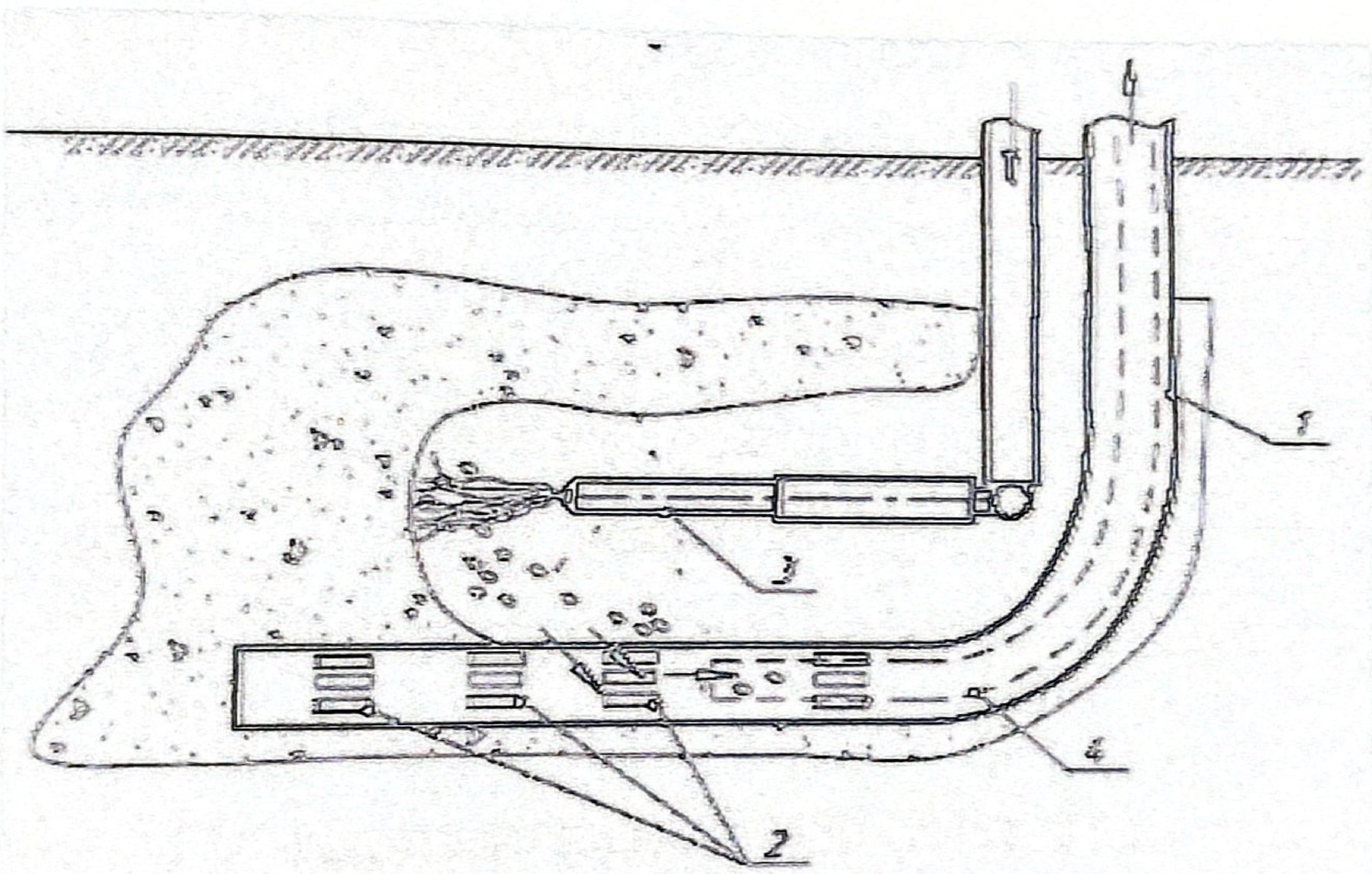


Рисунок 3.1 – Приклад способу свердловинного гідровидобутку корисних копалин: 1 – видобувна свердловина; 2 – перфорована труба із отворами; 3 – гідромонітор із телескопічним стволом; 4 – допоміжна всмоктувальна труба

Механізм гідравлічного руйнування гірських порід є складним процесом, обумовленим одночасною дією ряду чинників, до яких можна віднести нормальне і дотичне напруження при дії струменя на масив, динамічну ударну дію, фільтраційний тиск, абразивну дію і т. і. [88].

3.2. Технологія на основі свердловинного гідровидобутку

На даному етапі, як показано вище, технології видобутку важкої нафти / бітуму все ще потребують удосконалення, а собівартість видобутої продукції є відносно високою. Тому організація ефективного видобутку ресурсів важкої нафти /бітуму є актуальною проблемою.

Однією із проблем традиційних методів видобутку бітуму і високов'язкої нафти *in-situ*, які передбачають закачування парів води або розчинників, є фільтраційна неоднорідність продуктивних пластів. Неоднорідність призводить до передчасного прориву пари до видобувних свердловин або на поверхню. Попередження цього процесу потребує виконання ряду додаткових технологічних операцій.

Тому, через небезпеку прориву робочого агента на поверхню більшість горизонтальних ділянок свердловин SAGD прокладено на глибині понад 200 м. В роботі [27] наводиться аналіз 28 свердловин SAGD на родовищах бітумінозного піску. Вони пробурені в інтервалі глибин 212 – 425 м, в середньому 303 м._Оскільки нижньою межею розробки кар'єрним способом є глибина 75 м, існує значний інтервал залягання природного бітуму в інтервалі між 75м і 200 м) (потужністю 125 м) для якого відсутня прийнятна технологія розробки.

Таким чином, актуальним є розроблення ефективного методу для всього інтервалу залягання покладів високов'язкої нафти / бітуму (бітумінозних пісків).

Крім того, як показано вище, традиційні методи видобутку високов'язких нафт і бітуму мають ряд інших проблем, наприклад, закупорювання колекторів асфальтенами, отруєння каталізатора при застосуванні каталітичних процесів і інші.

У той же час, існують процеси, такі як крекінг, гідроочищення та каталітичний риформінг, які дозволяють модернізувати важкі фракції нафти, а отже покращити її властивості. Однак, реалізація ряду традиційних

підземних процесів термічного крекінгу мають низьку ефективність через значне вивільнення вуглекислого газу та інших компонентів. Тому, розробники намагаються «перемістити» процеси, які реалізуються на наземних нафтопереробних заводах під землю у продуктивний пласт для максимально глибокої модернізації (перш за все зменшення її в'язкості і покращення плинності) для задоволення вимог видобутку, збору та транспортування.

Виходячи з аналізу відомих технологій, зазначеним вище вимогам може відповідати технологія, розроблена на основі елементів свердловинного гідровидобутку [28]. Дана технологія передбачає розкриття покладу свердловиною, розущільнення породи за допомогою гідромоніторного струменя в місці її залягання, переведення породи в склад гідросуміші, гравітаційне відділення у виробці більшої частини породи та видобуток на поверхню гідросуміші, збагаченої на бітум / високов'язку нафту [28].

Позитивним чинником на користь даного методу є незначна механічна міцність колекторів важкої нафти і бітуму (бітумінозного піску). Крім того, податливість порід до руйнування ще більше зростає після її нагрівання і дії розчинника.

На основі елементів технології свердловинного гідровидобутку у роботах [29, 30] запропоновано, а в роботі [31] удосконалено спосіб видобування природного бітуму і високов'язкої нафти для всього інтервалу глибин їх залягання. Принципову схему реалізації даного способу представлено на рис. 1.

Спосіб передбачає виконання наступних операцій [31]:

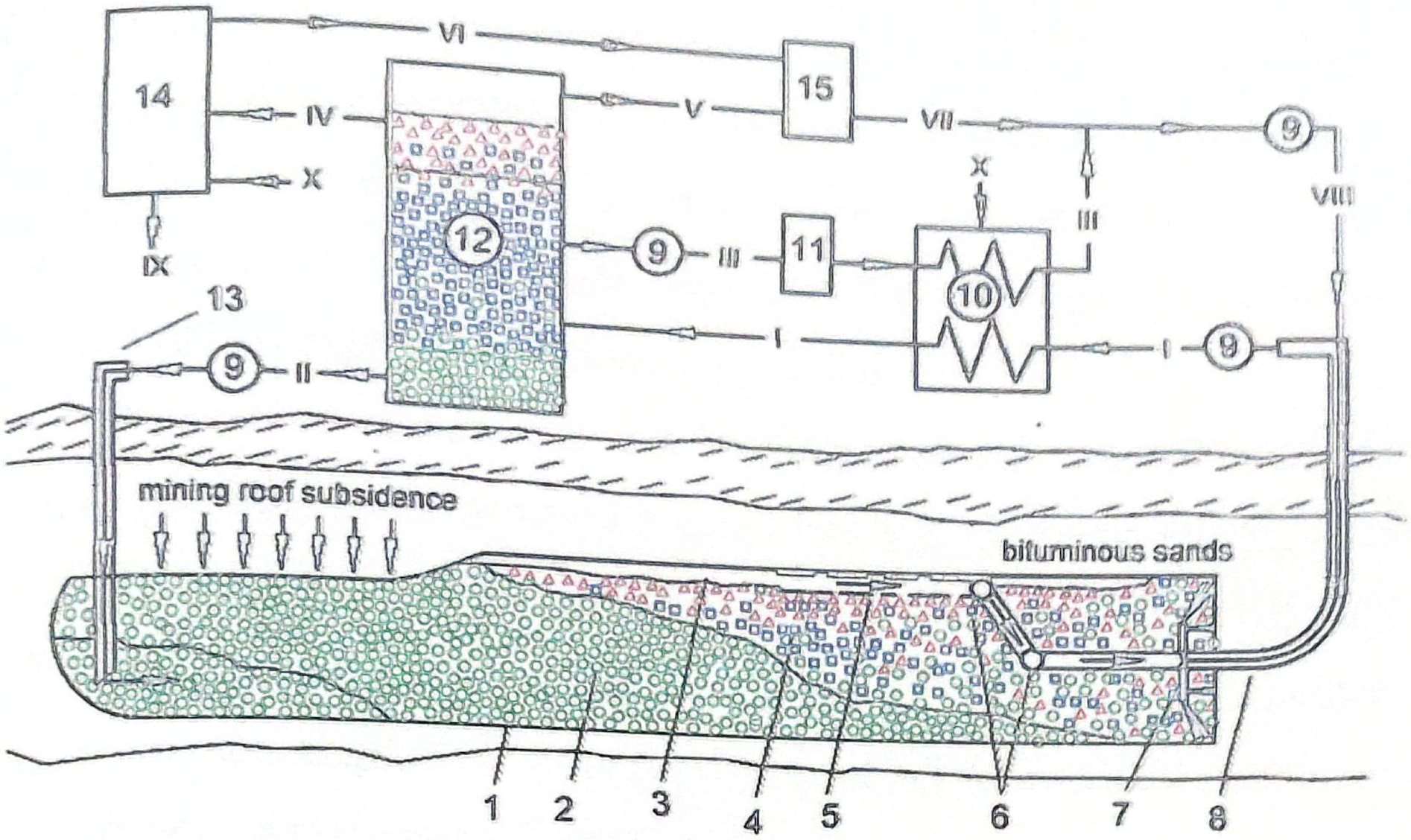


Рисунок 3.2 – Принципова схема способу видобування бітуму із бітумінозних пісків: 1 – виробка; 2 – осад породи; 3 – газова шапка; 4 – гідросуміш, збагачена на бітум; 5 – забірний пристрій; 6 – шарнірні з'єднання; 7 – гідромонітори; 8 – горизонтальна ділянка свердловини; 9 – насос; 10 – підігрівач; 11 – фільтр; 12 – сепаратор; 13 – нагнітальна свердловина; 14 – відгонна колона; 15 – блок зрідження; потоки: I – суміш бітуму, розчинника, води, глинистої фракції породи і флотаційного агента; II – порода; III – вода; IV – суміш бітуму, розчинника і флотаційного агента; V – газоподібний флотаційний агент; VI – газоподібний розчинник і флотаційний агент; VII – зріджений розчинник і флотаційний агент; VIII – суміш води, розчинника і флотаційного агента; IX – бітум; X – підведення теплової енергії [29]

– розкриття продуктивного пласта горизонтальними свердловинами;

– розкриття штанг з гідромоніторами на вибої свердловини для вимивання гірничої виробки і подальший її розвиток у напрямку гирла свердловини. Поступово утворюється гірнича виробка, яка розвивається у напрямку гирла свердловини;

– починаючи від вибою подрібнення породи струменями робочої рідини високого тиску і переведення її в склад гідросуміші;

– підтримання мінімальної відстані між насадками гідромоніторів і фронтом руйнування. (Колона разом із гідромоніторною системою поступово вилучається зі свердловини зі швидкістю, що відповідає швидкості просування фронту руйнування породи.) Таким способом вирішується проблема втрати енергії затопленим струменем;

– гравітаційне відділення від гідросуміші (на деякій відстані від гідромоніторів) основної частини породи (піску), накопичення збагаченої на бітум гідросуміші у склепінні виробки та її відбір газліфтним способом.

У якості робочої високонапірної рідини пропонується використати суміш води, флотаційного агента (газову суміш на основі пропану) та вуглеводневого розчинника. (фракцію легких вуглеводнів).

Розчинник і флотаційний агент пропонується отримувати у результаті деструкції асфальтенів і видобутого бітуму в процесі його попередньої підготовки. Перед подачею на гідромонітори робоча рідина підігрівається. Отже, зниження в'язкості бітуму здійснюється у результаті підвищення його температури і розчинення вуглеводневим розчинником. Компоненти робочої рідини (вода, флотаційний агент і розчинник) до гідромоніторів надходять у вигляді диспергованої і однорідної гідросуміші.

Також передбачається, що за межами (*високонапірної)* гідравлічної системи, перегрів робочої рідини в зоні руйнування буде достатнім для активного випаровування основної частини її компонентів (води, розчинника і флотаційного агента). При цьому зародження бульбашок у момент фазового перетворення в порах породи додатково підсилить її дезінтеграцію.

Флотаційний агент у складі робочої рідин в лінії подачі знаходиться в пароріднинному стані, а у виробці (після вильоту з насадок гідромоніторів) – повністю у вигляді пари. У виробці частина парів флотаційного агента у вигляді бульбашок приєднується до крапель бітуму.

У результаті відбувається його флотація (аналогічно до процесів у наземнмх екстракційних установках). Решта парів флотаційного агента накопичується в склепінні виробки.

Витрата робочої рідини і її склад регулюється із врахуванням необхідності заповнення порового *(міжгранулярного)* простору у осаді породи у виробці після її гравітаціного відділення. Таке рішення дозволить до мінімуму знизити втрату розчинника. У той же час вилучення бітуму буде максимальним.

Відбір цільового продукту (гідросуміші води, розчиненого бітуму, глинистої фракції породи і флотаційного агента) із виробки здійснюється газліфтним способом за рахунок надлишкового тиску, створеного робочою рідиною і парами флотаційного агента. На поверхні гідросуміш розділяється на бітум, воду, розчинник, породу і пари флотаційного агента. Бітум подається на подальшу підготовку, глиниста фракція породи в складі концентрованої гідросуміші закачується у відпрацьовану виробку, а основна частина води, флотаційний агент і розчинник – повертаються в процес.

Тиск у виробці перевищуватиме гідростатичний лише на величину, необхідну для забезпечення процесу газліфту гідросуміші. Тому прорив гідросуміші або пари на поверхню виключається.

Оскільки спосіб не передбачає створення значного надлишкового тиску у виробці, він дозволить без ускладнень здійснювати видобування важкої нафти / бітуму на місці залягання на будь-якій глибині починаючи з мінімальної.

Крім того, спосіб не передбачає періоду тривалого попереднього розігріву породи. Теплова енергія вноситься безпосередньо у зону руйнування породи. Тому втрати теплової енергії в прилеглу породу будуть мінімальними.

Таким чином, описана в роботах [29-31] технологія дозволяє вирішити ряд проблем і недоліків технології SAGD і її модифікацій. Однак, для підвищення конкурентоздатності для промислового впровадження необхідно розглянути варіанти її подальшого удосконалення.

Виходячи з наведеного вище аналізу застосування каталітичних процесів для інтенсифікації видобутку високов'язких нафт і бітуму, доцільно

розглянути варіант поєднання запропонованої в роботах [29-31] технології із процесом каталітичного акватермолізу.

Дане удосконалення не потребуватиме модернізації підземної частини видобувної системи – каталізатор доцільно подавати разом із робочою рідиною. Враховуючи результати дослідження, наведені в роботі [24] доцільно використати каталізатори акватермолізу нанорозмірної дисперсності.

(Однак вибір форми і типу каталізатора потребує подальших досліджень). Також необхідно уточнити принципову схему установки для реалізації необхідних операцій для підготовки видобутої продукції безпосередньо на промислі.

Особливістю представленої в роботах [29-31] технології є наявність тимчасової гірничої виробки, початок видобутку продукції відразу після завершення буріння горизонтальної ділянки свердловини без попереднього прогріву породи, організація видобутку у напрямку від вибою до устя. Це дозволить до мінімуму знизити непродуктивні втрати теплової енергії в оточуючу породу та підтримувати в зоні роботи гідромоніторів необхідну для реалізації каталітичного акватермолізу температуру. Крім того, активне контактування фаз в процесі переведення породи в склад гідросуміші і одночасний вплив розчинника створить для каталітичних процесів максимально сприятливі умови.

Також, реакції акватермолізу будуть супроводжуватись утворенням певної кількості газової фази.

На відміну від традиційних технологій, наявність газової фази у даному випадку є позитивним чинником, оскільки забезпечує флотацію відділених і розбавлених розчинником крапель важкої нафти / бітуму.

Рівень розбавлення важкої нафти / бітуму розчинником (із урахуванням утворення легких фракцій в процесі термокаталітичних реакцій) повинен забезпечити зниження його в'язкості до рівня, що гарантує ефективне

гравітаційне розділення утвореної гідросуміші на осад породи і гідросуміш збагачену на нафту / бітум.

Ефективність використання введеного каталізатора і теплової енергії пропонується підвищити шляхом продовження каталітичних реакції у видобутій гідросуміші (бітумному концентраті) безпосередньо на промислі. Для цього при зниженому тискові від видобутого концентрату необхідно попередньо відібрати частину легкої вуглеводневої фракції (орієнтовно при тискові в межах від атмосферного до 2 МПа) і частину твердої фази (в сепараторі циклонного типу чи центрифузі). Після цього концентрат необхідно подати в термоізольовану ємність-реактор і підігріти. За рахунок одночасного підведення тепла і перемішування це забезпечить підтримання каталітичного акватермолізу. При цьому легкі продукти акватермолізу можна відразу відбирати одночасно із циркуляцією водяної пари. Процес можна продовжувати від кількох годин до кількох діб залежно від необхідної глибини модернізації.

Далі проводиться деемульсація суміші (за необхідності), відділення глинистої фракції породи і води більш активним центрифугуванням. Для відділення глинистою фракції до суміші додається частина попередньо відібраного розчинника (параметри даного процесу потребують додаткового дослідження). На завершення стадії підготовки здійснюється остаточна відгонка частини фракції легких вуглеводнів (фракції розчинника). При цьому, слід передбачити, що після *відгонки* розчинника із врахуванням його можливих втрат, глибина каталітичної деструкції асфальтенів (у виробці і на поверхні) могла забезпечувати необхідну в'язкість підготовленої нафти для її транспортування.

Відібрані пари фракції розчинника без стадії конденсації доцільно відразу повернути в процес, додавши в потік робочої рідини (газорідинної суміші). При цьому регулюванням витратою робочої рідини, рівнем підігріву і її складом можна регулювати інтенсивність руйнування породи у виробці,

видобуток гідросуміші, а також вміст і компонентний склад фракції розчинника.

Частина введеного у виробку з робочою рідиною каталізатора і асфальтени потрапляють в склад осаду породи у виробці. При цьому асфальтени і частинки каталізатора будуть рівномірно розподілені в об'ємі осаду. Враховуючи відносно незначну теплопровідність породи, температура даного осаду тривалий час буде цілком достатньою для стимулювання подальшої каталітичної деструкції асфальтенів. Крім того, відразу після вильоту газорідинної суміші із насадок гідромоніторів у виробці відбуватиметься конденсація парів вуглеводнів і води. При цьому прихована теплота конденсації орієнтовно може компенсувати втрату енергії за межі виробки. Продукти реакції (молекули меншого розміру) будуть поступово мігрувати до склепіння виробки і поповнювати цільовий продукт.

Даний процес необхідно враховувати при оцінці ефективності використання (витрати) каталізатора і технології в цілому.

Під дією високонапірного пароріднинного потоку суміші води і розчинника (із домішкою каталізатора) в зоні фронту руйнування породи відбувається інтенсивне контактування фаз. Утворюється максимально однорідна і максимально диспергована гідросуміш води, вуглеводневого розчинника, їх парів, породи і бітуму. Це стимулює максимально активні тепломасообмінні процеси.

Крім того, враховуючи теплопровідність породи і інтенсивність процесу, основна кількість введеної енергії буде локалізована в об'ємі утвореної гідросуміші і осаду породи у виробці.

Аналіз взаємодії струменів робочої рідини з породою на *мікрорівні* показує, що в перші секунди (чи долі секунди) буде спостерігатись прогрівання плівки бітуму на поверхні частинок породи (піщинок) і подальше її «змивання». Потім значно повільніше відбуватиметься поступове прогрівання вже оголених частинок породи. Одночасно з цим під дією каталізатора будуть відбуватись реакції акватермолізу. Враховуючи

розвинену площу міжфазного контакту, інтенсивність деструкції молекул асфальтенів буде надзвичайно високою.

Принципову схему удосконаленої технології видобування важкої нафти / бітуму предствлено на рисунку 3.3.

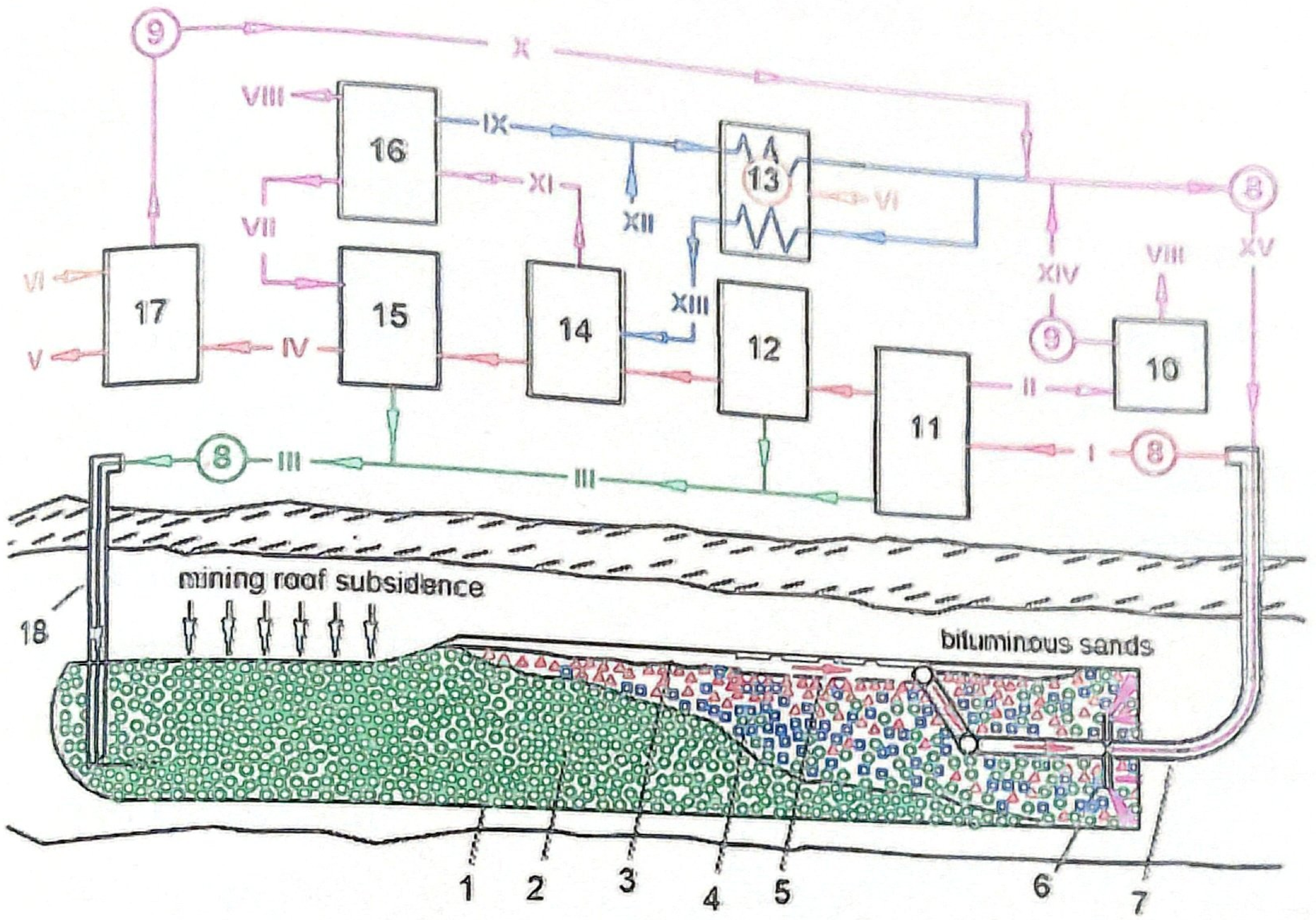


Рисунок 3.3 – Принципова схема удосконаленої технології видобування важкої нафти / бітуму: I – виробка; 2 – осад породи; 3 – газова шапка; 4 – гідросуміш, збагачена на нафту / бітум; 5 – забірний пристрій; 6 – гідромонітори; 7 – горизонтальна ділянка свердловини; 8 – насос; 9 – компресор; 10, 16 – конденсатор; 11 – сепаратор гравітаційний; 12, 15 – сепаратор відцентровий; 13 – блок підігріву; 14 –смність-реактор; 17 – випарник; 18 – утилізаційна свердловина; потоки: I – гідросуміш, збагачена на нафту / бітум; II – пари легких вуглеводнів; III – гідросуміш глинистої фракції породи; IV – суміш нафти / бітуму і частини легких вуглеводнів (розчинника); V – підготовлена до транспортування нафта; VI – підведення теплової енергії; VII, XIV – фракція легких вуглеводнів; VIII – газ (продукти каталітичної деструкції); XIII – перегріта пара; XV – пароріднна суміш води і розчинника

Спосіб реалізується наступним чином.

Продуктивний пласт розкривається горизонтальною свердловиною 7. У результаті дії струменів робочої пароріднинної суміші (потік *XV*) високого тиску (15 – 20 МПа) температурою не нижче 300 °С порода переводиться в склад гідросуміші (за допомогою гідромоніторів 6). При цьому, для утворення тимчасової гірничої виробки 1 гідромонітори 6 поступово розкриваються і займають перпендикулярне до осі свердловини 7 положення. Після цього гірнича виробка розвивається у напрямку гирла свердловини. У виробці відбувається розчинення вуглеводневим розчинником нафти / бітуму і деструкція асфальтенів в процесі каталітичного акватермолізу.

Також у виробці 1 відбувається гравітаційне відділення від гідросуміші основної частини породи 2. У результаті пульпа збагачується на нафту/бітум і відтісняється до склепіння виробки. Також відбувається флотація крапель нафти бульбашками газу. Із виробки збагачена гідросуміш (потік *I*) видобувається через забірний пристрій 5 і подається до трифазного сепаратора 11.

В сепараторі 11 від гідросуміші відділяється частина глинистої фракції у складі гідросуміші (потік *III*) і частина фракції легких вуглеводнів починаючи з газу (потік *II*). Потік *II* надходить до конденсатора 10 де розділяється на газову фазу (потік *VIII*) і широку фракцію легких вуглеводнів (потік *XIV*). Останній відразу подається в потік *XV* робочої рідини.

Із гравітаційного сепаратора 11 гідросуміш надходить до відцентрового сепаратора 12 де з ней відділяється ще частина глинистої фракції породи (потік *III*). Далі гідросуміш надходить до ємності-реактора 14. Вміст реактора 14 підігрівається потоком пари (потік *XIII*). Продукти реакції (легкі вуглеводні починаючи з газу) виводяться із реактора у вигляді потоку *XI* подаються до конденсатора 16. Із реактора 14 гідросуміш надходить до відценторового сепаратора 15. Сюди із конденсатора 16 також подається фракція легких вуглеводнів для стимулювання осадження залишку глинистої фракції породи. Відділений осад подається в потік *III* і разом з ним через утилізаційну свердловину закачується у відпрацьовану виробку.

Із сепаратора 15 розбавлена легкими вуглеводнями нафта подається до випарника 17. В ньому від нафти відбирається частина легких вуглеводнів (розчинника, потік *X*) і насосом подається в потік робочої рідини *XV*. В потік *XV* також подається перегріта в блокові підігріву 13 пара. Із випарника 17 відбирається нафта яка навіть після охолодження придатна до транспортування.

3.3. Деталізація елементів видобувного комплексу і орієнтовний матеріальний баланс технології

Обґрунтування конструктивних особливостей видобувного комплексу і розрахунку орієнтовного матеріального балансу видобутку бітуму/важкої нафти здійснено на прикладі типового покладу, усереднені параметри якого взято відповідно до даних наведених.

Враховуючи, що значна частина покладів бітумінозних пісків дів знаходяться на незначній глибині, для розрахунків її приймемо 300 м. Також приймемо наступні параметри: потужність продуктивного пласта – 50 м, вміст бітуму 30%, фракційний склад породи дозволяє до 60-70% її об'єму (≈50% об'єму пласта) осадити із гідросуміші у виробці, діаметр бурової колони у видобувній секції 300 мм, діаметр виробки 6,0 м.

Для забезпечення мінімального викривлення стовбура свердловини при переході на горизонтальний напрямок у зоні видобутку, верхню секцію свердловини доцільно пробурити з відхиленням від вертикалі (приймемо 45°). Хвостовик свердловини повинен доходити орієнтовно до середини продуктивного пласта (у даному випадку до відмітки 325 м) і мати кут відхилення від вертикалі близько 60°. У такому випадку довжину свердловини приймемо 540 м. Батарея видобувних горизонтальних ділянок свердловини буде проводитись у секторі, який співпадає з орієнтацією хвостовика основної секції. Крім того, траєкторії видобувних стволів

свердловини, а отже і ширина сектора їх буріння також повинні відповідати вимогам оптимального викривлення стовбура.

Буріння стовбурів горизонтальних свердловин на незначні глибині і незначної протяжності дозволить здійснювати якісну орієнтацію їх проводки. У той же час, для запобігання пересікання їх траєкторій, що може призвести до завчасного просідання покрівлі виробки, а отже защемлення хвостовика гідромоніторної системи й інших ускладнень, необхідно передбачити достатню ширину ціляків між сусідніми виробками. Для розрахунку приймемо 2,0 м на початку прямолінійної ділянки стовбура і 4,0 м на вибої. З цією ж метою, в інтервалі від точки забурювання горизонтальних стовбурів, де починається їх розгалуження, і до місця, де відстань між ними досягає 7,8 м, певний інтервал кожного стовбура залишається без його розширення гідромонітором. Схему траєкторій видобувних стовбурів свердловини і протяжність виробок у проекції на горизонтальну площину представлено на рисунку 3.4.

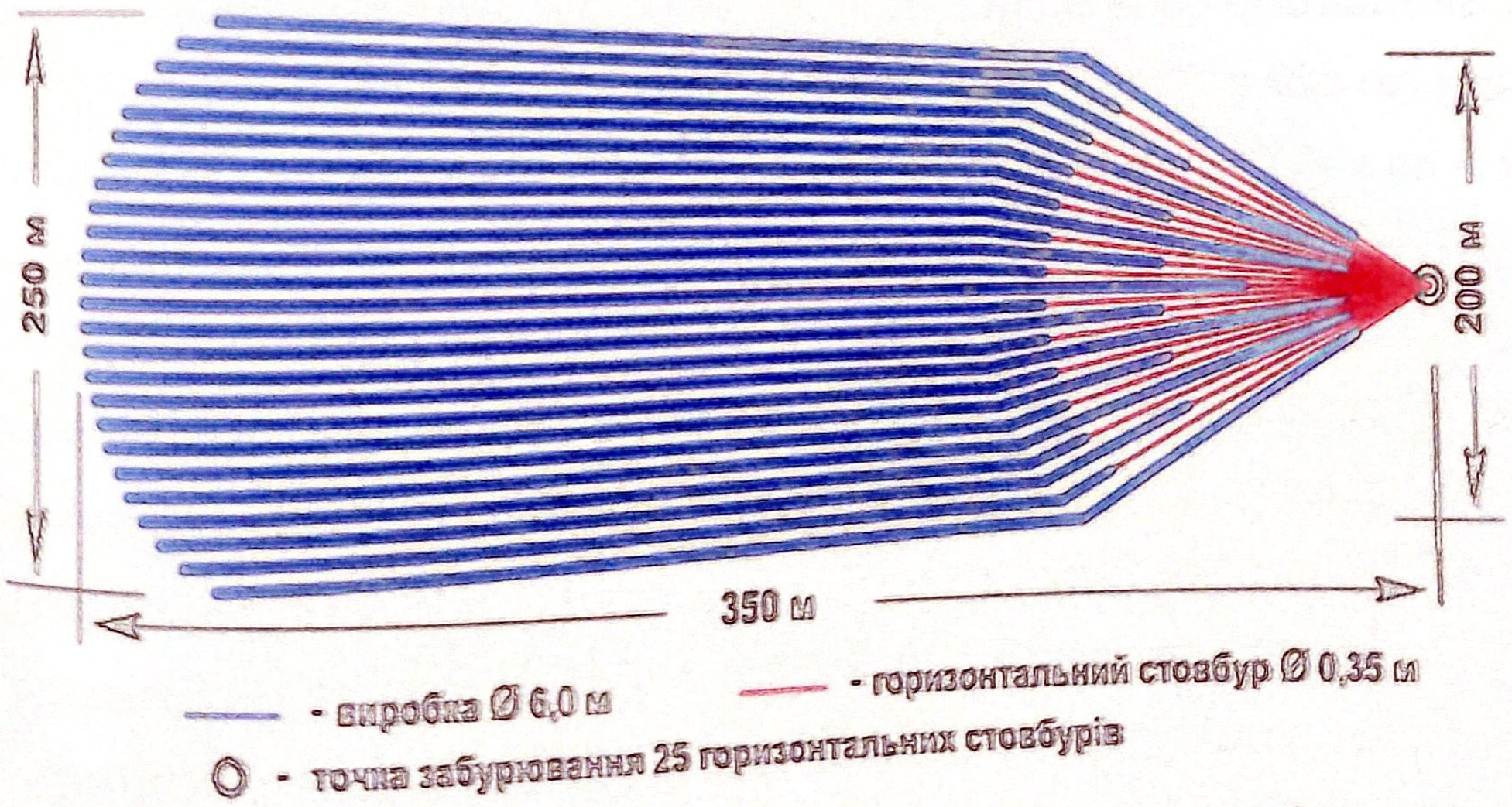


Рисунок 3.4 – Схема розміщення горизонтальних свердловин на одному ярусі та інтервалів їх проходки виробками

Враховуючи прийняту потужність продуктивного пласта, розбурювання ділянки горизонтальними стовбурами здійснюватиметься у кілька ярусів (згідно схеми рис. 3.4), починаючи від підошви пласта.

Діаметр виробки 6 м прийнято із урахуванням того, щоб вона в зоні відбору цільового продукту (близько 10-12 м від фронту руйнування) залишалась стабільною. Враховуючи наведену вище характеристику бітумовмісної породи, покрівля виробки буде поступово просідати до поверхні осаду породи. При цьому відбуватиметься виштовхування з інтервалу між покрівлею і осадом до робочої зони гідросуміші бітумнго концентрату та газової шапки (за наявності). Таким чином, вилучення цільового продукту буде максимальним. Однак, округла форма склепіння виробки і незначний її діаметр убезпечать зону відбору продукції і гідромоніторну систему від обвалів породи.

Із урахуванням об'єму осаду породи, що залишився у виробці (50%), діаметра виробки (6 м) і реологічних властивостей бітумовмісних порід, після просідання покрівлі потужність відпрацьованого шару становитиме 3 м. Отже наступний ярус свердловин, із урахуванням прошарку між ярусами який не розбурюється товщиною 1 м, буде забурюватись не на 7, а на 4 м вище. Загалом на пласті потужністю 50 м буде зозбурено 7 ярусів виробок.

У результаті виїмки 50 % початкового об'єму бітумовмісної породи у складі концентрованої на бітум і глинисту фракцію гідросуміш і, як наслідок, поступового просідання покрівлі кожного з семи ярусів виробок, загальне просідання розроблювальної ділянки складе близько 21 м. Тому, незважаючи на те, що хвостовик свердловини було доведено до центру продуктивного пласта, останній сьомий ярус виробок буде пробурено практично горизонтально. На поверхні у результаті посідання породи утвориться відповідних розмірів впадина. Частково вона буде заповнюватись осадом, відділеним від гідросуміші (20% об'єму породи, оскільки 30% об'єму становитиме цільовий продукт).

3.4. Розрахунок технологічного процесу

Свердловина буриться до продуктивного пласта (у даному прикладі до відмітки 25 м нижче його покрівлі) і кріпиться обсадною колоною. В інтервалі встановлення телескопічної видобувної системи її внутрішній діаметр приймемо 400 мм. Після цього в неї спускається видобувна телескопічна система. Для безперешкодного монтажу і демонтажу її зовнішній діаметр по замковому з'єднанню приймемо 380 мм (внутрішній 300 мм). Труба меншого діаметру телескопічної системи виготовляється без винесених замкових з'єднань. З аналогічних міркувань її зовнішній діаметр приймемо 280 мм, внутрішній прохідний – 200 мм. Зовнішній діаметр гнучкої лінії високого тиску 110 м, в тому числі термоізоляційне покриття товщиною 15 мм (60 мм внутрішній діаметр). Отже, площа кільцевого перерізу для проходження гідросуміші становитиме 0,0219 м^2.

У такому випадку, колона-шток 8, яка буде проштовхувати колону меншого діаметру 4, не повинна зменшити площу даного прохідного отвору. Таким штоком, наприклад, може бути колона зовнішнім діаметром 112 мм. При цьому прохідний отвір складе 0,3092 м^2.

На протилежних кінцях обох колон телескопічної системи встановлюються скребки для зняття осаду породи і елементів корозії, а також система ущільнення.

Із урахуванням інтервалу згущеного розміщення свердловин в районі їх забурювання (50 м), де видобуток буде здійснюватись частково (згідно схеми рис. 2.3) і прийнятого прямолінійного інтервалу виробок (300 м), довжину телеметричної видобувної системи приймемо 350 м.

В процесі видобутку збагачена на бітум/важкунафту гідросуміш із виробки через забірний пристрій 2 (рис. 3.5) іде по міжтрубному простру колон 4 і 3, а далі – колон 5 і 3 видобувної телескопічної системи і подається в лінію *I* відбору гідросуміші (рис. 2.1). По ній гідросуміш надходить до

блоку її підготовки. Звідти по лінії високого тиску *VI* до гідромоніторної системи 7 надходить робоча рідина.

Переведення гідратовмісної породи в склад гідросуміші

Для розрахунку процесу дезінтеграції типової бітумоовмісної породи взяли:

– середня щільність гідратовмісної породи ($\rho_{п0}$) – 1950 кг/м^3;

– тиск високонапірного потоку робочої рідини ($P_{р0}$) – 9,5·МПа;

– щільність високонапірної робочої рідини ($\rho_{р0}$) – 1050 кг/м^3;

– щільність води підживлення ($\rho_{в0}$) – 1030 кг/м^3;

– діаметр гідромоніторних насадок ($d_{н0}$) – 6 х 0,004 = 0,024 м;

– глибина залягання продуктивної породи ($H_{п0}$) – 300 м;

– потужність шару продутивної породи $H_{г0}$ – 50 м;

– у гідромоніторах використовується конічна насадка, яка дозволяє підвищити швидкість потоку (кінетичну енергію);

– коефіцієнт, який враховує структуру затопленого струменя (k_0) – 0,0625;

– втрати напору потоку у видобувній системі ($\Delta P_{р1}$) – 0,2·МПа;

– втрати напору потоку у гідромоніторі ($\Delta P_{р2}$) – 0,5·МПа;

– коефіцієнт зчеплення (C_0) і кут внутрішнього тертя породи (φ) (взято середнє значення для суглинків) C_0 = 47000 Па, $\varphi = 26^0$;

– об'ємна частка бітуму в продуктивному пласті – 0,15.

– радіус бурової колони $r_т$ = 0,15 м;

–радіус внутрішньої колони 0,05 м ;

– початкова температура продуктивного пласта $T_{біт.п}$ = 293 К;

– склад поди: 65 % - пісок, 10% - глина, 10% - вода, 15% бітум;

– температура робочої рідини $T_{тр}$ =423 (673) К.

Тепловий баланс геотехнолгічного процесу

Протягом часу буріння відбувається прогрівання прилеглої до свердловини породи. Кількість енергії яка надійде до бітумінозного піску, складе:

$$Q_{тр} = q_{тр} F \tau_{18} = \alpha_{в}(T_{тр} - T_{пор}) \cdot 2\pi r_{тр} L \cdot \tau_{18} = 196 \cdot (423 - 293) \cdot 2 \cdot 3{,}14 \cdot 0{,}15 \cdot 200 \cdot 18 = 311068 \quad \text{(МДж)} \qquad (3.1)$$

Згідно закону Фур'є така ж кількість енергії за цей час пройде через породу:

$$Q_{пор} = Q_{тр} = \lambda_{пор} F_{тр} \frac{dT}{dr} \tau_{18} = \lambda_{пор} \frac{2\pi r_{тр} L(T_{тр} - T_X)}{r_X - r_{тр}} \tau_{18} \qquad (3.2)$$

З іншого боку кількість енергії, витраченої на прогрівання шару бітумінозного піску, можна визначити за формулою:

$$Q_{пор} = c_{пор} \rho_{пор} V_{пор} dT = c_{пор} \rho_{пор} \pi (r_X^2 - r_{тр}^2)(T_X - T_{пор}) L . \qquad (3.3)$$

Тепловий потік за час τ_{18} переміститься на відстань r_X від свердловини і нагріє породу до температури T_X. Визначимо температуру шару бітумінозного піску T_X, прирівнявши рівняння (3.2) і (3.3):

$$T_X = \frac{2\lambda_{пор}(T_{тр} - T_{пор}) r_X \tau_{18}}{(r_X - r_{тр}) c_{пор} \rho_{пор} (r_X^2 - r_{тр}^2)} + T_{пор} \qquad (3.4)$$

Динаміку прогрівання породи навколо свердловини на різній відстані наведено на рис. 3.5.

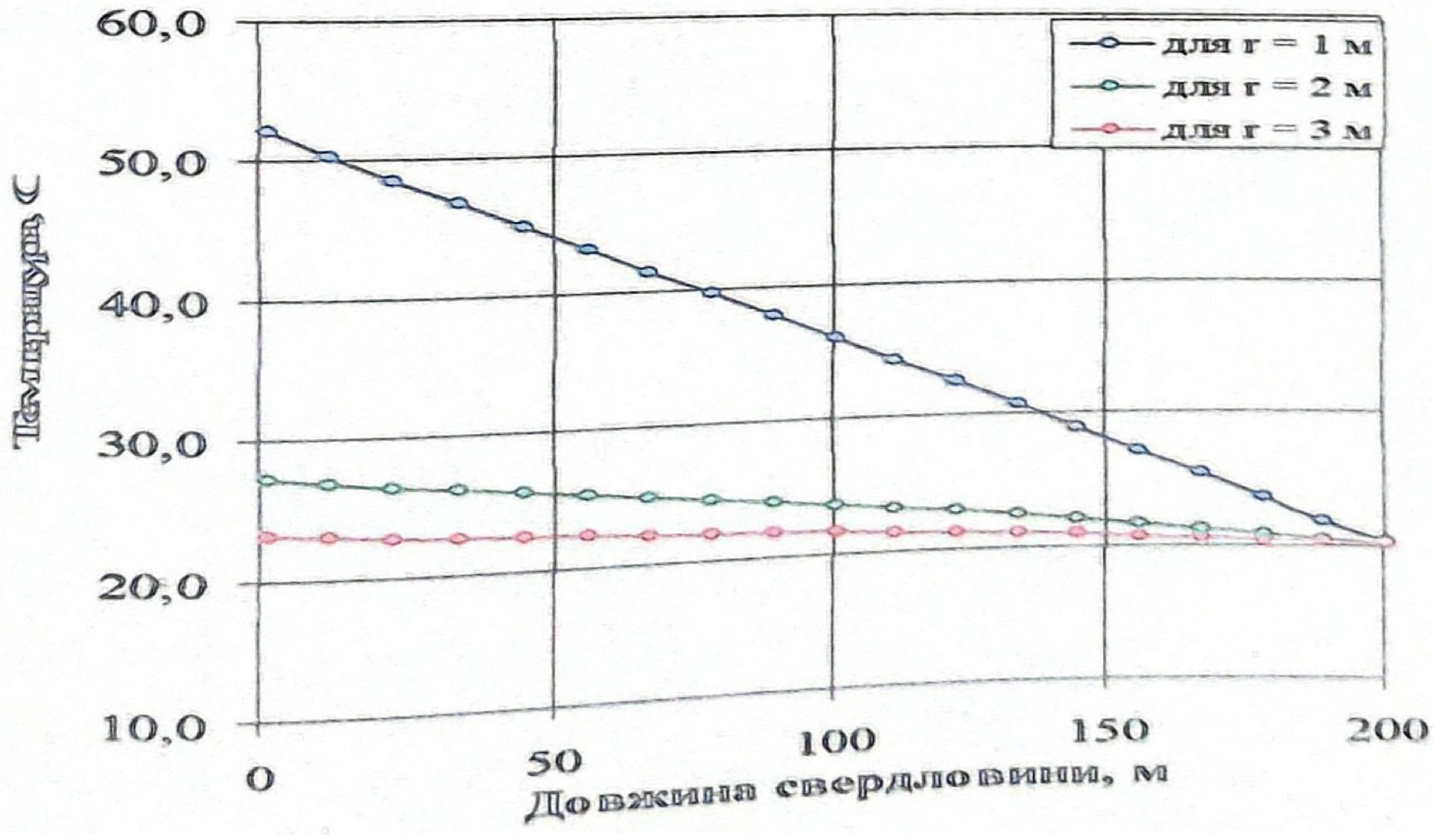


Рисунок 3.5. – Динаміка зміни температури навколо горизонтальної свердловини, яка буриться протягом 18 год залежно від відстані (r = 1, 2, 3 м)

Для зниження опору зсуву продуктивний пласт бітумінозного піску найбільш доцільно прогріти до температури 70 – 80 ^{0}С. При цьому в'язкість бітуму ($\mu_б$) в породі знизиться до 10 – 12 Па·с. Тому наступним етапом буде подальше прогрівання свердловини у результаті циркуляції теплоносія через центральну трубу і назад через клапан – по кільцевому простору до гирла свердловини. У результаті, як випливає із графіків, наведених на, шар породи на відстані 1 м прогріється від гирла (початок буріння) (T_0) до 81 ^{0}С, на вибої ($T_{вб}$) – до 98 ^{0}С.

Шар бітумінозного піску, який потрібно розбурити, лежить на відстані 3 м від трубн. Він прогріється до необхідної температурн (80 ^{0}С) за 14,6 діб.

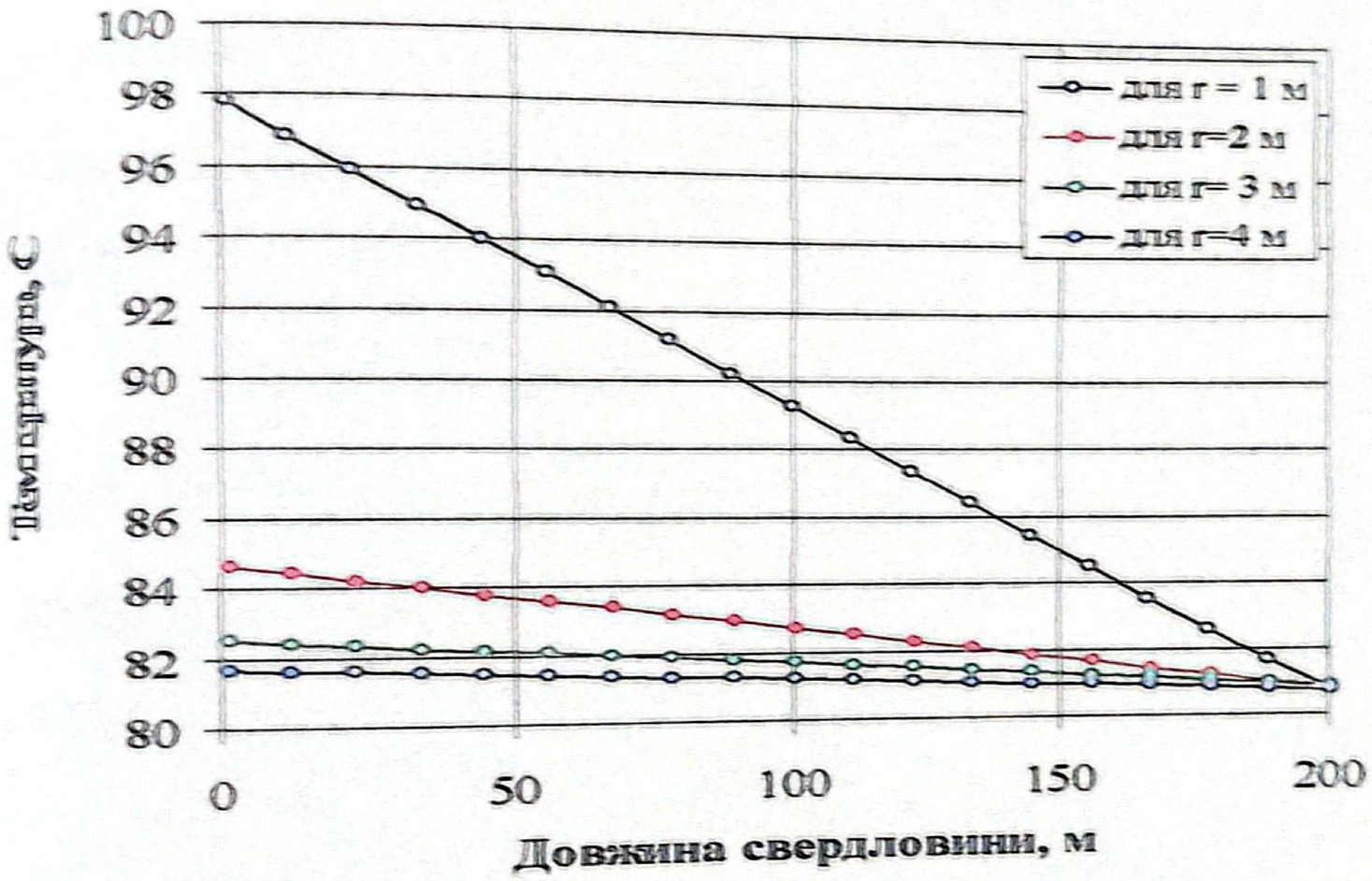


Рисунок 3.6 – Динаміка зміни з часом температури навколо горизонтальної свердловини в процесі її прогрівання залежно від радіусу: (r = 1 м протягом τ = 1,4 доби; r = 2 м протягом τ = 6,3 діб; r = 3 м протягом τ = 14,6 діб; r = 4 м протягом τ = 26,3 діб)

Протягом цього часу до породи надійде теплової енергії, кількість якої розраховується за формулою:

$$Q_{тр1} = q_{тр} F \tau_{14.6} = \alpha_в (T_{тр} - T_{пор1}) \cdot 2\pi r_{тр} L \cdot \tau_{14.6} = \quad \text{(МДж)} \quad (3.5)$$

$$= 196 \cdot (150 - 80) \cdot 2 \cdot 3{,}14 \cdot 0{,}15 \cdot 200 \cdot 1{,}28 \cdot 10^6 = 3308605{,}4$$

Всього для нагрівання шару породи бітумінозного піску товщиною 6 м до 80 ^{0}С витрачають 3619673 МДж.

Дезінтеграція бітумінозної породи попередньо супроводжується прогріванням шару породи до температури, за якої відбуватиметься розм'якшення і плавлення природних бітумів. Це сприяє зниженню міцності бітумінозного шару (τ_ς) до 0,94 МПа.

Після завершення прогрівання свердловини починається розширення виробки гідромоніторними струменями до діаметра 6 м і вилучення збагаченої на бітум суміші. При цьому відбувається циркуляція рідини по центральній трубі до гідромонітора і назад – по кільцевому простору. Процес також супроводжуватиметься подальшим прогріванням породи.

Розрахунок процесу гідровидобутку:

Нормальне навантаження на шар породи, що руйнується визначається за формулою [169]:

$$\sigma - \rho_{в0} g H_{в0} + \rho_{п0} g H_{п0} \tag{3.6}$$

$$\sigma = 1030 \cdot 9{,}8 \cdot 800 + 1950 \cdot 9{,}8 \cdot 300 = 13{,}8 \text{ (МПа)}.$$

Опір зсуву (τ), який характеризує міцність продуктивної породи визначається за формулою:

$$\tau - c_0 + \sigma \mathrm{tg}\phi \tag{3.7}$$

$$\tau = 15000 - 13{,}8 \cdot 10^6 \cdot 0{,}49 = 6{,}75 \cdot 10^6 \text{ (Па)}.$$

Руйнування породи відбувається під впливом зусилля, не нижчого за опір зсуву. Отже, мінімальна питома сила удару високонапірного струменя (P_{p1}), для руйнування продуктивної породи:

$$P_{p1} \geq \tau \tag{2.4}$$

У результаті впливу на продуктивну породу високонапірним струменем питома ударна сила визначається за формулою:

$$P_{p1} - \frac{F_p}{S_p}, \tag{3.8}$$

де S_p – площа перерізу руйнування, м^2; F_p – сила удару струменя, Н.

Сила удару струменя по плоскій поверхні вибою свердловини F_p:

$$F_p = 10 \cdot \rho_{в0} \cdot v_p \cdot Q_p \cdot (1 - cos\, 2\gamma), \quad (3.9)$$

де Q_p – витрата води, м^3/с; v_p – середня швидкість високонапірного струменя, м/с; γ – кут між напрямом розтікання і віссю затопленого струменя, який утворюється після його виходу з насадки.

Значення даного кута визначається за формулою:

$$\gamma = arctg\,(3{,}4 \cdot k_0), \quad (3.10)$$

Звідси кут $\gamma \approx 12^o$.

Початкова швидкість високонапірного струменя (v_p) визначається за формулою:

$$v_p = \varphi \sqrt{\frac{2}{\rho_{р2}} P_{р2}}, \quad (3.11)$$

де $P_{р2}$ – тиск робочої рідин на вході до насадки, МПа; φ – коефіцієнт швидкості потоку конічної насадки, яка звужується (оскільки даний струмінь є затопленим, тому його швидкість знижується, $\varphi = 0{,}92$).

Тиск робочої рідини на вході насадки визначається за формулою:

$$P_{р2} = P_{р0} - \Delta P_{р1} - P_{е1} - \Delta P_{р2} \quad (3.12)$$

$$P_{р2} = 9{,}5 \cdot 10^6 - 0{,}2 \cdot 10^6 + 1030 \cdot 9{,}8 \cdot 300 - 0{,}5 \cdot 10^6 = 11{,}8 \text{ (МПа)}.$$

Враховуючи тиск робочої рідини на вході насадки, визначимо початкову швидкість струменя робочої рідини після вильоту з насадки (v_p):

$$v_p = 0{,}92 \sqrt{\frac{2}{1050}} 11{,}8 \cdot 10^6 = 138{,}09 \text{ (м/с)}.$$

Витрата робочої рідини (Q_p) для дезінтеграції продуктивної породи:

$$Q_p = v_c \mu \omega = 0{,}94 v_p \pi r^2 \quad (3.13)$$

де μ – коефіцієнт витрати струменя; ω – площа перерізу насадки, м^2.

$$Q_p = 0{,}94 \cdot 138{,}09 \cdot 3{,}14 \cdot 0{,}012^2 = 5{,}9 \cdot 10^{-2} \text{ (м}^3\text{/с)}.$$

На виході з насадки швидкість струменя (v_p) становить 138,09 м/с і зберігається на початковій ділянці затопленого струменя. На початку основної ділянки струменя сила його удару ($F_р$) склала:

$$F_{p1} = 10 \cdot \rho_{р0} \cdot v_p \cdot Q_p \cdot (1 \quad cos\, 2\gamma) \quad (3.14)$$

$$F_{p1} - 10 \cdot 1050 \cdot 138{,}09 \cdot 5{,}9 \cdot 10^{-2}(1 - cos24) - 7350\ (\text{Н}).$$

Питома сила удару гідромоніторного струменя (P_{p1}) по породі на виході з насадки:

$$P_{p1} = \frac{F_{p1}}{S_{p1}} = \frac{7350}{4{,}52 \cdot 10^{-4}} = 16{,}3\ (\text{МПа}) \qquad (3.15)$$

Отже, вона суттєво перевищує опір зсуву бітумовмісної породи ($\tau = 6{,}75$ МПа).

Максимальна відстань від насадки до породи при якій відбуватиметься її дезінтеграція, визначається за формулою:

$$L_{max} = \frac{(\rho_{p0} v_{p0}^2 - 0{,}29\tau) d_{но}}{2k^1\tau}, \qquad (3.16)$$

де k^1 – коефіцієнт структури струменя:

$$k^1 = \frac{1}{1/k_0 - 10^{-6} \cdot b \cdot P_{гс}} = 1/(1/0{,}0625 - 0{,}2 \cdot 3) = 0{,}065, \qquad (3.17)$$

де b – емпіричний коефіцієнт; $P_{гс}$ – гідростатичний тиск.

Тоді L_{max} складе:

$$L_{max} = \frac{(1050 \cdot 138{,}09^2 - 0{,}29 \cdot 6{,}75 \cdot 10^6) \cdot 0{,}021}{2 \cdot 0{,}065 \cdot 6{,}75 \cdot 10^6} = 0{,}5 \ \ (\text{м}).$$

Швидкість струменя на відстані 0,5 м від породи до насадки складе:

$$v_{p1} = \frac{0{,}96}{0{,}29 + \frac{k^1 L_{max}}{r}} v_{p0} \qquad (3.18)$$

$$v_{p1} = 0{,}96/(0{,}29 + (0{,}065 \cdot 0{,}15)/0{,}012) \cdot 138{,}1 = 44\ (\text{м/с}).$$

Однак, для підвищення ефективності запропонованої технології гідровидобутку бітуму / важкої нафти, вище обґрунтовано технічні рішення і механізм підтримання мінімальної відстані від зрізу гідромоніторних насадок до фронту руйнування. Теоретично дана відстань може підримуватись на рівні кількох сантиметрів. Для демонстрації можливостей технології в розрахунку відстань від зрізу насадок до породи (L_{p2}) прийняли на рівні 0,15 м.

У такому випадку швидкість струменя (v_{p2}) складатиме:

$$v_{p2} = \frac{0,96}{0,29 + \frac{R^2 P_{p2}}{r}} v_{p0} = 0,96/(0,29 + (0,065 \cdot 0,15)/0,012) \cdot 138,1 = 131 \text{ (м/с)} \quad (3.19)$$

Сила удару струменя по породі (P_{p3}) на відстані 0,15 м складе:

$$P_{p3} = \frac{F_{p2}}{S_{p2}} = \frac{10 \cdot \rho_{p0} \cdot v_p \cdot Q_p \cdot (1 - \cos 2\gamma)}{\pi r^2} \quad (3.20)$$

$$P_{p3} = \frac{10 \cdot 1050 \cdot 131 \cdot 0,054 \cdot (1 - \cos 2\gamma)}{4,52 \cdot 10^{-4}} = 14,2 \text{ (МПа)}$$

Продуктивність руйнування породи в процесі гідровидобутку ($P_д$):

$$P_д = \frac{B P_{p2} \cdot 10^{-3}}{g} \quad (3.21)$$

$$P_д = \frac{4,5 \cdot 11,0 \cdot 10^6 \cdot 10^{-3}}{9,8} = 54,1 \text{ (кг/с)}, \ 194,7 \text{ (т/год)},$$

де B – стала, що залежить від діаметра насадки, м^2/с.

Питома витрата води на процес дезінтеграції продуктивної породи:

$$q_д = Q/П = \frac{5,9 \cdot 10^{-2}}{0,054} = 1,1 \text{ (м}^3\text{/т)}. \quad (3.22)$$

Враховуючи властивості бітумовмісної породи і параметри технології свердловинного гідровидобутку, прийняли витрату робочої рідини для її дезінтеграції на рівні 2 м^3 на 1 м^3 породи. Витрату гідромоніторів прийняли на рівні 3,6 м^3/хв.

Сепарація гідросуміші у виробці.

Оскільки для дезінтеграції 1 м^3 такої породи витрачається 2 м^3 води, густина отриманої гідросуміші (ρ) складе 1316 кг/м^3 (об'єм 1 тони гідросуміші 0,513 м^3).

Під дією сили тяжіння із гідросуміші протягом певного періоду часу більша частина породи буде осаджуватись, частина залишиться у зваженому стані. Діаметр найбільших частинок, що будуть залишатися у зваженому стані, визначимо за формулою [170]:

$$d_0 = \frac{6\tau_0}{g(\rho_п - \rho)} = (6 \cdot 0,2)/(9,8(2500 - 1316)) - 0,01 \text{ (мм)} \quad (3.23)$$

де d_0– діаметр найбільших частинок, що будуть залишатися у зваженому стані, м; τ – гранична напруга зсуву пульпи, Па; $\rho_п$ – щільність частинок породи, кг/м^3; ρ – щільність гідросуміші, кг/м^3.

Отже, частинки діаметром менше за 0,01 мм не будуть випадати в осад.

Швидкість осідання породи (гідравлічну крупність) обчислюється за формулою Ріттенгера (для сферичних частинок) [170]:

$$u = \sqrt{\frac{4g}{3c}} \cdot \sqrt{\frac{d(\rho_п - \rho)}{\rho}}, \qquad (3.24)$$

де c – коефіцієнт опору руху, $c = f(Re)$, враховує діаметр, шорсткість, властивості рідкої фази, швидкість обтікання частинки; d – діаметр кулеподібних частинок, м.

Число Рейнольдса для ламінарного руху, при обтіканні кулеподібних поверхонь, має малі значення, $Re < 1$. Тоді залежність коефіцієнта c від критерію Re визначається згідно графіків [х], де ψ – коефіцієнт сферичності (відношення площ поверхонь сфери та деякої частинки рівних об'ємів, для сфери $\psi = 1$).

Для частинок діаметром 0,01мм швидкість осідання складе 0,0001 м/с. Оскільки максимальний діаметр піщаної фракції породи близько 1 мм, максимальна швидкість осідання даної фракції складе 0,048 м/с (0,28 м/хв., при цьому прийняли діаметр виробки 6,0 м). Оскільки фракція породи діаметром більше 0,01 мм (фізичний пісок) складе близько 46% об'єму, із гідросуміші в осад її випаде 966 кг із розрахунку на 1 м^3 дезінтегрованої бітумовмісної породи. Враховуючи це, густина гідросуміші, яка буде відбиратись із виробки у якості цільового продукту, складе 1120 кг/м^3.

Таким чином, в склад гідросуміші в зоні руйнування буде переходити 1,66 м^3/хв породи. У виробці об'єм вилученої породи буде заміщатись водою. Однак, в зоні гравітаційного осадження від неї в осад виділиться 0,72 м^3/хв породи. Об'єм відібраної з виробки збагаченої на бітум гідросуміші відповідатиме витраті робочої рідини через гідромонітори (3,6 м^3/хв.).

Відбір гідросуміші

При витраті робочої рідини 2 м^3/хв на дезінтеграцію 1м^3 породи (1,95 т) відбудеться осадження 460 кг/м^3 піщаної фракції породи та частини глинистої. У результаті 1 м^3 відібраної гідросуміші міститиме 0,23 м^3 твердої фази, в тому числі 44% глинистої фракції і 56% бітуму. Середня густина твердої фази становитиме 1566 кг/м^3. Відібрана із виробки гідросуміш (густиною 1120 кг/м^3) у кількості 3,6 м^3/хв надходитиме кільцевим простором, площею 0,0219 м^2, на морське дно для подальшого розділення. Трубопровідна лінія видобувної системи для транспортування гідросуміші буде складатись із двох ділянок (рис. 3.4) – горизонтальної (в межах виробки) та похилої з кутом нахилу близько 45° (в межах ділянки свердловини, пробуреної до продуктивного пласта). Усталений рух нестисливої рідини в трубопроводі описується рівняннями Бернуллі та збереження маси. Рівняння збереження маси для обох ділянок трубопровідної лінії має вигляд:

$$\rho v_1 S_1 = \rho v_2 S_2 = \rho v_3 S_3 = M, \qquad (3.25)$$

де ρ – густина пульпи, кг/м^3; v_1, v_2, v_3 – швидкість течії пульпи трубопроводом на початку, в кінці горизонтальної та кінці похилої ділянки відповідно, м/с; S_1, S_2, S_3 – площі кільцевого перерізу на початку і кінці горизонтальної ділянки та кінці похилої ділянки відповідно, м^2.

Швидкість осідання в нерухомій гідросуміші глинистих фракцій, що залишилися, буде меншою за 0,001 м/с (відповідно до рівняння 3.24). Це не перевищує 5-6% швидкості руху потоку гідросуміші в трубопровідній системі. Тому турбулентний потік буде транспортувати глинисту фракцію без її осідання [171].

Бітум /важка нафта (*після розчинення і каталітичної деструкції*), маючи густину меншу за густину води потоку, також буде переноситись у зваженому стані. Усталена течія нестисливої рідини у трубопроводі описується рівнянням Бернуллі:

$$\left(\frac{\alpha_к \cdot v_1^2}{2g} + \frac{p_1}{\rho g} + Z_1\right) - \left(\frac{\alpha_к \cdot v_2^2}{2g} - \frac{p_2}{\rho g} + Z_2\right) - H_{1-2}, \qquad (3.26)$$

де v_1, v_2 – швидкість руху потоку рідини на початку і в кінці трубопровідної лінії, м/с; g – прискорення вільного падіння, м/с^2 ; ρ – густина гідросуміші, кг/м^3; p_1, p_2 – тиск на початку і кінці трубопровідної лінії, Па; z – геометричний напор, м; H – втрати напору, м; $\alpha_к$ – коефіцієнт Коріоліса.

Швидкість, густина потоку гідросуміші та площа кільцевого перерізу залишаються незмінними на обох ділянках трубопровідної системи. Тоді рівняння Бернуллі для горизонтальної ділянки довжиною $L_{гор}$ матиме вигляд:

$$\frac{p_1 - p_2}{\rho g} = H_{1-2} = \lambda \frac{L_{гор}\, v^2}{2 d_{кіл} g}, \qquad d_{кіл} = \sqrt{d_{зов}^2 - D_{зн}^2} \tag{3.27}$$

Враховуючи, що $L_{гор}$ = 350 м і швидкість потоку гідросуміші v = 2,7 м/с, визначаємо втрату напору $H_{1\text{-}2}$ та тиску на кінці горизонтального трубопроводу:

1) число Рейнольдса:

$$Re = \frac{v\, d_{кіл} \rho}{\mu} = \frac{v \sqrt{d_{зов}^2 - D_{вн}^2}\, \rho}{\mu} \tag{3.28}$$

$$Re = \frac{2{,}7 \cdot \sqrt{0{,}2^2 - 0{,}11^2}}{15 \cdot 10^{-3}} \cdot 1306 = 29675$$

2) оскільки число Рейнольдса Re > 2300, для обчислення коефіцієнта гідравлічного опору λ використаємо формулу Альтшуля:

$$\lambda = 0{,}11 \cdot \left(\frac{\Delta}{d_{кіл}} + \frac{68}{Re}\right)^{0{,}25} \tag{3.29}$$

де Δ – абсолютна шорсткість трубопроводу.

$$\lambda = 0{,}11 \cdot \left(\frac{0{,}15}{167} - \frac{68}{29675}\right)^{0{,}25} = 0{,}024$$

3) втрата напору у горизонтальній ділянці $H_{1\text{-}2}$:

$$H_{1-2} = \lambda \frac{L_{гор}\, v^2}{2 d_{кіл} g} \tag{3.30}$$

$$H_{1\ 2} = \frac{0{,}024 \cdot 350 \cdot 2{,}7^2}{2 \cdot 0{,}167 \cdot 9{,}8} = 20\ (м)$$

4) враховуючи, що тиск на початку горизонтального трубопроводу становить P_1 = 14,0 МПа і втрату напору 20,0 м, визначимо тиск на кінці горизонтальної ділянки:

1) відповідно до формули (3.27)

$$\frac{(p_1 - p_2)\cdot 98100}{\rho g} = H_{1-2} = \frac{(140 - p_2)\cdot 98100}{1306\cdot 9{,}8} = 20{,}0 \text{ (м)}$$

звідси P_2 = 13,7 МПа.

Враховуючи, що довжина похилої ділянки свердловини ($L_{пох}$) становить 550 м, швидкість потоку гідросуміші (v) – 2,7 м/с і тиск на початку (P_2) – 13,7МПа, втрата напору $H_{2\text{-}3}$ на верхньому кінці похилої ділянки становитиме:

$$\frac{p_2 - p_3}{\rho g} + (z_2 - z_3) = H_{2-3} = \lambda \frac{L_{пох} v^2}{2 d_{кан} g}, \qquad (3.31)$$

звідси

$$H_{2-3} = \frac{0{,}024\cdot 550\cdot 2{,}7^2}{2\cdot 0{,}167\cdot 9{,}8} = 30{,}6 \text{ (м)}$$

Враховуючи тиск на початку похилої ділянки і втрату напору (30,6 м), тиск на верхньому кінці похилої ділянки становитиме:

$$\frac{(137{,}3 - p_3)\cdot 98100}{\rho g} + (z_2 - z_3) = \frac{(137{,}3 - p_3)\cdot 98100}{1306\cdot 9{,}8} + (0 - 350) = H_{2-3} = 30{,}6 \text{ (м)};$$

$$p_3 = 8{,}73 \text{ (МПа)}.$$

Зі свердловини гідросуміш у кількості 3,6 м^3/хв подається до гравітаційного сепаратора 10 (рис. 2.3). Згідно закону збереження маси:

$$\rho V = M = const, \qquad (3.32)$$

де V – витрата гідросуміші, м^3/с, ($V = 5{,}95\cdot 10^{-2}$ м^3/с).

Тоді швидкість гідросуміші становить:

$$v_0 = \frac{4V}{\pi\, 0{,}167} = 2{,}7 \text{ м/с}.$$

Приймемо, що сепаратор 10 (рис. 2.3) є горизонтальним, довжиною, 8,0м і діаметром 3,5 м. Тоді швидкість гідросуміші у сепараторі складе:

$$v_1 = \frac{4V}{\pi\cdot 12{,}25} = 0{,}006 \text{ м/с}$$

Оскільки, швидкість потоку в сепараторі буде низькою, тому в розрахунках не враховувалась.

В основі процесу сепарації гідросуміші лежить відмінність щільності її компонентів (краплини бітуму спливають; краплини бітуму в складі емульсії і агломерату з породними частинками – зависають; порода осідає).

Таким чином, виходячи зі складу гідросуміші, що надходить до сепаратора, при початковому вмісті бітуму 0,11 м^3/м^3, 0,1 м^3/м^3 спливатиме, а 0,01 м^3/м^3 у складі агломерату і емульсії залишиться у завислому стані.

При осаджені твердої фази на них діють:

– гравітаційні сили (F_1):

$$F_1 - \frac{\pi d^3}{6}(\rho_m - \rho_{pid})g > 0, \qquad (2.30)$$

де d – діаметр твердої частинки (глинистої фракції породи);

– сили гідродинамічного опору середовища (F_2), де рухається частинка:

$$F_2 = C\,\frac{\pi d^2}{4}\,\rho_{pid}\,\frac{v^2}{2}, \qquad (2.31)$$

де С – коефіцієнт опору руху, $c = f\,(Re)$; v – швидкість рівномірного падіння частинки у рідині, що перебуває у стані спокою.

У випадку, коли $F_1 = F_2$, частинки рівномірно падають на дно сепаратора. (Звідси випливає формула для визначення гідравлічної крупності частинок (2.21)).

Для розрахунку маси осаду на дні резервуару (сепаратора) площею S, який може осісти за час t (час руху полідисперсної системи від входу в сепаратор і до виходу з нього), використовується формула [172]:

$$M = v\,S\,t\,C_к, \qquad (2.32)$$

де M – маса осаду, кг; $C_к$ – концентрація завислих частинок.

Гідравлічна крупність частинок глини діаметром в межах 0,005-0,001 мм, що залишились у відібраній із виробки гідросуміші визначається за формулою (*2.21*)? і табличними даними (табл. 3.1) та графіком (рис. 3.10) [172].

Таблиця 3.1 – Гідравлічна крупність завислих частинок породи

Тип частинок	D, мм	V, мм/с	Тип частинок	D, мм	V, мм/с
Пісок	1,0	100	Мул	0,05	17
Пісок	0,5	53	Мул	0,01	0,07
Пісок	0,1	6,9	Глина	0,0027	0,005
			Глина	0,001	0,0007

Площа поверхні умовного дна даного сепаратора S становить 21 м^2, час осідання завислих частинок породи t визначається із врахуванням швидкості руху рідкої пульпи в сепараторі. Тоді концентрація зависів становить:

$$C_к = 10080/75 = 134{,}4 \text{ кг/м}^3.$$

На дно сепаратора осяде близько 0,5 кг глинистої фракції. Отже, основна її маса залишиться в складі гідросуміші.

Таким чином, у результаті процесу гравітаційної сепарації потік гідросуміші (3,6 м^3/хв.) розділиться на три потоки з наступним вмістом твердої фази на 1 м^3 породи: верхній (0,7 м^3/хв.) – 170,0 кг бітуму і 14,0 кг глинистої фракції; середній (2,6 м^3/хв) – агломерат 9,6 кг газогідрату з породою та 25,0 кг глинистої фракції; нижній (0,3 м^3/хв.) – 90,3 кг твердої фази (0,5 кг осаду та 89,8 кг завислої глинистої фракції).

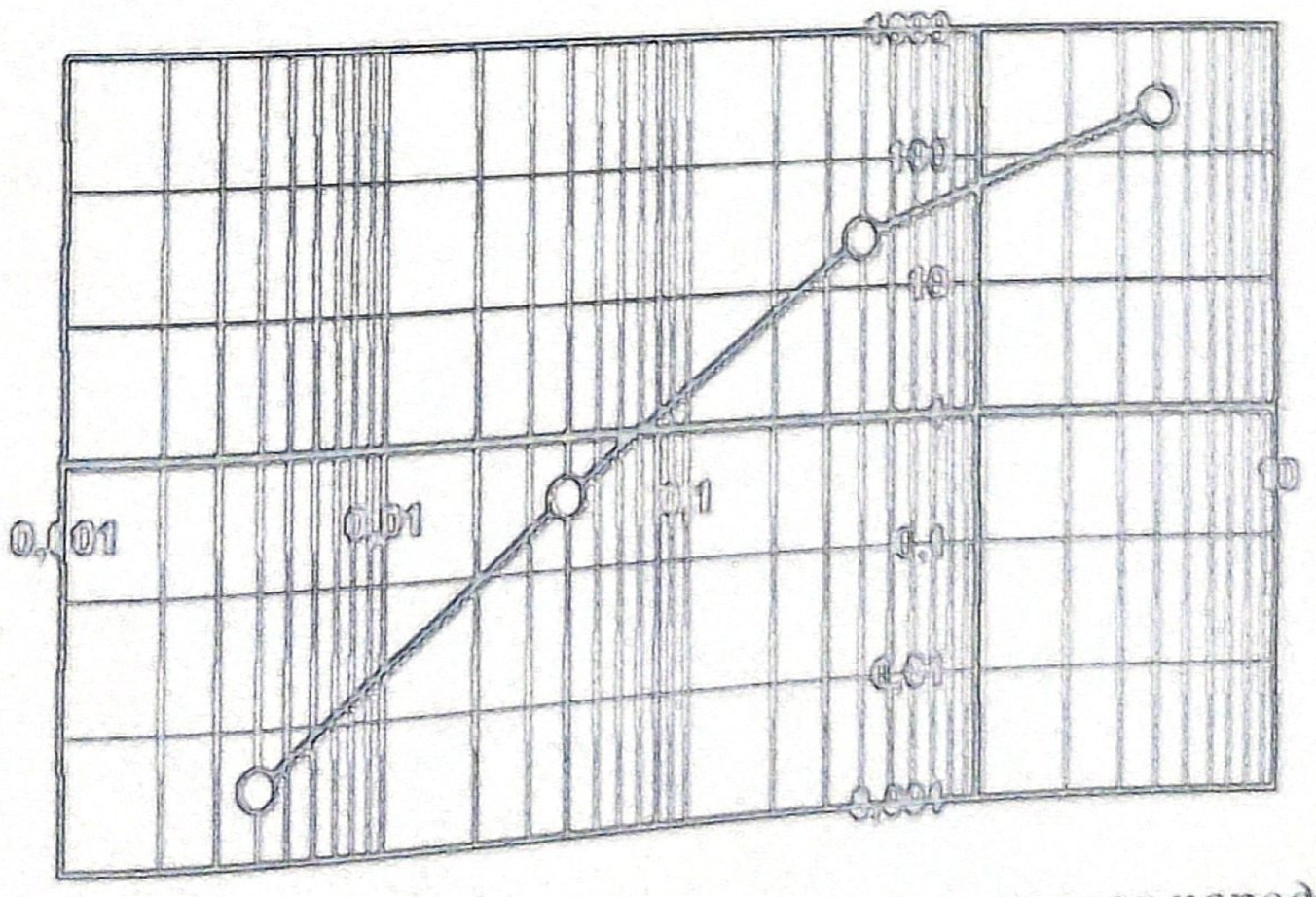


Рисунок 3.10 – Залежність гідравлічної крупності частинок породи (мм/с) від їх геометричних розмірів (мм).

Верхній потік (концентрат бітуму) трубопровідною лінією подається на подальшу підготовку.

Враховуючи діаметр виробки і дані параметри процесу гідровидобутку, гідромоніторна система забезпечить просування фронту руйнування породи зі швидкістю 0,053 м/хв (76,3 м/добу) і її проходку при середній довжині 316 м (згідно схеми рис. 2.3) – 4,14 діб (99,4 ≈ 100 год). Із урахуванням податливості породи продуктивного пласта, буріння наступного горизонтального стовбура діаметром 0,35 м триватиме близько 10 – 12 годин. Проходка здійснюватиметься гідророзмивом породи насадками гідромоніторної системи в режимі буріння, (тобто коли її крила притиснуті до осі і підключені тільки торцеві форсунки). При досягненні відмітки вибою без зупинки підключаються форсунки на крилах гідромоніторної системи для розмиву виробки. Після її розширення відразу починається процес видобутку бітуму. Отже, запропонована конструкція технологічного комплексу гідровидобутку передбачає циклічне проведення операцій буріння горизонтальних стовбурів і гідровидобутку без його переобладнання. Це дозволить йому тривалий час працювати в безперервному режимі.

З урахуванням ремонтно-профілактичних робіт загальні витрати часу на розробку однієї виробки приймемо 5 діб (120 годин).

З однієї виробки буде вилучено бітуму:

$$316{,}0 \cdot 3{,}14 \cdot 3{,}0^2 \cdot 0{,}3 = 2679\ (м^3),$$

де 0,3 – його частка в породі.

Враховуючи кількість горизонтальних стовбурів, які можна пробурити у свердловині у даному секторі модельного покладу (7 ярусів по 25 стовбурів, зальний видобуток за період її експлуатації складе 421940 т. Термін експлуатації – 875 діб (близько 29 місяців). Коефіцієнт вилучення бітуму із урахуванням об'єму породи яку не було розбурено складе близько 70%.

3.5. Висновки до розділу III

1. Аналізуючи особливості технології свердловинного гідровидобутку можна зробити висновок про доцільність розширення меж її застосування для розробки покладів природних бітумів. Однак, дана технологія потребує адаптації і удосконалення, пов'язаної із властивостями високов'язкої нафти і природних бітумів і умов їх залягання.

2. Запропоновано спосіб видобування бітуму зі слабозцементованих колекторів який передбачає: створення штучної виробки і переведення породи в склад гідросуміші під дією струменів високого тиску підігрітої суміші води, вуглеводневого розчинника і легкоскіпаючого флотаційного агента; відділення від породи і концентрування бітуму у виробці у результаті його нагріву, розчинення і флотації; виведення із виробки збагаченої на бітум пульпи під дією газліфту. Запропонований спосіб дозволяє здійснювати видобування бітуму зі слабозцементованих колекторів на місці залягання для інтервалу глибин 75 – 200 м.

3. Також запропоновано удосконалений варіант технологічного ланцюга видобутку важкої нафти/бітуму, що поєднує геотехнологічні операції гідровидобутку, розчинення вуглеводнями і каталітичного акватермолізу. Причому, каталітичну деструкцію високомолекулярних компонентів у складі цільового продукту (збагаченої на важку нафту/бітум гідросуміші) запропоновано продовжити безпосередньо на промислі після його видобутку на поверхню. Створення в процесі гідровидобутку розвиненого міжфазного контакту забезпечить максимальну інтенсивність проходження реакцій каталітичного акватермолізу. Крім того, доповнення технологічного ланцюга блоком відгонки частини фракції легких вуглеводнів безпосередньо на промислі дозволить реалізувати замкнений цикл виробництва. Продукція даного виробництва буде придатною до транспортування по трубопроводу без додаткової підготовки. Реалізація даної геотехнології дозволить суттєво підвищити коефіцієнт вилучення важкої нафти/бітуму (орієнтовно до рівня

кар'єрного способу). При цьому, витрата певної кількості каталізатора (з осадом породи і видобутою продукцією) буде компенсована суттєвим підвищення рівня вилучення нафти і її якістю.

Здійснено розрахунок основних показників технологічного процесу видобутку бітуму із покладів бітумінозних пісків на основі запропонованої технології.

Таким чином, із урахуванням світової тенденції до подорожчання енергоносіїв, орієнтовна продуктивність видобувного комплексу видобування бітуму за удосконаленою технологією гідровидобутку відповідає прогнозним оцінкам рентабельного виробництва.

Отже, передбачається, що, запропонований технологічний комплекс дозволить здійснювати безперервний і енергоефективний технологічний процес видобутку бітуму із його покладів з прийнятною для промислового застосування продуктивністю.

Також слід зауважити, що наведений вище приклад оцінки рівня економічної ефективності технології розробки покладів бітумінозних пісків, який передбачає адаптацію (модернізацію) обладнання видобутку традиційних вуглеводнів. У той же час, розроблення інноваційних технологій і відповідних технологічних комплексів для їх реалізації можуть суттєво знизити собівартість видобутого бітуму /важкої нафти.

Розділ IV. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ РОЗРОБКИ ПОКЛАДІВ ВИСОКОВ'ЯЗКИХ НАФТ І БІТУМІВ СПОСОБОМ СГВ

4.1. Моделювання динаміки теплообміну в системі «продуктивний пласт – колона видобувного комплексу - робоча рідина»

Як зазначено вище, в'язкість природних бітумів і високов'язких нафт залежить від температури, визначає механічні властивості породи продуктивного пласта та ефективність їх відділення (екстракції) від твердої фази. Тому на даному етапі розроблення технології вилучення природного бітуму із покладів бітумінозних пісків важливо встановити термодинамічні параметри продуктивного пласта для інтервалу часу від початку буріння свердловини до початку дезінтеграції породи у виробці гідромоніторним струменем та отримання збагаченого на бітум концентрату пульпи.

З цією метою здійснено комп'ютерне моделювання динаміки прогрівання породи навколо бурової колони

Розглянемо процес буріння горизонтальної свердловини в пласті бітумінозного піску. Маємо бурову колону, яка являє собою дві концентрично розташовані труби радіусами $r_{в,}$ і $r_{с}$. На її кінці розташовано породоруйнівний пристрій. В процесі буріння бурова колона поступово проникає у шар бітумінозного піску. По внутрішній трубі до породоруйнівного пристрою рухається тепла вода. Від нього суміш води і подрібненої породи (пульпа) повертається кільцевим (міжтрубним) простором. Процес супроводжується теплообміном із породою – вона нагрівається. У результаті в'язкість бітуму в прилеглих шарах породи знижується. Це в свою чергу знижує щеплення між її частинками, а отже полегшує її дезінтеграцію у подальшому.

Промоделюємо процес прогрівання прилеглої до бурової колони породи (рис 4.1). Для цього у пласті із початковою температурою $T_{п}$ виділимо деякий об'єм BB_1G_1G, у якому бурять горизонтальну свердловину довжиною L. Струмінь теплої води температурою $T_{в}$ рухається горизонтально вздовж осі

OX по трубі радіусом $r_в$. Породоруйнівний пристрій, поступово дезінтегруючи породу в об'ємі EE_1K_1K, утворює горизонтальну свердловину радіусом $r_с$. Довжину свердловини приймемо рівною $x = OA = L$. В процесі буріння частина механічної енергії перетворюється у теплову. Її величиною знехтуємо.

Процес буріння супроводжуватиметься переносом тепла. Тепло в центральній трубі і кільцевому просторі переноситься потоком флюїду у результаті конвективного теплообміну.

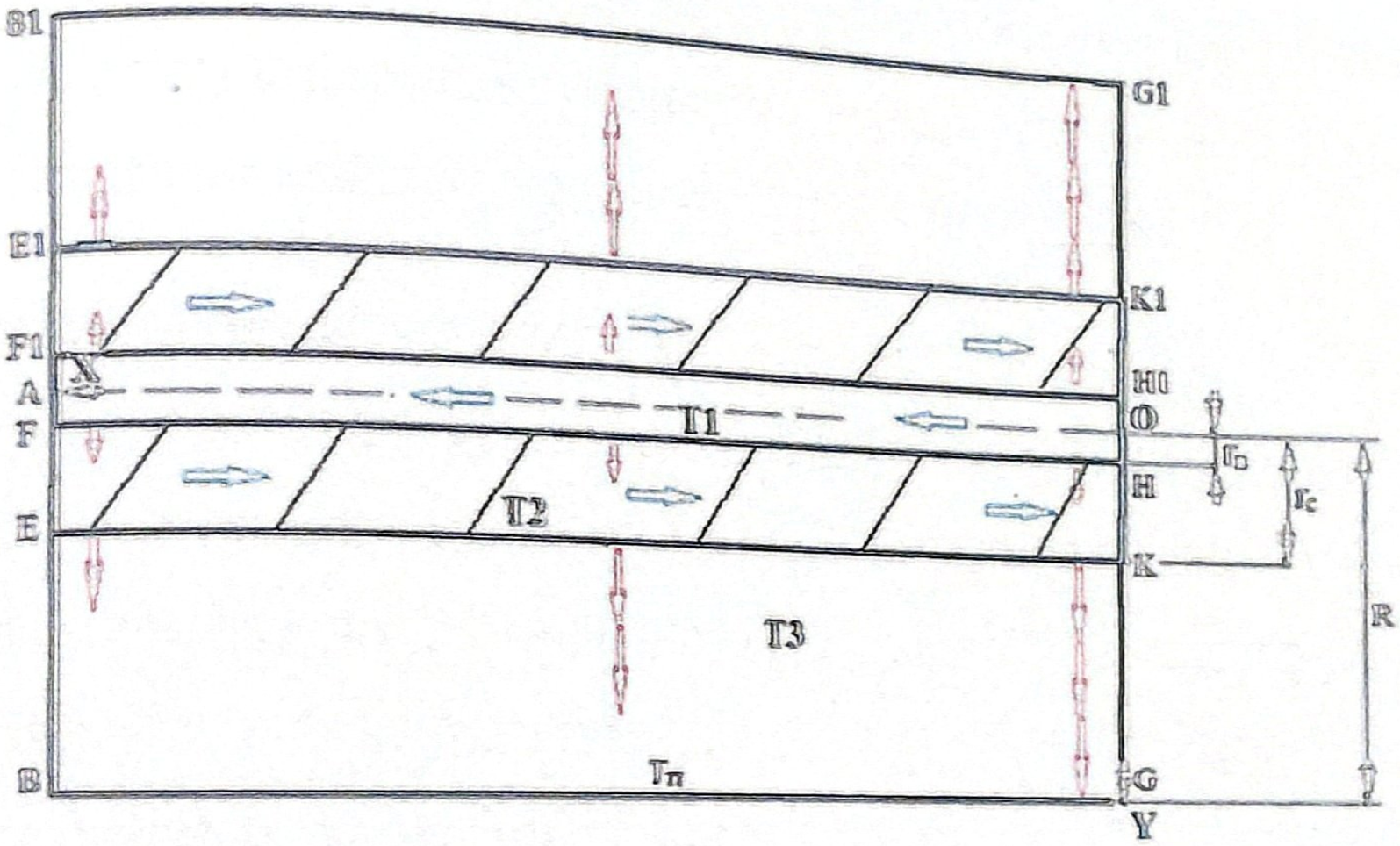


Рисунок 4.1 – Схема процесу прогрівання породи під час буріння горизонтальної свердловини в пласті бітумінозного піску:
– напрямок руху флюїду; – тепловий потік

Надходження теплої води може бути враховано як постійне джерело тепла ($[w]$ = Вт/м^3), що діє в точці x_1 (початок труби) протягом всього часу буріння τ. Оскільки процес буріння триває час τ, тому порода, що примикає до точки початку буріння x_1 прогрівається найбільше, а до точки закінчення буріння x_L – найменше.

Відповідно до рис. 4.1, гідросуміш, рухається по кільцевому простору (довжиною L). При цьому теплова енергія переноситься завдяки конвекції. Потоки в центральній трубі та кільцевому просторі рухаються із постійними швидкостями $v_1(x)$ *і* $v_2(x)$, які залежать від площі їх перерізу і продуктивності насоса.

Між пульпою в кільцевому просторі і породою в відбувається теплообмін через стінки труби EK і E_1K_1.

Необхідно встановити:

1) розподіл температур у виділеному об'ємі породи (бітумінозного піску) за час буріння свердловини;

2) встановити орієнтовну тривалість етапу прогрівання свердловини шляхом циркуляції теплоносія в бурильній колоні по часу досягнення температури на вибої свердловини на рівні 303 К.

Приймемо r_c = 3 м, L = 300 м, тривалість буріння свердловини – 14 годин, довжина досліджуваного інтервалу свердловини L + 3 = 303 м.

Моделювання здійснювали в програмі SOLIDWORKS.

Результати моделювання представлено на рис.4.2 – 4.8.

На рис. 4.2 – 4.7 представлено динаміку зміни температурного поля продуктивного пласта радіусом 3 м навколо свердловини на початку її горизонтальної ділянки за час від початку буріння до завершення (14 годин).

На рис. 4.8 – 4.10 представлено динаміку зміни температури поверхні породи продуктивного пласта радіусом 3 м навколо свердловини довжиною 303 м за час від початку буріння до завершення етапу її прогрівання тривалістю 110 години (всього 14 +110 = 124 години).

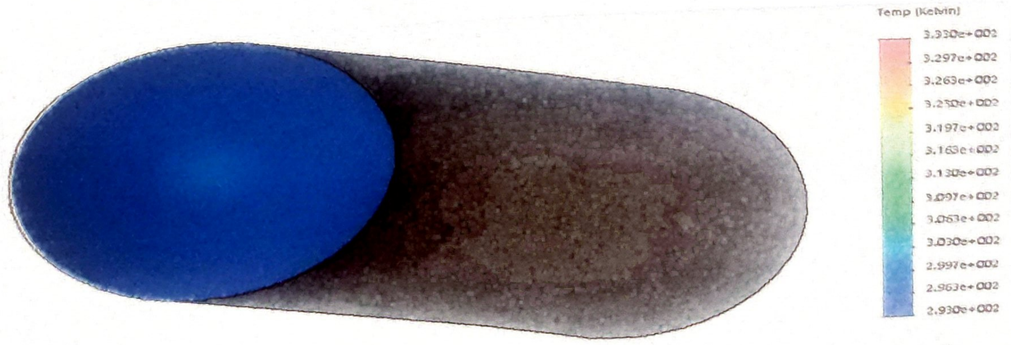


Рисунок 4.2 – Температурне поле продуктивного пласта радіусом 3 м навколо свердловини на початку її горизонтальної ділянки через 10 с від початку буріння (і циркуляції теплоносія по бурильній колоні)

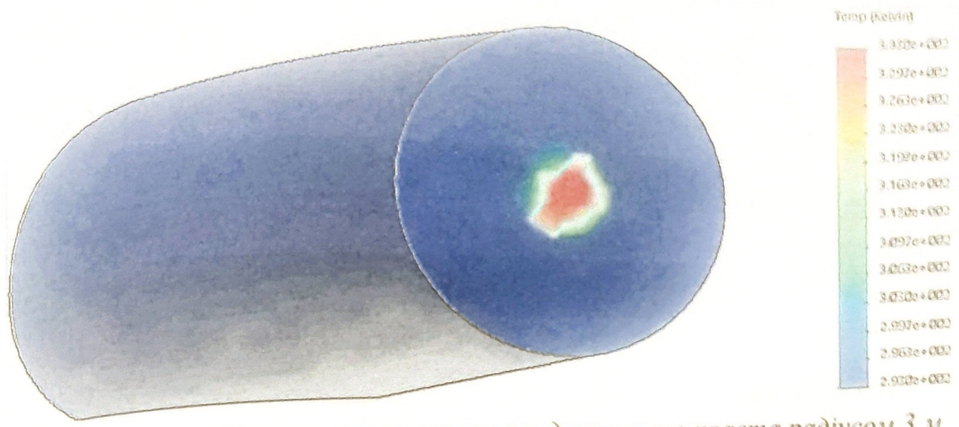


Рисунок 4.3 – Температурне поле продуктивного пласта радіусом 3 м навколо свердловини на початку її горизонтальної ділянки через 1 годину від початку буріння

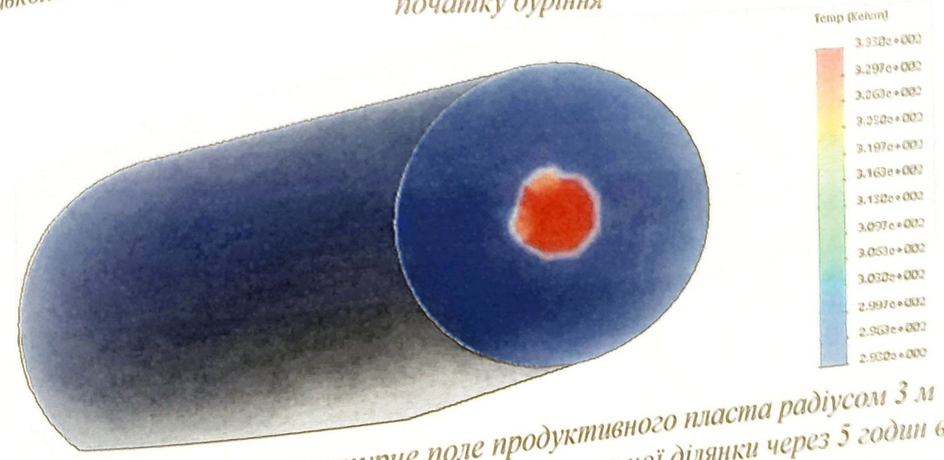


Рисунок 4.4 – Температурне поле продуктивного пласта радіусом 3 м навколо свердловини на початку її горизонтальної ділянки через 5 годин від початку буріння

Рисунок 4.5 – Температурне поле продуктивного пласта радіусом 3 м навколо свердловини на початку її горизонтальної ділянки через 7 годин від початку буріння

Рисунок 4.6 – Температурне поле продуктивного пласта радіусом 3 м навколо свердловини на початку її горизонтальної ділянки через 10 годин від початку буріння

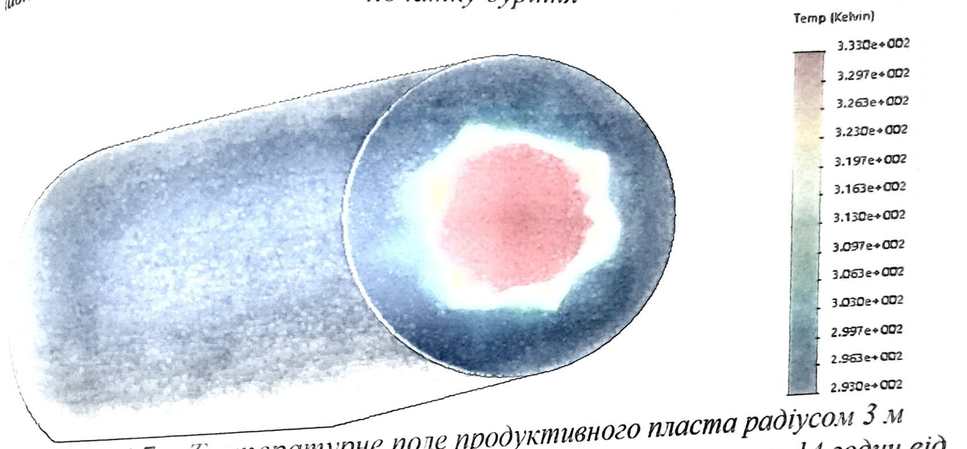


Рисунок 4.7 – Температурне поле продуктивного пласта радіусом 3 м навколо свердловини на початку її горизонтальної ділянки через 14 годин від початку буріння

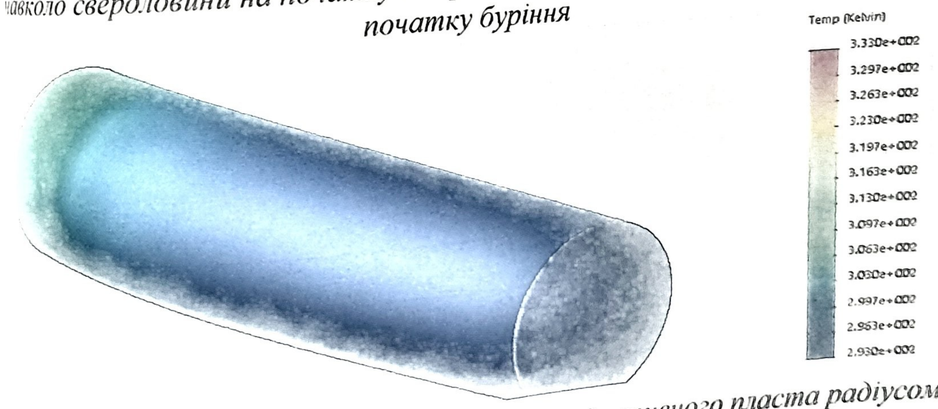


Рисунок 4.8 – Динаміка прогрівання породи продуктивного пласта радіусом 3 м навколо свердловини довжиною 203 м через 18 годин від початку буріння (4 год після закінчення буріння)

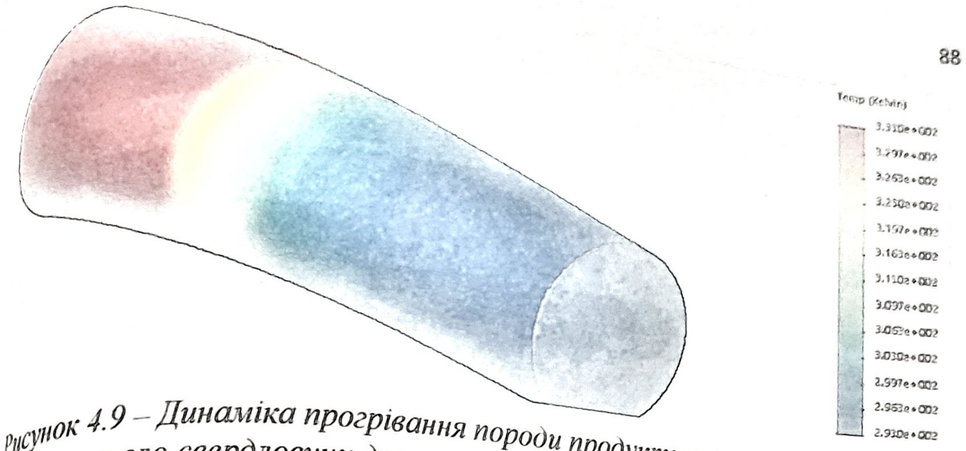


Рисунок 4.9 – Динаміка прогрівання породи продуктивного пласта радіусом 3 м навколо свердловини довжиною 203 м через 72 години від початку буріння

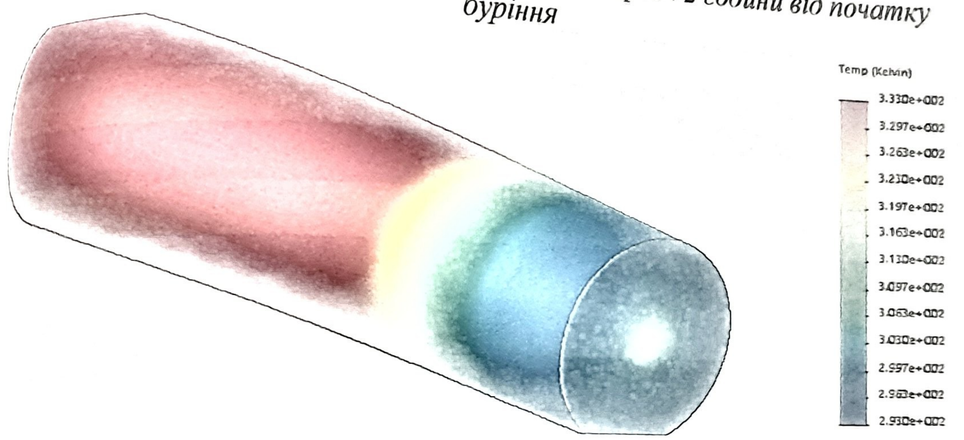


Рисунок 4.10 – Динаміка прогрівання породи продуктивного пласта радіусом 3 м навколо свердловини довжиною 203 м через 110 години від початку буріння

За результатами моделювання встановлено, що продуктивний пласт досягне температури 303 К через 110 годин його прогрівання. Однак при цьому температура поверхні досліджуваного об'єму породи в інтервалі близько 160 м від гирла досягне 333 К. Отже, до моменту завершення видобутку бітуму із виділеного об'єму бітумінозного піску, у результаті надходження у прилеглі до нього шари породи, буде втрачено значну кількість енергії. (Більш точний аналіз теплового балансу і його опимізація потребують додаткових розрахунків і моделювання термодамічних процесів).

Тому у першому наближені пропонується етап прогрівання породи від моменту завершення буріння до початку гідровидобутку скоротити до 60 – 72 годин.

4.2. Висновки до розділу IV

З метою оцінки ефективності запропонованої технології здійснено комп'ютерне моделювання процесів прогрівання продуктиного пласта на етапах буріння свердловини (горизонтальної ділянки) і видобутку цільового продукту (бітумного концентрату) у варіантах комбінації нагрівння (в межах 100°С) і впливу вуглеводневого розчинника, а також термокаталітичних процесів (на температурному рівні 300°С) сумісно із розчинником.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

У роботі представлено вирішення науково-практичного завдання – підвищення ефективності технології розробки покладів природних бітумів/ важких нафт.

1. Запропоновано удосконалений варіант технологічного ланцюга видобутку важкої нафти/бітуму, що поєднує геотехнологічні операції гідровидобутку, розчинення вуглеводнями і каталітичного акватермолізу. Причому, каталітичну деструкцію високомолекулярних компонентів у складі цільового продукту (збагаченої на важку нафту/бітум гідросуміші) запропоновано продовжити безпосередньо на промислі після його видобутку на поверхню.

2. Створення в процесі гідровидобутку розвиненого міжфазного контакту забезпечить максимальну інтенсивність проходження реакцій каталітичного акватермолізу. Крім того, доповнення технологічного ланцюга блоком відгонки частини фракції легких вуглеводнів безпосередньо на промислі дозволить реалізувати замкнений цикл виробництва.

3. Продукція даного виробництва буде придатною до транспортування по трубопроводу без додаткової підготовки.

4. Реалізація даної геотехнології дозволить суттєво підвищити коефіцієнт вилучення важкої нафти/бітуму (орієнтовно до рівня кар'єрного способу). При цьому, витрата певної кількості каталізатора (з осадом породи і видобутою продукцією) буде компенсована суттєвим підвищення рівня вилучення нафти і її якістю.

5. З метою оцінки ефективності запропоновваної технології здійснено комп'ютерне моделювання процесів прогрівання продуктиного пласта на етапах буріння свердловини (горизонтальної ділянки) і видобутку цільового продукту (бітумного концентрату) у варіантах комбінації нагрівння (в межах 100°С) і впливу вуглеводневого розчинника, а також термокаталітичних процесів (на температурному рівні 300°С) сумісно із розчинником.

6. Запропоновані технологічні рішення відповідають існуючому рівню технологій, а отже прийнятні до впровадження.

Література

1. Лукін, О. Є. Вуглеводневий потенціал надр України та основні напрямки його освоєння / О. Є. Лукін // Вісник Національної Академії Наук України. – 2008. – №4. – С. 56-67.
2. Стебельська Г.Я. Геологічні умови розвідки та розробки покладів високов'язких нафт та природних бітумів / Г.Я. Стебельська // Вісник Харківського національного університету. – 2015. – № 1157. С 53-57
3. Sadler K. W. An EUB Review of In Situ Oil Sands Bitumen Production / K.W. Sadler // SPE International Heavy Oil Symposium, 19–21 June, Calgary, Alberta, Canada, 1995.
4 Huang S, Xia Y, Xiong H, Liu H and Chen X 2018 A three-dimensional approach to model steam chamber expansion and production performance of SAGD process. Int. *J. Heat Mass Tran* 127 29-38
5. Kraemer D., Bajpayee A. Solar assisted method for recovery of bitumen from oil sand / D. Kraemer, A. Bajpayee // Appl Energy –2009. – № 86. – P.1437–1441.
6. Flint, L., Bitumen Recovery Technology: A Review of Long-Term R&D Opportunities / L. Flint // Final Report, Natural Resources Canada, April 30, 2005.
7. Canadian Association of Petroleum Producers, Crude Oil Pipeline Expansion Summary / Report, February – 2005. 124 p.
8. Shokrlu Y H and Babadagli T 2014 Viscosity reduction of heavy oil/bitumen using micro and nano metal Particles during aqueous and non-aqueous thermal applications. J. Petrol. Sci. Eng 119 210-220
9. Arab D, Kantzas A and Bryant S L 2018 Nanoparticle stabilized oil in water emulsions: a critical review. J. Petrol. Sci. Eng. 163 217-242 https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.091

10. Sanford, E.C., Seyer, F.A. Processibility of Athabasca Tar Sand Using a Batch Extraction Unit: The Role of NaOH / E.C. Sanford, F.A. Seyer // Petroleum Society Bulletin, Vol. 72. –1979, – pp. 164-169.
11. Kotlyar, L.S., Deslandes, Y., Sparks Characterization of Colloidal Solids From Athabasca Fine Tails / L. Kotlyar, L.S. Deslandes, Y. Sparks // Clays and Clay Minerals, –Vol. 41, –№ 3, pp. 341-345, – 1993.
12. Kotlyar, L.S., Sparks, B.D., Distribution and Types of Solids Associated With Bitumen / L.S., Kotlyar, B.D. Sparks, B.D. // Petroleum Science and Technology, Vol. 16, No. 1-2, pp. 1-19, 1998.
13. Schramm, L.L., Stasiuk, E.N.. Temperature Effects in the Conditioning and Flotation of Bitumen From Oil Sands in Terms of Oil Recovery and Physical Properties / L.L. Schramm, E.N. Stasiuk // Journal of Canadian Petroleum Technology, – 2003. – Vol. 42. – № 8, – P. 55-61
14. Basu S., Nandakumar R., Masliyah J. On Bitumen Liberation From Oil Sands / S. Basu, R. Nandakumar, J. Masliyah // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1997. – № 75. ,– P. 476-479.
15. Schramm L.L., Stasiuk E.N. The Influence of Solvent and Demulsifier Additions on Nascent Froth Formation During Flotation Recovery of Bitumen from Athabasca Oil Sands / L.L., Schramm, E.N. Stasiuk // Fuel Processing Technology. – 2001. –Vol. 73. –№ 2. – P. 95-110.
16. Warszynski P., Zembala M., Malysa K. Bitumen-Air Aggregates Flow to Froth Layer: II. Effect of Ore Grade and Operating Conditions on Aggregate Composition and Bitumen Recovery / P. Warszynski., M Zembala, K. Malysa // Minerals Engineering. – 2000. – Vol. 14-15. – № 12. – P. 1519-1532.
17. Pow J.R., Fairbanks G.H., Zamora W.J. Athabasca Oil Sands – The Karl A. Clark Volume / J.R. Pow, G.H. Fairbanks, W.J Zamora // Research Council of Alberta, Edmonton, AB, Canada. – 1963. – P. 1-14.
18. Masliyah J.H. Bitumen Extraction, Extraction and Upgrading of Oil Sands Bitumen / J.H. Masliyah // Intensive Short Course, Keyano College, Fort McMurray, AB (2003).

19. Cymerman G. J., Kwong T. Improvements in the Oil Recovery Flotation Process at Syncrude Canada Ltd. / G. J Cymerman, T. Kwong // Processing of Hydrophobic Minerals and Fine Coals: Proceedings of the 1st UBSMcGill Bi-Annual International Symlposium on Fundamentals of Mineral Processing. – 1995. – P. 319–328.
20. Mossop G. D. Geology of the Athabasca Oil Sands / G. D Mossop. // Science 207, –1980. – P. 145–152.
21. Takamura K. Microscopic Structure of Athabasca Oil Sand / K. Takamura // Can. J. Chem. Eng. 60. – 1982. – P. 538–545.
22. Hall A.C., Collins S.H., Melrose J.C. Stability of Aqueous Wetting Films in Athabasca Tar Sands / A.C. Hall, S.H. Collins, J.C. Melrose // Soc. Petrol. Eng. J. 23. – 1983. – P. 249 – 258.
23. Anderson W.G. Wettability Literature Survey – Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and Effects of Core Handling on Wettability / W.G. Anderson // J. Petro. Technol. – 1986. – P. 1125–1144.
24. Sepulveda J.E., Miller J.D. Separation of Bitumen from Utah Tar Sands by a Hot Water Digestion-Flotation Technique / J.E. Sepulveda, J.D. Miller // Mining Engineering. – № 30, – 1978. – P. 1311–1320.
25. Miller, J.D. M. Misra, Hot Water Process Development for Utah Tar Sands / J.D. Miller, M. Misra // Fuel Process. Technol. –1982. – № 6. –P. 27–59.
26. Misra M., Miller J.D. Comparison of Water-Based Physical Separation Processes for U.S. Tar Sands / M. Misra, J.D. Miller // Fuel Process. Technol. – 1991. – № 27. – P. 3–20.
27. Mikula, R.J., Omotoso O.E., Munoz V.A., Kasperski K.L. A Water Based Extraction Process for Asphalt Ridge Tar Sands / R.J. Mikula, O.E. Omotoso, V.A. Munoz K.L. Kasperski, A // Natural Resources Canada, CETC-Devon Research Report. – 2000. – 68 p.
28. Camp F.W. Tar Sands of Alberta / F.W. Camp // Canada, 3rd ed., Cameron Engineers, Denver, 1976.

29. Innes E.D., Fear J.V.D., Proceedings of the 7th World Petroleum Congress / E.D. Innes, J.V.D. Fear // Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. –№3. – 1967. –. P. 633–650

30. Strausz, O.E., Mojelsky, T., Payzant, J.D., Olah, G.A., Prakash, G.K.S., 1999. Upgrading of Alberta's heavy oils by superacid-catalyzed hydrocracking. Energy Fuels 13 (3), 558–569.

31. Alboudwarej et al., 2006. Highlighting heave oil. Oilfield Rev. 18, 34–53.

32. Wiehe, I.A., Tutorial on resid conversion and coding. In: Proceeds 2nd International Conference on Reference Processing, AIChe 1999 Spring National Meeting. Houston, TX, March 14-18, 1999; pp. 499–505.

33. Strauz, O.P., Lown, E.M., 2003. The Chemistry of Alberta Oil Sands, Bitumen and Heavy Oils. Book Published by the Alberta Energy Research Institute, Calgary, AB, Canada.

34. Sharma, A., Aphaltenes, Mullins O., 2007. In: Mullins, O., Sheu, E., Hammami, A., Marshall, A. (Eds.), Heivy Oils, and Petroleum. Springer, New York, pp. 205–229.

35. Prats, M., 1982. Thermal Recovery. In: SPE Monograph Series, vol. 7, Society of Petroleum Engineers

36. Hyne, J.B., Greidanus, J.W., Tyrer, J.D., Verona, D., Rizek, C., Clark, P.D., Clarke, R.A., Koo, J., 1982. Chap ter IX. In: Proc. 2nd Int. Conf. on Heavy Crude and Tar Sands held in Caracas, Vol. 1. Venezuela, pp. 25–30.

37. Clark, P.D., Clarke, R.A., Hyne, J.B., Lesage, K.L., 1990. Studies on the chemical reactions of heavy oils under steam stimulation conditions. AOSTRA J. Res. 6 (1), 29–39.

38. Fan, H.F., Liu, Y.J., Zhang, L.Y., Zhao, X.F., 2002. The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes. Fuel 81 (13), 1733–1738.

39. Fan, H., Zhang, Y., Lin, Y., 2004. The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils. Fuel 83 (14/15), 2035–2039.

40. Maity, S.K., Ancheyta, J., Marroquín, G., 2010. Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: A review. Energy Fuels 24 (5), 2809–2816.

41. Liu, X.L., 2015. Preparation of Titania Based Solid Acid Catalyst and Its Application in Viscosity Reduction of Heavy Oil (Dissertation). Henan University.

42. Bazelatto Zanoni, Marco Aurélio, Massard, H., Martins, Márcio Ferreira, 2012. Formulating and optimizing a combustion pathways for oil shale and its semi-coke. Combust. Flame 159 (10), 3224–3234.

43. Ovalles, C., Vallejos, C., Vasquez, T., Rojas, I., Ehrman, U., Benitez, J.L., Martinez, R., 2003. Downhole upgrading of extra-heavy crude oil using hydrogen donors and methane under steam injection conditions. Pet. Sci. Technol. 21 (1–2), 255–274.

44. Ogbuneke, K.U., Snow, C.E., Andresen, J.M., Rusell, C., Crozier, S., Sharpe, R., 2007. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. 52 (2), 118.

45. Bagci, Suat, 2005. Effect of clay content on completion reaction parameters. Energy Sources 27, 579–588.

46. Kozlowski, M.L., Punase, A., Nasr-El-Din, H.A., Haskir, B., The catalyst effect of clay on in-situ combustionperformance. In: Reserved at SPE Quitol Metering. Ecuador, 18-20 November; 2015, SPE 177166-MS.

47. Kruse, A., Dinjus, E., 2007. Hot compressed water as reaction medium and reactant-Properties and synthesis reactions. J. Supercrit. Fluids 39, 362–380.

48. Sato, T., Mori, S., Watanabe, M., Sasaki, M., Itoh, N., 2010. Upgrading of bitumen with formic acid in supercritical water. J. Supercrit. Fluids 55, 232–240.

49. Zhao, L.Q., Cheng, Z.M., Ding Y. Yuan, P.Q., Lu, S.X., Yuan, W.K., 2006. Experimental study on vacuum residuum upgrading through pyrolysis in supercritical water. Energy Fuels 20, 2067–2071.

50. Cheng, J., Liu, Y.H., Lou, Y.H., Que, G.H., 2006. Hydrocracking of Gudao residual oil with dispersed catalysts using supercritical water-syngas as a

hydrogen source. Part II: The comparison of residue hydrocracking in different hydrogen sources. Petrol. Sci. Technol. 24, 1339–1346.

51. Dejhosseini, M., Aida, T., Watanabe, M., Takami, S., Hojo, D., Aoki, N., Arita, T., Kishita, A., Adschiri, T., 2013. Catalytic cracking reaction of heavy oil in the presence of cerium oxide nanoparticles in supercritical water. Energy Fuels 27, 4624–4631.

52. Zhao, F.J., Liu, Y.J., Fu, Z.G., Zhao, X., 2015. Using hydrogen donor with oil-soluble catalysts for upgrading heavy oil. Russ. J. Appl. Chem. 87, 1498–1506.

56. Junaid, A.S.M., Street, C., Wang, W., Rahman, M.M., An, W., McCaffrey, W.C., Kuznicki, S.M., 2012. Integrated extraction and low severity upgrading of oilsands bitumen by activated natural zeolite catalysts. Fuel 94 (1), 457–464

57. Merissa, S., Fitriani, P., Iskandar, F., Abdullah, M., Khairurrijal, 2013. Preliminary study of natural zeolite as catalyst for decreasing the viscosity of heavy oil. In: Padjadjaran International Physics Symposium. Universitas Padjadjaran, AIP Publishing LLC, West Java-Indonesia, pp. 131–134.

58. Junaid, A.S.M., Wang, W., Street, C., Rahman, M., Gersbach, M., Zhou, S., McCaffrey, W., Kuznicki, S.M., 2010. Viscosity reduction and upgrading of Athabasca oilsands bitumen by natural zeolite cracking. Int. J. Mater. Met. Eng. 4 (9), 609–614.

59. Junaid, A.S.M., Rahman, M.M., Rocha, G., Wang, W., Kuznicki, T., McCaffrey, W.C., Kuznicki, S.M., 2014. On the role of water in natural-zeolite-catalyzed cracking of Athabasca oil sands bitumen. Energy Fuels 28 (5), 3367–3376.

60. Fan, H.F., Li, Z.B., Liang, T., 2007. Experimental study on using ionic liquids to upgrade heavy oil. J. Fuel Chem. Technol. 35 (1), 32–35.

61. Sahu, R., Song, B.J., Im, J.S., Jeon, Y.P., Lee, C.W., 2015. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. J. Ind. Eng. Chem. 27, 12–24.

62. Ortiz-Moreno, H., Ramírez, J., Cuevas, R., Marroquín, G., Ancheyta, J., 2012. Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor. Fuel 100, 186–192.

63. Angeles, M.J., Leyva, C., Ancheyta, J., Ramírez, S., 2014. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst. Catal. Today 220–222, 274–294.

64. Pereira Almao, P., 2012. In situ upgrading of bitumen and heavy oils via nanocatalysis. Can. J. Chem. Eng. 90 (2), 320–329.

65. Zhang, S.Y., Liu, D., Deng, W.N., Que, G.H., 2007. A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology. Energy Fuels 21, 3057–3062.

66. Guo, K., Li, H.L., Yu, Z.X., 2016. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review. Fuel 185, 886–902.

67. Nassar, N.N., Hassan, A., Pereira-Almao, P., 2011. Application of nanotechnology for heavy oil upgrading: Catalytic steam gasification/cracking of asphaltenes. Energy Fuels 25, 1566–1570.

68. Zamani, A., 2011. Flow of nanodispersed catalyst particles throughporous media: effect of permeability and temperature. Can. J. Chem. Eng. 90 (2), 304–314.

69. Wang, Y.Q., Chen, Y.L., He, J., Li, P., Yang, C., 2010. Mechanism of catalytic aquathermolysis:influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe_3+ and Mo_6+. Energy Fuels 24, 1502–1510.

70. Wang, Y.Q., Chen, Y.L., He, J., Li, P., Yang, C., 2010. Mechanism of catalytic aquathermolysis:influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe3+ and Mo6+. Energy Fuels 24, 1502–1510.

71. Wiehe, I.A., Liang, K.S., 1996. Asphaltenes, resins, and other petroleum macromolecules. Fluid Phase Equilib. 117, 201–210.

72. Heck, R.H., Diguiseppi, F.T., 1994. Kinetic effects in resid hydrocracking. Energy Fuels 8, 557–560

Hsu, C., Robinson, P., 2006. Practical Advances in Petroleum Processing, Vol. 1. Springer Science + Business Media, Inc..

73. Gray, R.M., 1994. Heavy oil and residue properties and composition. In: Upgrading Petroleum Residue and Heavy Oils. Marcel Dekker, Inc., New York, NY, pp. 1–40.

74. Rahimi, M.P., Gentzis, T., 2006. The chemistry of bitumen and heavy oil processing. In: Practical Advances in Petroleum Processing, Vol. 1. Springer Science + Business Media, Inc., pp. 149–186.

75. McMillan, D.F., Manion, J.A., Tse, D.S., Malhotra, R., 1994. Hydrogen transfer promoted ring growth during catalytic resid hydroprocessing. In: Symposium on Hydrogen Transfer in Hydrocarbon Processing Presented at the Division of Petroleum Chemistry, Inc. at the 208th National Meeting. American Chemical Society, pp. 422–425.

76. Le Page, J.F., 1987. Applied Heterogeneous Catalysis. Technip., Paris. Lee, H.J., Kang, S., Kim, Y., Park, S., 2011. New approach for kinetic modelling of catalytic cracking of paraffinic naphtha. Ind. Eng. Chem. Res. 50, 4264–4279.

77. Bartholomew, C.H., Farrauto, R.J., 2006. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey

78. Petrucci, R.H., 2011. General Chemistry Principles and Modern Applications. Toronto, Ontario, Pearson Canada.

79. Gray, M.R., 2015. Upgrading Oilsands Bitumen and Heavy Oil. The University of Alberta Press, Edmonton.

80. Pereira Almao, P., Chen, Z., Maini, B., Scott Algara, C., 2013. Canada Patent No. CA 2810022.

81. Li, J., Chen, Y.L., Liu, H.C., Wang, P.J., Liu, F., 2013. Influences on the aquathermolysis of heavy oil catalyzed by two different catalytic ions: Cu2+ and Fe3+. Energy Fuels 27 (5), 2555–2562.

82. Rosales, S., Machín, I., Sánchez, M., Rivas, G., Ruette, F., 2006. Theoretical modeling of molecular interactions of iron with asphaltenes from heavy crude oil. J. Mol. Catal. A 246, 146–153.

83. Dzade, N.Y., Roldan, A., de Leeuw, N., 2014. A density functional theory study of the adsorption of benzene on hematite (α-Fe2O3) surfaces. Minerals 4 (1), 89–115.

84. Hyne, J.B., 1986. AOSTRA Contracts (11) 103, 103B/C. Alberta Oil Sands Technology and Research Authority, Edmonton, Alberta, Canada, S.R.N. 50 (Ed.).

85. Chen, Y.L., He, J., Wang, Y.Q., Li, P., 2010. GC-MS used in study on the mechanism of the viscosity reduction of heavy oil through aquathermolysis catalyzed by aromatic sulfonic H3PMo12O40. Energy 35, 3454–3460.

86. Kida, Y., Carr, A.G., Green, W.H., 2014. Cleavage of side chains on thiophenic compounds by supercritical water treatment of crude oil quantified by twodimensional gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection. Energy Fuels 28, 6589–6595.

87. Kida, Y., Class, C.A., Concepcion, A.J., Timko, M.T., Green, W.H., 2014. Combining experiment and theory to elucidate the role of supercritical water in sulfide decomposition. Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 9220–9228.

88. Vélez, J.F., Chejne, F., Valdés, C.F., Emery, E.J., Londoño, C.A., 2009. Co-gasification of Colombian coal and biomass in fluidized bed: An experimental study. Fuel 88, 424–430.

89 Kosari M, Golmohammadi M, Ahmadi S J, Towfighi J and Chenari A H 2017 On the catalysis capability of transition metal oxide nanoparticles in upgrading of heavy petroleum residue by supercritical water *J Supercrit Fluids* 126 14-24 https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.02.021

90. Sviridenko N N, Krivtsov E B and Golovko A K 2017 Destruction of resins and asphaltenes of natural bitumen on a nickel-containing catalyst *Chem. Sustain. Dev.* 25 79-84 https://doi.org/10.15372/KhUR20170111

91. Chen G, Yan J, Bai Y, Gu X, Zhang J, Li Y and Jeje A 2017 Clean aquathermolysis of heavy oil catalyzed by Fe(III) complex at relatively low temperature, *Petro. Sci. Technol* 35(2) 113-119 https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1255644

92. Vakhin A V, Onishchenko Y V, Chemodanov A E, Sitnov S A, Mukhamatdinov I I, Nazimov N A and Sharifullin A V 2019 The composition of aromatic destruction products of Domanic shale kerogen after aquathermolysis *Pet. Sci. Technol.* 37 390-395 https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1547760

93 Ma L, Slaný M, Guo R, Du W, Li Y and Chen G 2023 Study on synergistic catalysis of ex-situ catalyst and in-situ clay in aquathermolysis of water-heavy oil-ethanol at low temperature *Chem. Eng. J.* 453 139872 https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139872

94 Arab D, Kantzas A and Bryant S L 2018 Nanoparticle stabilized oil in water emulsions: a critical review. *J. Petrol. Sci. Eng.* 163 217-242 https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.091

95 Chao K, Chen Y, Li J, Zhang X and Dong B 2012 Upgrading and visbreaking of superheavy oil by catalytic aquathermolysis with aromatic sulfonic copper *Fuel Process. Technol.* 104 174-180 https://https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.05.010

96. Mukhamed'yarova A N, Gareev B I, Nurgaliev D K, Aliev F A and Vakhin A V 2021 A review on the role of amorphous aluminum compounds in catalysis: Avenues of investigation and potential application in petrochemistry and oil refining *Processes* 9 1811 https://doi.org/10.3390/pr9101811

97. Rui Z, Wang X, Zhang Z, Lu J, Chen G, Zhou X and Patil S 2018 A realistic and integrated model for evaluating oil sands development with Steam Assisted Gravity Drainage technology in Canada *Applied Energy* 213 76-91 https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.015

98. Bondarchuk I B and Shenderova I V 2015 Classification of hydraulic borehole mining technological processes during pay zone development *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 24 012004 https://doi.org/10.1088/1755-1315/24/1/012004

99. Sviridenko N N, Krivtsov E B and Golovko A K 2017 Destruction of resins and asphaltenes of natural bitumen on a nickel-containing catalyst *Chem. Sustain. Dev.* 25 79-84 https://doi.org/10.15372/KhUR20170111

100. Chen G, Yan J, Bai Y, Gu X, Zhang J, Li Y and Jeje A 2017 Clean aquathermolysis of heavy oil catalyzed by Fe(III) complex at relatively low temperature, *Petro. Sci. Technol* 35(2) 113-119 https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1255644

101. Vakhin A V, Onishchenko Y V, Chemodanov A E, Sitnov S A, Mukhamatdinov I I, Nazimov N A and Sharifullin A V 2019 The composition of aromatic destruction products of Domanic shale kerogen after aquathermolysis *Pet. Sci. Technol.* 37 390-395 https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1547760

102. Ma L, Slaný M, Guo R, Du W, Li Y and Chen G 2023 Study on synergistic catalysis of ex-situ catalyst and in-situ clay in aquathermolysis of water-heavy oil-ethanol at low temperature *Chem. Eng. J.* 453 139872 https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139872

103. Chao K, Chen Y, Li J, Zhang X and Dong B 2012 Upgrading and visbreaking of superheavy oil by catalytic aquathermolysis with aromatic sulfonic copper *Fuel Process. Technol.* 104 174-180 https://https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.05.010

104. Mukhamed'yarova A N, Gareev B I, Nurgaliev D K, Aliev F A and Vakhin A V 2021 A review on the role of amorphous aluminum compounds in catalysis: Avenues of investigation and potential application in petrochemistry and oil refining *Processes* 9 1811 https://doi.org/10.3390/pr9101811