

І. Г. Зезекало, д-р техн. наук, професор, М. М. Подоляк, аспірант

АВТОКЛАВНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ КОНВЕРСІЇ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ

¹Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»,
Полтава

Ключові слова: важковидобувні запаси, вуглеводні, каталіз, внутрішньопластовий крекінг, конверсія вуглеводнів, фракційний склад, каталізатор, активні центри, каталітично-активна суміш, гідрокрекінг, інтенсифікація видобутку.

Вступ

Актуальність залучення до розробки покладів важковидобувних запасів обумовлена наявністю на території України родовищ, які містять значні запаси важкої високов'язкої нафти та випавшого ретроградного конденсату, видобуток яких є малоефективним або зовсім неможливим при застосуванні традиційних методів. На даний час більше 50% всіх запасів України характеризуються як важковидобувні і пов'язані з високим вмістом парафіну, смол та асфальтенів, наявність яких значно погіршує реологічні властивості та створює значний гідравлічний опір рухові по фільтраційних каналах. Середній коефіцієнт вилучення важковидобувних запасів на родовищах України складає приблизно 0,15, а у світі – 0,46. Окремо слід виділити нерухомий ретроградний конденсат. Так, наприклад, запаси Котелевського чи Тимофіївського родовищ, складають приблизно 10 млн. т, які представляють суттєво значну сировинну базу. [8] Тому, актуальним питанням постає введення в розробку важковидобувних запасів цінної вуглеводневої сировини, а також розробку раціонального та ефективного методу її вилучення. В якості одного із перспективних методів інтенсифікації, який дозволив би видобувати важкі, високов'язкі нафти, та ретроградний конденсат, а також покращити умови їх вилучення, є метод внутрішньопластового каталітичного впливу.

Об'єктом дослідження виступає процес каталітичного перетворення складу вуглеводневої суміші в пластових умовах. *Предмет дослідження* – зміна основних фізико-хімічних властивостей вуглеводневої суміші, внаслідок зміни її фракційного складу та хімічних перетворень високомолекулярних сполук.

Сутність процесу внутрішньопластового каталізу заключається у перетворенні високомолекулярних складових вуглеводнів на сполуки з меншою молекулярною масою, що здійснюється безпосередньо в привибійній зоні пласта в присутності каталітично-активної речовини. Процеси перетворення важких вуглеводнів в пластових умовах та в присутності каталізатора супроводжуються зміною фракційного складу вуглеводнів, зменшенням густини та в'язкості компонентів, за рахунок чого досягається зменшення фільтраційного опору, що у свою чергу призводить до збільшення кількості видобутої продукції. [11] Процеси каталізу вуглеводнів на багатофункціональних каталізаторах відбуваються по карбкатионному механізму протікання реакцій в декілька стадій. Спочатку відбувається реакція каталітичного дегідрування високомолекулярних насичених сполук на активних центрах гідрування/дегідрування. Дана реакція супроводжується відщепленням атомарного водню з утворенням ненасичених вуглеводнів. В якості активних центрів гідрування/дегідрування в основному застосовуються пере-

хідні метали VI-X груп, які здатні легко змінювати свою валентність. На наступній стадії процесу відбувається крекінг вуглеводнів з розривом C-C зв'язку з попереднім їх протонуванням від донору водню та їх подальша ізомеризація. При чому розрив зв'язку між атомами вуглецю відбувається на кислотних центрах каталізатору. В якості кислотних центрів застосовуються тверді сполуки із високою питомою поверхнею, в складі яких присутні сполуки, здатні проявляти кислотні властивості (кислоти Льюїса, кислоти Бренстеда) – амфотерні оксиди, природні алюмосилікати $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, цеоліти, гірська порода, що складає продуктивний пласт, тощо. [10]

Мета дослідження заключається в інтенсифікації вилучення важковидобувних вуглеводнів та ретроградного конденсату за рахунок покращення їх фізико-хімічних властивостей та фільтраційних характеристик.

Основні задачі, які ставляться при виконанні дослідження:

1. Розробити ефективний склад каталітично-активної суміші для здійснення інтенсифікації вилучення вуглеводневої сировини шляхом внутрішньопластового каталізу.
2. Дослідити зміну фракційного складу та фізико-хімічних властивостей вуглеводневої сировини внаслідок обробки каталітично-активною сумішшю з різним співвідношенням активних компонентів, при різних термобаричних умовах.

Обладнання та методика проведення досліджень

Сутність даного методу інтенсифікації видобутку заключається в тому, що в продуктивний пласт закачується каталітично активна суміш, активні центри якої адсорбуються на породі продуктивного пласта, утворюючи зону реакційного середовища, після чого викликається потік пластового флюїду. Вуглеводнева сировина, під дією пластових термобаричних умов та в присутності активних центрів каталізу в породі пласта, починає змінювати хімічний склад, внаслідок проходження каталітичних реакцій гідрування/дегідрування, крекінгу та ізомеризації. В результаті зростає вміст у складі пластового флюїду газоподібних компонентів типу $\text{C}_1\text{-C}_5$, фракцій $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, а також фракцій $\text{C}_{11}\text{-C}_{16}$. Разом зі зміною компонентного складу вуглеводнів, змінюються їх фізико-хімічні властивості – зменшується в'язкість, густина, середня молекулярна маса, що призводить до покращення умов фільтрації вуглеводнів внаслідок збільшення фазової проникності, і як наслідок, призводить до зростання дебіту свердловин.

На відміну від класичного гетерогенного каталізу на багатофункціональній каталітичній суміші, в даному дослідженні процеси каталітичних перетворень відбуваються виключно в одній термодинамічній фазі – рідинній. В якості каталітично-активних сумішей, в даному випадку використовуються також багатофункціональні системи, активні центри яких, представлені сполуками перехідних металів VI-X груп (оксиди, солі), промотовані галогенвмістними органічними чи неорганічними сполуками; активні кислотні центри представлені кислотами Льюїса / Бренстеда.

Всі дослідження проводились з використанням експериментальної установки автоклавного типу, яку було розроблено для імітації процесів каталізу в умовах, наближених до пластових, а також герметичної реторти ("бомби").

Реторта ("бомба") представляє собою герметичну товстостінну розбірну ємність, циліндричної форми, призначену для випробування досліджуваної суміші, яка здатна витримувати високі тиски та температури.

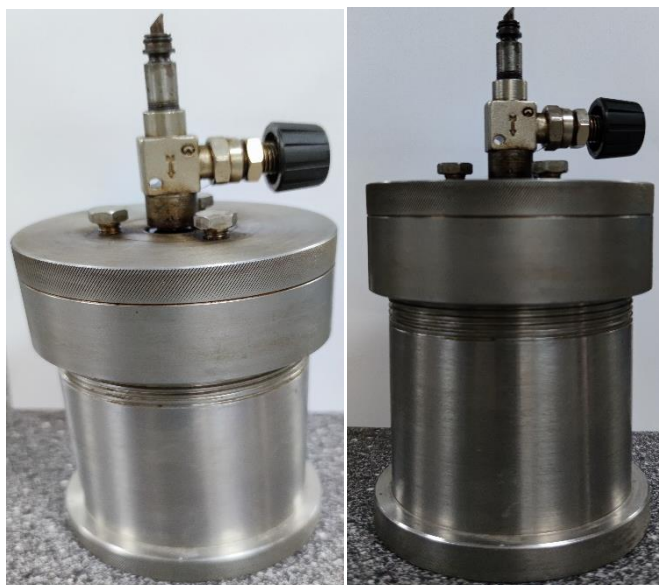


Рисунок 1 – Герметична реторта для випробування каталітичної суміші

Загальна схема експериментальної установки автоклавного типу приведена на рисунку 2.

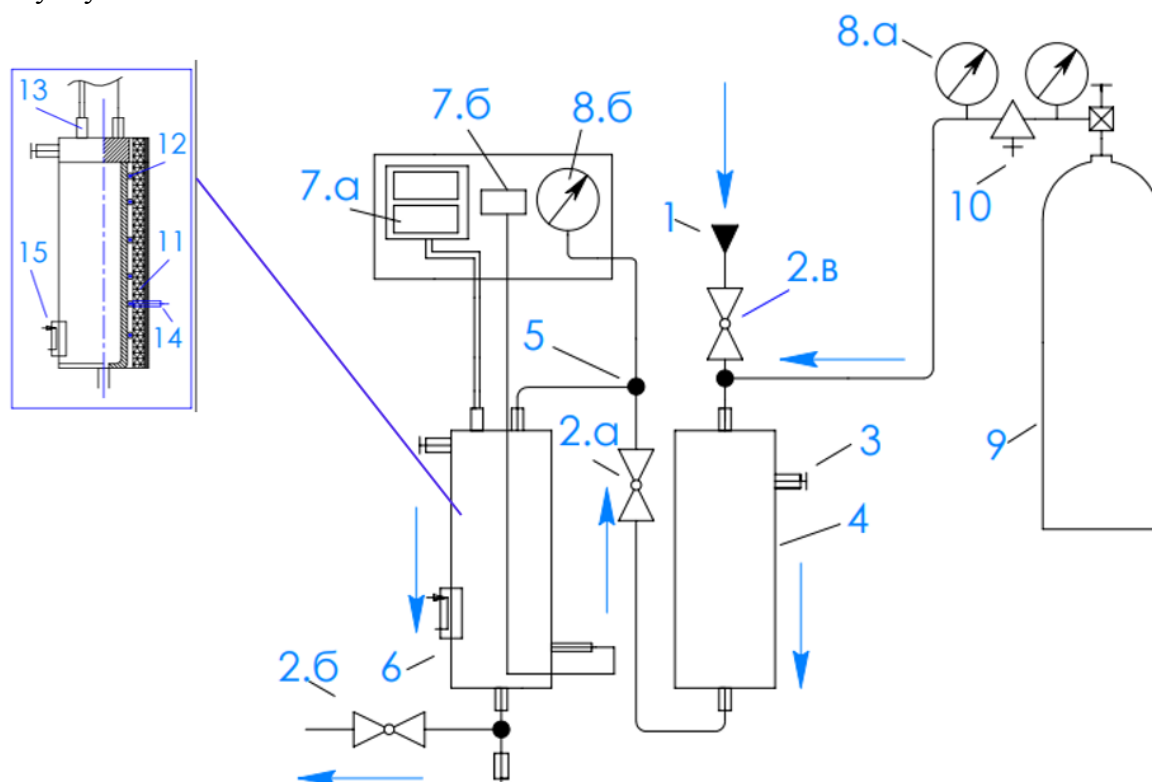


Рисунок 2 – Загальна схема експериментальної автоклавної установки:

- 1 – вхід (введення речовини); 2а,б,в – кран; 3 – повітровідвідник; 4 – буферна ємність;
 5 – трійник; 6- реактор; 7а – терморегулятор, 7.б – температура на нагрівачі; 8а,б – манометр;
 9 – балон з інертним газом; 10 – редуктор; 11 – теплоізоляція; 12 – нагрівальний елемент;
 13 – термопара (автоклав); 14 – термопара (ТЕН); 15 – біметалічне реле аварійного відключення

Експериментальна установка складається з двох товстостінних циліндричних ємностей (позиція 4 та 6 відповідно). Робочі ємності, сполучені між собою за допомогою трубок, трійників (5) та запірної арматури – кранів (2.а, 2б). Ємність (6) представляє собою герметичний автоклав-реактор, призначений для імітації та дослідження внутрішньо-пластових каталітичних процесів. Конструкція реактора розрахована на проведення досліджень процесів каталізу в термобаричних умовах, наближених до пластових, з можливістю застосування зразків реальних гірських порід та кернавого матеріалу. Циліндр (4) являє собою буферну ємність, призначену для попереднього введення досліджуваної рідини та подальшої подачі її в реактор (6). Попереднє введення технологічної рідини в ємність (4) реалізується через вхідний патрубок (1). Для здійснення нагріву середовища до необхідної температури, реактора (6) обладнаний трубчастим електронагрівачем (12) (ТЕН). Передача теплоти від ТЕНу здійснюється за рахунок безпосереднього контакту зовнішньої стінки реактору (6) із нагрівальним елементом (12).

З метою мінімізації втрат тепла в навколишнє середовище циліндр реактора вкритий шаром теплоізоляційного матеріалу (11). Установка температури робочого середовища, а також підтримка її на заданому значенні здійснюється в автоматичному режимі з використанням терморегулятора (7а). Тиск робочого середовища контролюється манометром (8.б) Подача робочої рідини з буферної ємності (4) в автоклав-реактор (6) відбувається шляхом створення перепаду тиску між двома циліндрами. З цією метою передбачено подачу інертного, по відношенню до досліджуваної рідини, газу (азот). Для здійснення подачі використовується балон із стиснутим інертним газом (9), з'єднаний із буферною ємністю установки через редукційний клапан (10). Для забезпечення контролю тиску газовий балон обладнаний манометром (8.а). З метою стримування надлишкового тиску та гідродинамічного сполучення внутрішнього простору циліндрів із атмосферою, в конструкції робочих ємностей передбачені повітровідвідні клапани (3). Видалення відпрацьованої технологічної рідини здійснюється через вихідний патрубок, при відкритому положенні крану (2.б).

Для проведення дослідів до зразку нафти чи газового конденсату визначеного об'єму додається досліджувана каталітично-активна суміш. Далі суміш вуглеводнів та каталізатору завантажується до буферної ємності установки. Після чого рідина передавляється під тиском у реактор, де здійснюється її нагрів до необхідної температури проведення дослідів. Окрім цього застосування даної установки дозволяє проводити фільтраційні дослідження активних складів в динамічному режимі, шляхом пропускання досліджуваної суміші через зразок керна (чи гірської породи) , попередньо завантажений у циліндр установки.

Далі, суміш вуглеводнів та каталізатору, нагріта до температури 90–200 °С, витримується протягом часу, необхідного для проходження каталітичних перетворень. Після витримки, рідина зливається з установки та направляється на визначення її фізико-хімічних властивостей.

Результати досліджень

В процесі проведених досліджень було розроблено декілька складів каталітично-активної суміші для визначення її оптимального складу .

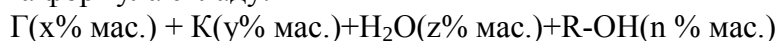
Каталітично-активні суміші представляють собою багатофункціональні склади для здійснення гомогенного процесу каталізу у рідинній фазі, який здатен проходити без застосування атмосфери водню та високих робочих тисків. У складі каталізатору наявні два типи активних центрів –дегідруючий/гідруючий, які забезпечують процеси

попередньої дегідрогенізації високомолекулярних насичених сполук та гідрогенізації за рахунок протонодонорної активності (гідрування) та подальшого каталітичного крекінгу на кислотних центрах [4]. Гідруюча/дегідруюча активність складу забезпечується сполуками перехідних металів, а кислотна активність – наявністю у складі кислот Льюїса або Бренстеда. Для активації та пришвидшення протікання хімічних перетворень, склад додатково промотується неорганічними кислотами або галогенвуглеводнями. В якості розчинника застосовуються аліфатичні одноатомні спирти.

В ході проведення досліджень, випробування каталітично-активних композицій, різних складів та з різним масовим співвідношенням активних компонентів випробувались на зразках нафти Матвіївсько-Легедівського родовища, а також газового конденсату Котелевського ГКР. Всі досліди проводились із застосуванням лабораторної установки автоклавного типу, а також герметичної реторти.

В якості каталітично-активної суміші для проведення гомогенного каталізу був використаний наступний склад: гідруючий компонент (Г) використані солі перехідних металів X групи періодичної системи хімічних елементів; в ролі кислотного активного центру (К) виступають водо-спирторозчинні сполуки перехідних металів VI групи періодичної системи хімічних елементів. В якості розчинників використовували воду або полярний розчинник класу одноатомних спиртів (R-OH).

В ході досліджень випробувались декілька зразків каталітичної суміші одного компонентного складу, але з різним масовим співвідношенням активних компонентів. Загальна формула складу:



Нижче наведені результати досліджень каталітичних сумішей на зразках нафти Матвіївсько-Легедівського родовища, проведені в ретортах.

Таблиця 1 – Результати досліджень каталітичних сумішей на зразках нафти в реторті

Фракційний склад, %	Температура кипіння, оС						
	До оброб- ки	Склад 1	Склад 2	Склад 3	Склад 4	Склад 5	Склад 6
0	94	75	80	65	60	41	55
10	140	90	90	80	68	53	62
20	178	100	105	95	75	71	78
30	220	130	145	125	95	87	94
40	256	140	155	135	125	104	112
50	290	150	185	162	145	120	132
60	320	175	205	180	165	137	144
70	347	250	275	215	190	160	167
80	370	328	315	246	220	181	191

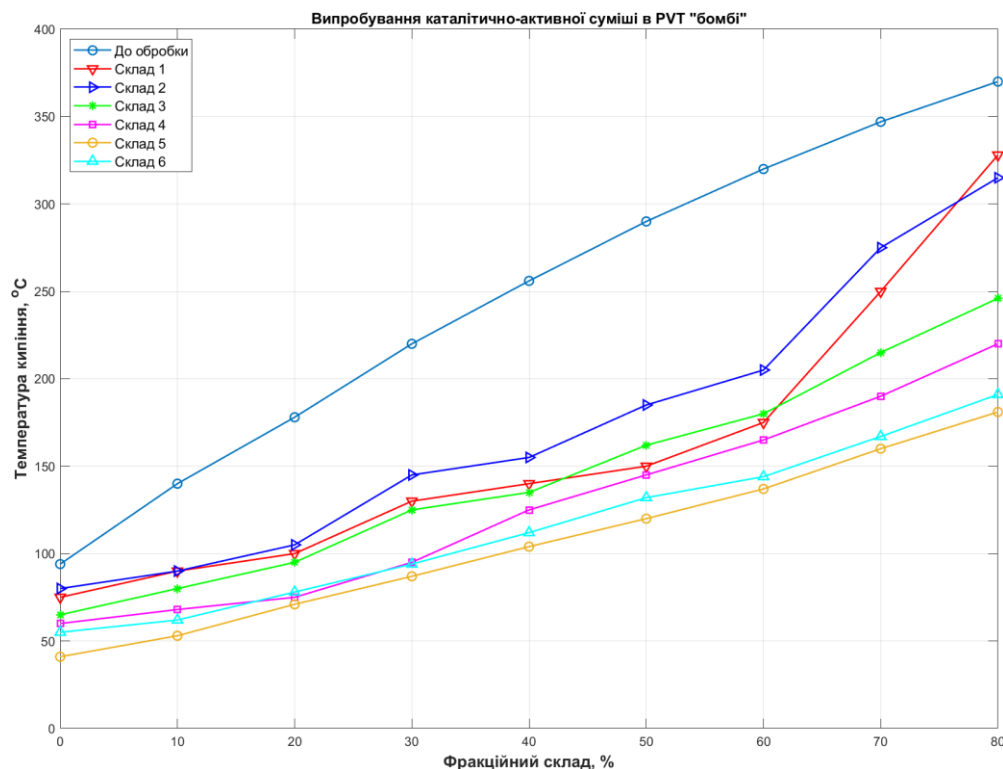


Рисунок 3 – Криві розгонки нафти Матвіївко-Легедівського родовища після обробки каталітичними складами 1...6 в герметичних ретортах

Таблиця 2 – Масові співвідношення між компонентами суміші

№ Складу	Гідруючий компонент Г, %мас.	Кислотний компонент К, %мас.	Вода H ₂ O, %мас.	Полярний розчинник R-OH, %мас.
1	5,23	5,23	31,6	58,18
2	9,65	9,65	19,30	61,40
3	9,47	9,47	28,4	52,66
4	12,97	12,97	25,94	42,12
5	13,93	13,93	27,86	44,29
6	14,37	14,37	14,37	56,99

Як видно із графіку залежностей температури кипіння від фракційного складу нафти, застосування каталітично-активної суміші сприяє зміні фракційного складу. Про зміну фракційного складу свідчить падіння температур кипіння фракцій нафти по відношенню до початкового зразка, необробленого каталізатором. У всіх випадках використання каталітично-активних складів спостерігається в тій чи іншій мірі падіння температур початку кипіння. Із графіку видно, що зі збільшенням концентрацій компонентів, які відіграють роль активних центрів каталітичних перетворень зростає падіння температур кипіння окремих фракцій нафти. Звідси можна стверджувати, що глибина конверсії високомолекулярних вуглеводнів залежить від концентрації активних компонентів. Окрім цього зі збільшенням частки води в даному складі також спостерігається збільшення падіння температур кипіння окремих фракцій. Це може бути пояснено тим, що у водному середовищі кислотний компонент утворює кислоту, яка у свою чергу ди-

соціює із утворенням протонодонорної кислоти і яка протонує молекули важких вуглеводнів, що у свою чергу призводить до розпаду її на більш легкі вуглеводні. Так на прикладі каталітичних складів 5 та 6 видно, що при однакових концентраціях гідруючого та кислотного компонентів, падіння температур кипіння відбувається в більшій мірі там де більша концентрація води.

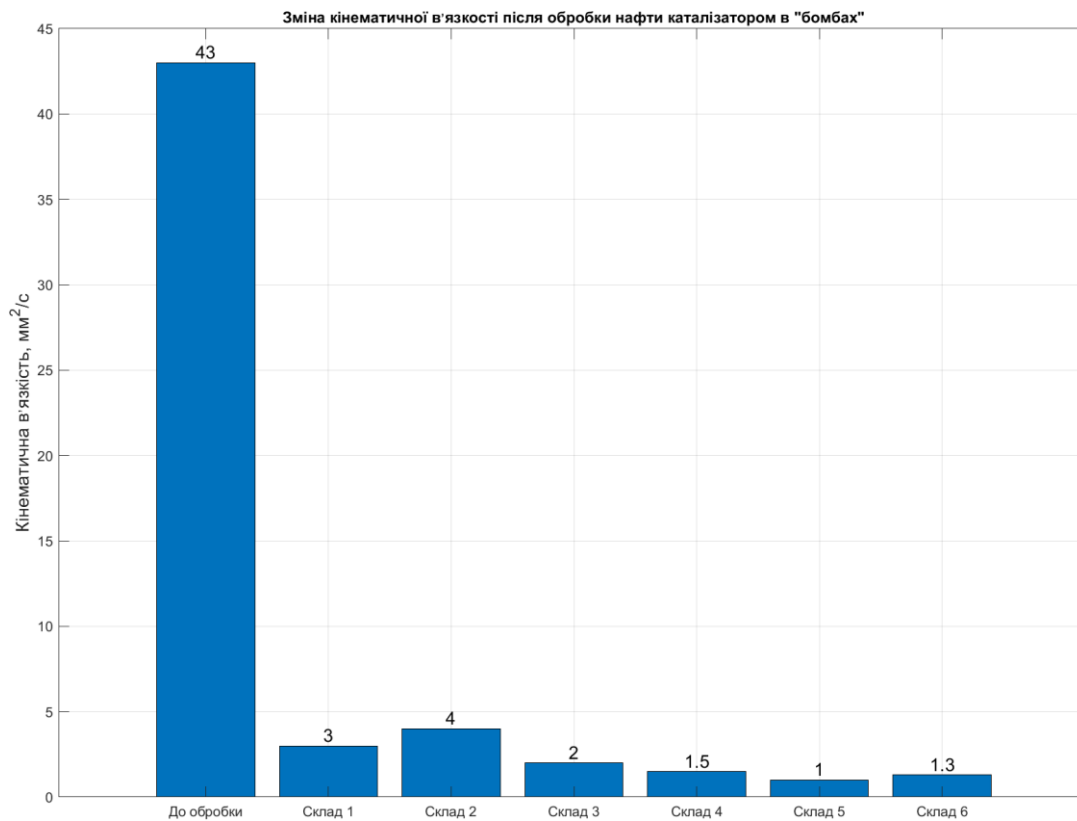


Рисунок 4 – Значення кінематичної в'язкості зразків нафти до та після обробки різними складами каталітичних сумішей

Із графіку зміни в'язкостей видно що у всіх випадках застосування каталізатору, в'язкість нафти суттєво знизилась. Найбільш ефективним виявився склад № 5. При цьому кінематична в'язкість нафти зменшилась в 43 рази.

Окрім вищезазначеного слід відмітити: в процесі досліджень спостерігалася значна втрата об'єму обробленої рідини (до 50 %), порівняно з об'ємом проби що завантажувалась у «бомбу». При цьому також відмічалось значне утворення атомарного вуглецю, що дозволяє припустити протікання процесів глибокого дегідрування. Також слід зазначити, що застосування складів 1...6 призводить до виникнення згустків високополімерних сполук. Враховуючи цей недолік, необхідно вдосконалити рецептуру, даних складів, щоб уникнути цього негативного явища.

Для проведення **автоклавних досліджень** каталітичних сумішей в експериментальній установці було взято декілька різних складів на основі неорганічних сполук перехідних металів VIII, IX та X груп в якості гідруючих/дегідруючих активних центрів, а також водо-спирторозчинних сполук, здатних проявляти кислотні або амфотерні властивості. Окрім цього, для активації та пришвидшення хімічних реакцій до складу додатково вводилися промотори, представлені сильними або слабкими неорганічними

кислотами, а також органічними гетероатомними сполуками із класу галогенвуглеводнів. В таблиці 3 наведені результати дослідження каталітичних сумішей, проведених на автоклавній установці в умовах, наближених до пластових.

Таблиця 3 – Результати досліджень каталітичних сумішей на зразках нафти в експериментальній установці автоклавного типу

Фракційний склад, %	Температура кипіння, °C								
	Склад 7	Склад 8	Склад 9	Склад 10	Склад 11	Склад 12	Склад 13	Склад 14	Склад 15
0	50	60	65	60	65	70	50	45	56
10	75	94	80	120	90	150	85	85	80
20	90	113	124	155	170	185	130	128	115
30	110	140	160	198	210	225	165	175	165
40	135	168	195	240	-	-	210	215	210
50	170	205	241	-	-	-	-	-	-
60	225	250	273	-	-	-	-	-	-

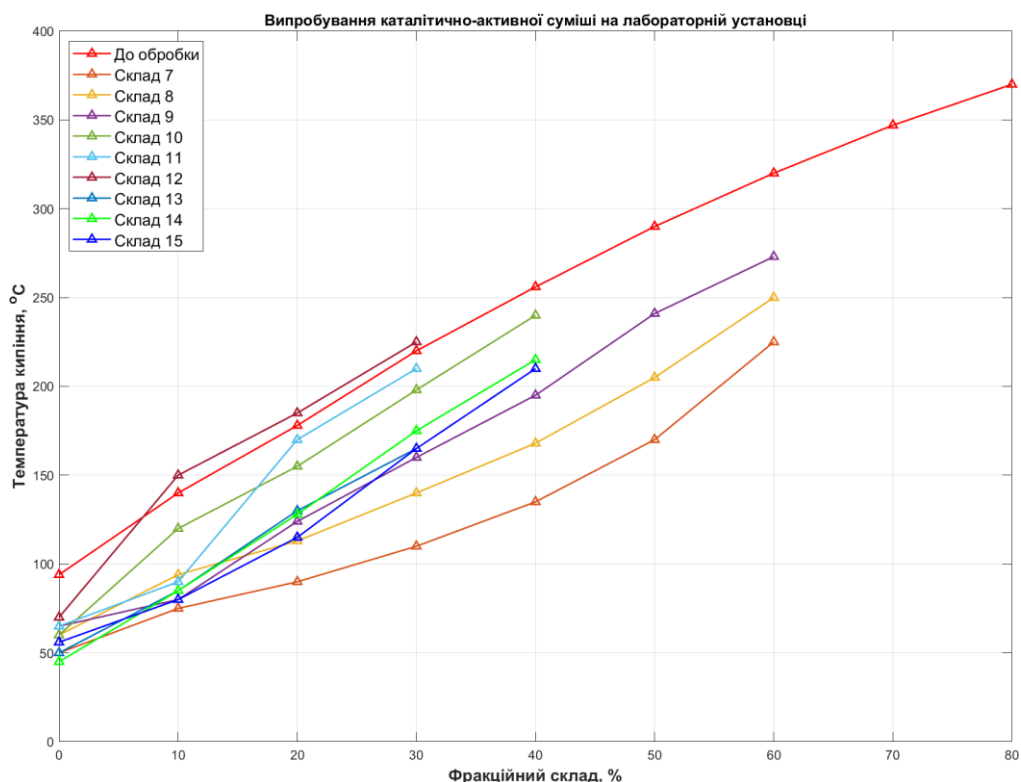


Рисунок 3 – Криві розгонки нафти Матвіївсько-Легедівського родовища після обробки каталітичними складами 7...15, в автоклавній установці

Обговорення

Як можна побачити із результатів досліджень, при обробці нафти різними складами каталітично-активної суміші, спостерігається падіння температури початку кипіння по відношенню до необробленого зразка. Це може свідчити про здійснення процесу перетворення високомолекулярних вуглеводнів, та зміну фракційного складу

нафти. В ході розгонки при використанні окремих складів (наприклад **склад 12** з використанням спиртового розчину сполук перехідних металів VIII та IX груп, без використання кислотних активних центрів) спостерігається зростання температур кипіння по відношенню до початкового зразка нафти. Це може бути пояснено проходженням реакцій в бік дегідрогенізації з утворенням більш високомолекулярних вуглеводнів. Можна припустити, що крекінг вуглеводнів не відбувався або відбувався у незначній мірі через відсутність кислотних активних центрів, на яких проходить утворення карбкатионів шляхом приєднання протонів до молекул важких вуглеводнів з подальшим розривом ланцюга по C-C зв'язку.

Застосування **складів 13, 14 та 15** які включають як гідруючі компоненти, представлені сумішшю сполук перехідних металів VIII та IX груп, а також кислотні активні центри (солі сильних неорганічних кислот), промотовані галогенвуглеводнями, а також взяті у різних масових співвідношеннях, показало значно більшу ефективність, ніж склади без кислотних активних центрів (або в недостатній кількості). Спостерігалось падіння температури початку кипіння, а також падіння температур кипіння в ході розгонки, що свідчить про збільшення вмісту легких вуглеводнів в нафті. Недостатня глибина крекінгу може бути пояснена незначною площею контакту нафти із каталітичною сумішшю. Оскільки каталітична суміш на рідкому носії (метанолі) не змішується із нафтою, а утворює поверхню поділу фаз, то каталітичні перетворення будуть відбуватись безпосередньо на поверхні контакту нафти з каталізатором.

Найбільш ефективними складами при випробуванні на установці, були **склади 7, 8 та 9**. Дані композиції у своєму складі мають гідруючі активні центри (сполуки перехідних металів X групи), та кислотні центри, представлені сполуками VI та XIII груп, що здатні проявляти кислотні властивості. В якості розчинника використана суміш полярних органічних та неорганічних сполук. В якості промотора виступають сильні неорганічні кислоти. При застосуванні даних складів спостерігається найбільше падіння температур кипіння фракцій в ході розгонки оброблених зразків нафти. Висока ефективність складу може бути пояснена значною кислотною активністю даних складів та високою протонодонорною здатністю компонентів, що безпосередньо впливає на кількість утворених карбкатионів та глибину процесу каталізу.

У промислових випробуваннях ефективність каталізаторів доведена під час дослідно-промислових досліджень на свердловині №79 Котелевського ГКР [13]. Свердловина не працювала внаслідок випадання ретроградного конденсату у пласті. Завдяки проведенню періодичної обробки привибіної зони пласта гомогенним каталізатором значно знизилась (до 3-х разів) середня молекулярна маса рідкої фази у свердловині та у 6 разів знизилась в'язкість конденсату. Свердловину запущено в роботу із дебітом 20000 м³/добу газу та 3 м³/добу конденсату.

Висновки

1. Як видно із проведених досліджень, обробка зразків нафти каталітично-активними складами сприяє зміні фракційного складу вихідної вуглеводневої сировини у всіх випадках. Про зміну фракційного складу суміші свідчить зміна температур кипіння окремих фракцій відносно початкових, необроблених каталізаторами, зразків нафти та конденсату, збільшення вмісту легких компонентів, значна зміна фізичко-

хімічних та реологічних властивостей. При обробці зразків нафти Матвіївсько-Легедівського родовища складами на основі сполук перехідних елементів VI та X групи, кінематична в'язкість нафти суттєво зменшилась. При застосуванні даних складів, кінематична в'язкість змінюється в середньому в 30 разів, а максимальне зменшення в'язкості – в 43 рази ($43 \text{ мм}^2/\text{с}$ – до обробки; $1 \text{ мм}^2/\text{с}$ – після обробки).

2. При дослідженнях впливу компонентного складу та масових співвідношень між активними компонентами на зміну фракційного складу нафти було встановлено, що глибина деструктивних каталітичних процесів (каталізу) суттєво залежить від концентрації основних активних компонентів – гідруючих/дегідруючих та кислотних центрів. Вочевидь, процеси крекінгу відбуваються саме на кислотних активних центрах. Так, на прикладі суміші, в якій застосовуються лише гідруючі/дегідруючі активні центри, а кислотні компоненти відсутні, спостерігається незначне збільшення температур кипіння фракцій відносно необробленого зразка. В той час, як склади з додаванням одночасно кислотних і гідруючих/дегідруючих активних центрів в різних масових співвідношеннях показали найбільш суттєве зниження температур кипіння окремих фракцій. При застосуванні даних композицій спостерігається зниження температур кипіння фракцій в широкому діапазоні – $50\text{--}150^\circ\text{C}$.

3. Отже, отримані результати можуть бути покладені в основу проведення подальших досліджень, а також розробок конкретних технологій вилучення та інтенсифікації важковидобувних запасів шляхом застосування процесів внутрішньопластової каталітичної конверсії вуглеводнів. Приклад упровадження процесу обробки на Котелевському родовищі доводить ефективність технології, отже дані дослідження будуть актуальні для підприємств та організацій, які мають на своїх ліцензійних ділянках проблеми з вилученням важковидобувних запасів.

Література

1. Marcilly C. Acido-basic catalysis: application to refining and petrochemistry. Vol. 1. Michigan : Editions Technip, 2005. 896 p.
2. Occelli M. L. Advances in fluid catalytic cracking: testing, characterization, and environmental regulations. Boca Raton : CRC Press, 2010. 408 p.
3. Sadeghbeigi R. Fluid catalytic cracking handbook. 3rd edition. Kidlington, Oxford : Butterworth-Heinemann, 2012. 360 p.
4. Sassykova L. R. Technology of heterolytic and homolytic oil refining processes : educational manual. Almaty : Qazaq University, 2018. 269 p.
5. Raseev S. Thermal and catalytic processes in petroleum refining. Boca Raton : CRC Press, 2003. 936 p.
6. Войцеховский Б. В., Корма А. Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика / пер. с англ.; под ред. Н. С. Печуро. Москва : Химия, 1990. 152 с.
7. Гейтс Б., Китцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов / пер. с англ. Москва : Мир, 1981. 448 с.
8. Зезекало І. Г., Коваленко В. І., Ларцева І. І., Дубина О. В. Застосування внутрішньопластового каталізу для вилучення важковидобувних вуглеводнів. *Технологічний аудит та резерви виробництва*. 2021. Т. 6, № 3 (62).

9. Калечиц И. В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. Москва : Химия, 1973. 336 с.

10. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти : учеб. пособие для вузов. Ленинград : Химия, 1985. 280 с.

11. Спосіб вилучення вуглеводневої сировини із нафтогазоконденсатних пластів : пат. 79373 Україна : E21B 43/25, E21B 43/24 / І. Г. Зезекало, Б. Б. Синюк, А. Й. Куль, В. І. Коваленко ; заявл. 20.08.2012 ; опубл. 25.04.2013. Бюл. № 8. 6 с.

12. Томас У. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы / пер. с англ. ; под ред. А. М. Рубинштейна. Москва : Мир, 1973.

13. Zezekalo I., Lukin O., Okrepkyi R. et al. Prospects for developing the hydrocarbon potential of deposits of heavy high-viscosity oil, petroleum bitumen, residual oil and falling condensate in the subsoils of Ukraine. *Геотехнічна механіка*. 2024. Вип. 168. С. 121–138.

Bibliography (transliterated)

1. Marcilly C. (2005). Acido-basic catalysis: application to refining and petrochemistry. (Vol. 1). Michigan: Editions Technip. 896 p.

2. Occelli M. L. (2010). Advances in fluid catalytic cracking: testing, characterization, and environmental regulations. Boca Raton: CRC Press. 408 p.

3. Sadeghbeigi R. (2012). Fluid catalytic cracking handbook. Oxford: Butterworth-Heinemann. 360 p.

4. Sasykova L. R. (2018). Technology of heterolytic and homolytic oil refining processes: educational manual. Almaty: Qazaq University. 269 p.

5. Raseev S. (2003). Thermal and catalytic processes in petroleum refining. Boca Raton: CRC Press. 936 p.

6. Voitsekhovskiy B. V., Korma A. (1990). Katalitychnyi kreinh. Katalizatory, khimiia, kinetyka. per. z anhl. N. S. Pechuro (Ed.). Moskva: Khimiia. 152 p.

7. Heits B., Kitsir Dzh., Shuit H. (1981). Khimiia katalitychnykh protsesiv. per. z anhl. Moskva: Mir. 448 p.

8. Zezekalo I. H., Kovalenko V. I., Lartseva I. I., Dubyna O. V. (2021). Zastosuvannia vnutrishnoplavovoho katalizu dlia vyluchennia vazhkovydobuvnykh vuhlevodniv. *Tekhnologichnyi audyt ta rezervy vyrobnytstva*, 6, 3 (62).

9. Kalechyts I. V. (1973). Khimiia hidrogenizatsiinykh protsesiv u pererobtsi topliv. Moskva: Khimiia. 336 p.

10. Maharil R. Z. (1985). Teoretychni osnovy khimichnykh protsesiv pererobky nafty : navch. posibnyk dlia vuziv. Lenynhrad: Khimiia. 280 p.

11. Zezekalo I. H., Syniuk B. B., Kul A. Y., Kovalenko V. I. Sposib vyluchennia vuhlevodnevoi syrovyny iz naftohazokondensatnykh plastiv : pat. 79373 Ukraina : E21B 43/25, E21B 43/24 ; zaiavl. 20.08.2012 ; opubl. 25.04.2013. Biul. № 8. 6 p.

12. Tomas U. (1973). Promyshlennye kataliticheskie protsessy i effektivnye katalizatory. per. s anhl., A. M. Rubinshteina (Ed.). Moskva: Mir.

13. Zezekalo I., Lukin O., Okrepkyi R., Pedchenko L., Pedchenko M., Sulim A. (2024). Prospects for developing the hydrocarbon potential of deposits of heavy high-

viscosity oil, petroleum bitumen, residual oil and falling condensate in the subsoils of Ukraine. *Geotekhnichna mekhanika*, 168, 121–138.

УДК 622.276

І. Г. Зезекало, М. М. Подоляк

АВТОКЛАВНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ КОНВЕРСІЇ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ

На сьогоднішній день такі процеси як крекінг, риформінг, гідроочищення, ізомеризація та алкілування вуглеводнів відомі і широко застосовуються для промислової переробки вуглеводневої сировини, однак використання їх в пластових умовах на нафтогазоконденсатних родовищах з метою інтенсифікації притоків вуглеводнів залишається не достатньо вивченим та потребує проведення широкого комплексу досліджень.

Для досліджень використовується експериментальна установка, яка складається із двох товстостінних циліндричних робочих ємностей. Конструкція циліндрів розрахована на проведення досліджень процесів каталізу в умовах, що наближені до пластових, та з можливістю застосування зразків гірських порід.

Під час проведення досліджень до зразку нафти чи газового конденсату визначеного об'єму додається каталітично-активна суміш, яка завантажується до буферної ємності установки. Робоча рідина продавлюється під тиском у реактор, де здійснюється її нагрів до необхідної температури проведення дослідів.

В ході проведеного дослідження, розроблено рецептуру каталітично-активної суміші, досліджено вплив складу та масових співвідношень активних компонентів каталізатору на зміну фракційного складу зразків нафти та газового конденсату, а також їх фізико-хімічних властивостей. Ґрунтуючись на, отриманих в ході дослідження результатах, можна стверджувати, що запропонований метод інтенсифікації вилучення важковидобувних вуглеводнів за допомогою каталітичних перетворень є ефективним.

На відміну від існуючих процесів гідрокрекінгу вуглеводнів, дана технологія передбачає проведення каталітичних перетворень в пластових умовах безпосередньо в продуктивному пласті, а запропонована каталітична суміш здатна проявляти значну каталітичну активність при відносно невисоких значеннях температури реакційного середовища – 80–140 °С. При цьому технологія обробки породи продуктивного пласта каталізатором мало чим відрізняється від типової обробки поверхнево-активними речовинами (ПАР). В результаті це дозволить збільшити кількість видобутої нафти, залучити до процесу розробки поклади важковидобувних запасів, а також значно покращити умови виносу на поверхню вуглеводнів.

Ключові слова: важковидобувні запаси, вуглеводні, каталіз, внутрішньопластовий крекінг, конверсія вуглеводнів, фракційний склад, каталізатор, активні центри, каталітично-активна суміш, гідрокрекінг, інтенсифікація видобутку.

I. H. Zezekalo, M. M. Podolyak

AUTOCLAVE RESEARCH OF CATALYTIC CONVERSION OF HYDROCARBON RAW MATERIALS

Currently, processes such as cracking, reforming, hydrotreating, isomerization, and alkylation of hydrocarbons are well-known and widely used in the industrial processing of hydrocarbon feedstock. However, their application under reservoir conditions in oil and gas condensate fields for the purpose of intensifying hydrocarbon inflow remains insufficiently studied and requires a comprehensive range of research.

The studies are conducted using an experimental setup consisting of two thick-walled cylindrical working chambers. The design of these cylinders is intended for catalytic process research under conditions close to those found in reservoirs, with the ability to accommodate rock samples.

During the experiment, a catalytically active mixture is added to a measured volume of crude oil or gas condensate and loaded into the buffer chamber of the setup. The working fluid is then injected under pressure into the reactor, where it is heated to the required reaction temperature.

In the course of the study, a formulation for a catalytically active mixture was developed. The influence of the composition and mass ratios of the catalyst's active components on the fractional composition and physicochemical properties of crude oil and gas condensate samples was investigated. Based on the obtained results, it can be concluded that the proposed method for enhancing the recovery of hard-to-extract hydrocarbons via catalytic transformations is effective.

Unlike conventional hydrocracking processes, this technology involves conducting catalytic transformations under in-situ reservoir conditions directly within the productive formation. The proposed catalytic mixture demonstrates significant catalytic activity at relatively low reaction temperatures ranging from 80 to 140 °C. Moreover, the treatment process of the reservoir rock with the catalyst is similar to typical treatments using surfactants. As a result, this approach can increase oil recovery, enable the development of hard-to-recover reserves, and significantly improve hydrocarbon displacement and flow to the surface.

Keywords: hard-to-recover reserves, hydrocarbons, catalysis, in-situ cracking, hydrocarbon conversion, fractional composition, catalyst, active sites, catalytically active mixture, hydrocracking, production intensification.