

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Бондаренко Алексей Александрович



ОБОСНОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПАРОЦИКЛИЧЕСКОГО
ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРИЗАБОЙНУЮ ЗОНУ ПЛАСТА ПРИ СКВАЖИННОЙ
ДОБЫЧЕ СВЕРХВЯЗКОЙ НЕФТИ

Специальность 2.8.4. Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых
месторождений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Рогачев М.К.

Санкт-Петербург – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ПОДХОДОВ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПАРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК СКВАЖИН	13
1.1 Анализ проблематики пароциклических обработок скважин.....	13
1.2 Комплексные подходы повышения эффективности пароциклических обработок скважин	19
1.3 Внутрипластовое облагораживание высоковязких и сверхвязких нефтей	27
1.4 Роль катализаторов во внутрипластовом облагораживании высоковязких и сверхвязких нефтей.....	31
1.5 Роль доноров водорода во внутрипластовом облагораживании высоковязких и сверхвязких нефтей.....	54
1.6 Влияние геометрии скважины на эффективность ПЦО.....	60
1.7 Краткая геолого-физическая характеристика объекта исследования.....	66
1.8 Выводы по Главе 1	66
ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	69
2.1 Подготовка нефти к исследованиям.....	70
2.2 Определение реологической характеристики нефти.....	71
2.3 Определение группового состава нефти.....	72
2.4 Определение рН воды.....	72
2.5 Подготовка реакционной смеси.....	73
2.6 Подготовка испытательной оснастки.....	77
2.7 Физическое моделирование акватермолиза	79
2.8 Оценка вероятности отложения высокомолекулярных компонентов нефти в пласте при ПЦО	82

2.9	Определение фильтрационно-емкостных свойств образца горной породы	85
2.10	Выводы по Главе 2	86
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ ДЛЯ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ НЕФТИ.....		
3.1	Результаты определения исходных параметров нефти.....	87
3.2	Результаты определения группового состава нефти	88
3.3	Результаты определения рН водных растворов с прекурсорами катализаторов.....	89
3.4	Результаты физического моделирования реакций акватермолиза	92
3.5	Результаты оценки группового состава нефти после фильтрационного эксперимента.....	113
3.6	Выводы по Главе 3	114
ГЛАВА 4 ОБОСНОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ СКВАЖИНЫ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ НЕФТИ ПОСРЕДСТВОМ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.....		
4.1	Определение эффективной геометрии многозабойной скважины для проведения ПЦО.....	118
4.2	Оценка характера распределения высокомолекулярных компонентов нефти после ПЦО.....	123
4.3	Технологические особенности дизайна ПЦО с учетом предлагаемой комплексной технологии	132
4.4	Выводы по Главе 4	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		136
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....		138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		139

ПРИЛОЖЕНИЕ А Экспериментальная матрица	165
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент на изобретение № 2839154	176
ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт внедрения.....	177

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Топливо-энергетический комплекс Российской Федерации оперативно реагирует на вызовы, связанные с необходимостью обеспечения энергетического суверенитета государства, активно вовлекая в разработку трудноизвлекаемые запасы нефти (ТРИЗ). Под ТРИЗ принято понимать запасы углеводородов, приуроченные к сложным геолого-физическим условиям, а также запасы сверхвязкой нефти. Сверхвязкая нефть (вязкость в пластовых условиях > 200 мПа·с), обладает, как правило, высокой плотностью ($> 0,895$ г/см³ при 20°С и 0,1 МПа). В отраслевой практике такую нефть обычно называют «тяжелой». При этом более 20% запасов нефти России представлены высоковязкими и сверхвязкими тяжелыми нефтями. Скважинная добыча такой нефти крайне затруднительна и требует применения специализированных тепловых методов. Пароциклические обработки (ПЦО) скважин являются одним из основных способов интенсификации скважинной добычи сверхвязких нефтей. Однако недостаточные размеры зон нефтяного пласта, охваченных воздействием паром, и увеличивающееся от цикла к циклу количество отложений высокомолекулярных компонентов нефти в эффективных поровых каналах способствуют снижению дебитов и рентабельных сроков эксплуатации скважин.

Существующие на сегодняшний день исследования сфокусированы преимущественно на одной конкретной задаче, при этом достижение максимальной эффективности ПЦО возможно только за счет комплексных технологических решений: воздействие на физико-химические процессы ПЦО с использованием вспомогательных химических композиций, расширение размеров паровых камер в продуктивном пласте посредством изменения геометрии добывающих скважин. Подбор основ вспомогательных химических композиций для повышения эффективности ПЦО, а также определение конструктивных особенностей добывающих скважин могут способствовать росту дебитов, снижению энергетических затрат, а также обеспечить стабильность скважинной добычи тяжелых нефтей.

Степень разработанности темы исследования

Вопросами совершенствования технологий добычи высоковязких и сверхвязких нефтей, в том числе посредством тепловых методов, занимались как отечественные, так и зарубежные ученые: Аметов И.М., Антониади Д.Г., Байбаков Н.К., Бакиров И.М., Боксерман А.А., Варфоломеев М.А., Вахин А.В., Вахитов Г.Г., Ганеева Ю.М., Гарушев А.Р., Гильманов А.Я., Гуськова И.А., Джалалов К.Э., Жданов С.А., Зарипов А.Т., Кондрашева Н.К., Кудинов В.И., Малофеев Г.Е., Морозюк О.А., Мухуматдинов И.И., Нургалиев Д.К., Прочухан К.Ю., Пудовкин М.А., Рогачев М.К., Рузин Л.М., Стрижнев К.В., Сургучев М.Л., Хабибулин З.А., Хафизов Р.И., Чекалюк Э.Б., Шайхутдинов Д.К., Батлер Р., Бурже Ж., Жао Л., Ловерье Х., Фарух А. М. и др.

Несмотря на большое количество исследований в отношении тепловых методов воздействия на продуктивный нефтяной пласт и его призабойную зону при скважинной добыче нефти, вопросы, связанные с отложениями высокомолекулярных нефтяных компонентов в результате контакта нефти и высокотемпературного агента, а также необходимостью увеличения зоны теплового воздействия, остаются малоизученными.

Объект исследования

Призабойная зона пласта (ПЗП) со сверхвязкой нефтью и карбонатным типом коллектора при пароциклической обработке добывающих скважин.

Предмет исследования

Гидродинамические, физико-химические и теплофизические процессы, протекающие в объекте исследования.

Цель работы

Повышение эффективности пароциклических обработок скважин при добыче сверхвязкой нефти.

Идея работы

Поставленная цель достигается за счет применения комплексной технологии пароциклического воздействия на призабойную зону продуктивного пласта, включающей комбинированную закачку в ПЗП пара и каталитической

химической композиции для внутрипластового акватермолиза нефти, осуществляемую через специально пробуренные из материнского ствола добывающей скважины перфорационные каналы выбранной геометрии и протяженности, что позволяет увеличить размеры зоны эффективного теплового воздействия, снизить плотность органических отложений в ПЗП, увеличить дебит и рентабельный срок эксплуатации скважин.

Задачи исследования

1. Провести анализ существующих проблем при разработке месторождений тяжелых нефтей тепловыми методами, методов борьбы с возникающими осложнениями.

2. Сформировать экспериментальную матрицу, отражающую актуальные и наиболее показательные результаты исследований процессов каталитического акватермолиза, установить наиболее каталитически активные переходные металлы и доноры водорода.

3. Выполнить анализ существующих подходов по повышению эффективности пароциклических обработок ПЗП посредством строительства многозабойных скважин.

4. Разработать комплексную программу лабораторных исследований процессов каталитического и некаталитического облагораживания рассматриваемой в работе тяжелой сверхвязкой нефти.

5. Установить наиболее каталитически активный переходный металл для процесса каталитического облагораживания исследуемой тяжелой сверхвязкой нефти.

6. Посредством численного моделирования установить наиболее эффективную геометрию многозабойной добывающей скважины при проведении пароциклических обработок на объекте исследования.

7. Посредством численного моделирования выполнить оценку эффекта комплексной технологии пароциклического воздействия на ПЗП, предусматривающей закачку прекурсора катализатора акватермолиза через

специально пробуренные из материнского ствола добывающей скважины перфорационные каналы выбранной геометрии и протяженности.

Научная новизна исследования

1. Экспериментально установлено, что переходный металл Мо является наиболее каталитически активным металлом в сравнении с Ni, Fe и Cu в процессе акватермолиза тяжелой сверхвязкой нефти при добавлении его в составе водорастворимого аммония молибденовокислого $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в концентрации 5% масс. по нефти, водонефтяном соотношении 0,3, температуре реакции 250 °С и давлении 7 МПа.

2. На основе численного моделирования пароциклической обработки добывающих скважин установлено, что многозабойная горизонтальная скважина по типу «fishbone» в сравнении с горизонтальной скважиной и различными конфигурациями вертикальных многозабойных скважин обеспечивает относительно вертикальной скважины максимальный эффект по накопленной добыче нефти более 30%, а дополнительная закачка в ПЗП совместно с паром аммония молибденовокислого $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в качестве прекурсора катализатора акватермолиза тяжелой нефти позволяет снизить плотность органических отложений в этой зоне пласта на 50% и повысить эффект по накопленной добыче более чем на 20%.

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.8.4. Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений по пунктам:

2. Геолого-физические, геомеханические, физико-химические, тепломассообменные и биохимические процессы, протекающие в естественных и искусственных пластовых резервуарах и окружающей геологической среде при извлечении из недр и подземном хранении жидких и газообразных углеводородов и водорода известными и создаваемыми вновь технологиями и техническими средствами для развития научных основ создания эффективных систем разработки, обустройства и эксплуатации месторождений и подземных хранилищ

жидких и газообразных углеводородов и водорода, захоронения кислых газов, включая диоксид углерода.

3. Научные основы технологии воздействия на межскважинное и околоскважинное пространство и управление притоком пластовых флюидов к скважинам различных конструкций с целью повышения степени извлечения из недр и интенсификации добычи жидких и газообразных углеводородов.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Обоснован научно-методический подход к подбору наиболее каталитически активных переходных металлов для прекурсоров катализаторов внутрислоевого акватермолиза тяжелой сверхвязкой нефти при пароциклических обработках добывающих скважин, с учетом установленных зависимостей реологических свойств нефти от различных условий реакций каталитического акватермолиза, что вносит определенный вклад в теорию и практику разработки нефтяных месторождений.

2. Установленная экспериментальным путем каталитическая активность переходного металла Мо в реакциях акватермолиза тяжелой сверхвязкой нефти показала перспективность применения прекурсоров катализаторов акватермолиза на его основе для повышения эффективности пароциклических обработок добывающих скважин за счет снижения вязкости нефти и содержания в ней асфальтенов, что обеспечивает повышение рентабельного срока эксплуатации скважин.

3. Путем численного моделирования пароциклической обработки добывающих скважин показана эффективность применения многозабойных горизонтальных скважин по типу «fishbone» при разработке залежей тяжелых сверхвязких нефтей с пароциклическим воздействием на ПЗП для увеличения зоны эффективного теплового воздействия и, как следствие, повышения накопленной добычи нефти.

4. Обоснованная комплексная технология была зарегистрирована в качестве способа разработки залежи сверхвязкой нефти пароциклическим воздействием (патент РФ на изобретение №2839154, Приложение Б), который может быть

использован при проектировании дизайна пароциклической обработки скважин на месторождениях тяжелой нефти.

5. Материалы и результаты работы были использованы в производственной деятельности компании АНО «Институт нефтегазовых технологических инициатив» при формировании потенциальных нормативно-технических документов, при планировании сопровождения лабораторных и опытно-промышленных испытаний (акт внедрения от 07.04.2026 г., Приложение В).

Методология и методы исследования

В рамках настоящей диссертационной работы использовались методы анализа и синтеза для обработки больших объемов данных сформированной экспериментальной матрицы, физические и численные методы исследования с применением сертифицированного и поверенного лабораторного оборудования, а также современных программных продуктов для геолого-гидродинамического моделирования.

Положения, выносимые на защиту

1. Установленная экспериментальным путем каталитическая активность переходного металла Мо в реакциях акватермолиза тяжелой сверхвязкой нефти позволяет рекомендовать его в качестве основы каталитических композиций, закачиваемых в призабойную зону продуктивного пласта для повышения эффективности пароциклических обработок добывающих скважин за счет внутрипластового облагораживания нефти (снижения вязкости и содержания асфальтенов).

2. Использование комплексной технологии пароциклического воздействия на призабойную зону продуктивного пласта при разработке залежей тяжелой сверхвязкой нефти, включающей комбинированную закачку в ПЗП пара и каталитической химической композиции на основе Мо для внутрипластового акватермолиза нефти, осуществляемую через специально пробуренные из материнского ствола добывающей скважины перфорационные каналы выбранной геометрии и протяженности, позволяет увеличить размеры зоны эффективного

теплового воздействия, снизить плотность органических отложений в ПЗП, увеличить дебит и рентабельный срок эксплуатации добывающих скважин.

Степень достоверности результатов исследования подтверждена теоретическими исследованиями, физическим моделированием с использованием современного лабораторного оборудования компаний Vinci Technologies, Rheotest, «Геологика» и др., повторяемостью полученных результатов.

Личный вклад автора заключается в анализе ранее опубликованных материалов по теме диссертации, постановке задач исследования, проведении лабораторных экспериментов, проведении численного моделирования, обработке и интерпретации результатов исследования, подготовке текста диссертации, формулировании выводов и основных защищаемых положений.

Публикации

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 4 печатных работах (пункты списка литературы № 6, 7, 52, 53), в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 2 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент на изобретение (пункт списка литературы № 18, Приложение Б).

Апробация результатов диссертации проведена на 5 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 2 международных. За последние три года принято участие в 5 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 2 международных:

XIII Всероссийская научно-практическая конференция «Инжиниринг строительства и реконструкции скважин» (г. Самара, 2023 г.);

Международная научно-практическая конференция «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (г. Уфа, 2024 г.);

Всероссийская научно-практическая конференция «Ашировские чтения 2024» (г. Самара, 2024 г.);

Международная конференция «Трудноизвлекаемые запасы нефти – 2025» (г. Альметьевск, 2025 г.);

Всероссийская научно-практическая конференция «Ашировские чтения 2025», (г. Самара, 2025 г.).

Структура работы

Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 208 наименований, и 3 приложений. Диссертация изложена на 178 страницах машинописного текста, содержит 89 рисунков и 20 таблиц.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность коллективу кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений, сотрудникам центра компетенций в области техники и технологий освоения месторождений в Арктических условиях за оказанную помощь и содействие в написании диссертационной работы, а также представителям Отдела исследований тепловых и газовых методов воздействия на пласт ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» (г. Пермь).

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ПОДХОДОВ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПАРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК СКВАЖИН

1.1 Анализ проблематики пароциклических обработок скважин

Различные способы воздействия высокой температурой на пласт или призабойную зону пласта являются единственным решением для эффективной разработки месторождений высоковязких (30,1 – 200 мПа·с) и сверхвязких нефтей (более 200 мПа·с). На сегодняшний день известны пароциклические обработки (ПЦО) скважин, парогравитационный дренаж, вытеснение нефти из пласта горячей водой или паром, внутрислоевого горение, применение различных внутрискважинных технических средств – электрические и индукционные нагреватели, греющие кабели.

Наиболее востребованным методом скважинной добычи тяжелых нефтей является ПЦО скважин, активно применяющиеся в России (Тимано-Печорская, Волго-Уральская, Северо-Кавказско-Мангышлакская нефтегазоносные провинции), Китае, Канаде, Мексике, на Кубе, Узбекистане, Египте, Ираке, Иране и др. ПЦО в условиях снижения объема бурения скважин нефтегазодобывающими компаниями становится экономически более целесообразным методом скважинной эксплуатации относительно прочих методов, требующих строительства дополнительных нагнетательных скважин. Закачка пара в скважину осуществляется с использованием специализированной оснастки устья скважин (парогенератора, технологического трубопровода), а также внутрискважинного оборудования (термостойких насосно-компрессорных труб, пакеров, термокомпенсаторов и др.). Процесс ПЦО происходит поэтапно. Сначала в скважину закачивают пар при температуре около 300–340°C в течение нескольких недель или месяцев (период закачки). Затем скважину следует остановить на несколько дней или недель, чтобы тепло проникло в пласт (период пропитки). Наконец, разогретая нефть добывается из скважины в течение нескольких недель или месяцев (период добычи). Как только темпы добычи нефти падают ниже критического порога из-за охлаждения пласта, скважина подвергается очередному циклу закачки, пропитки и добычи. Этот процесс

повторяется до тех пор, пока стоимость закачки пара не превысит прибыль от добычи нефти [165]. Однако, введение в скважину высокотемпературного агента от цикла к циклу может наносить ущерб продуктивному пласту и околоскважинному пространству. Ученые [144, 132] выделяют следующие группы возможных осложнений, связанных с нагнетанием в скважину пара: миграция частиц горной породы, неорганические отложения, трансформация минеральной матрицы, пено- и эмульсообразование, высокомолекулярные органические отложения и изменение смачиваемости породы. В результате применение ПЦО скважин обеспечивает лишь 20-25% выработки начальных запасов на объектах высоковязких и сверхвязких нефтей [165]. Актуальность темы научного исследования может дополнительно обосновываться тремя факторами: количество научных публикаций, количество патентов, количество реализованных промышленных или опытно-промышленных работ. Объем реализованных полевых работ на данном этапе сложно оценить, но на сегодняшний день на отечественных месторождениях было проведено порядка 2-3 работ, нацеленных на борьбу с асфальто-смолистыми отложениями после теплового воздействия на пласт или призабойную зону пласта [165]. На рис. 1 представлен приближенный анализ в разрезе вышеупомянутых осложнений. Очевидно, что борьба с отложениями высокомолекулярных органических соединений является малоизученным направлением.

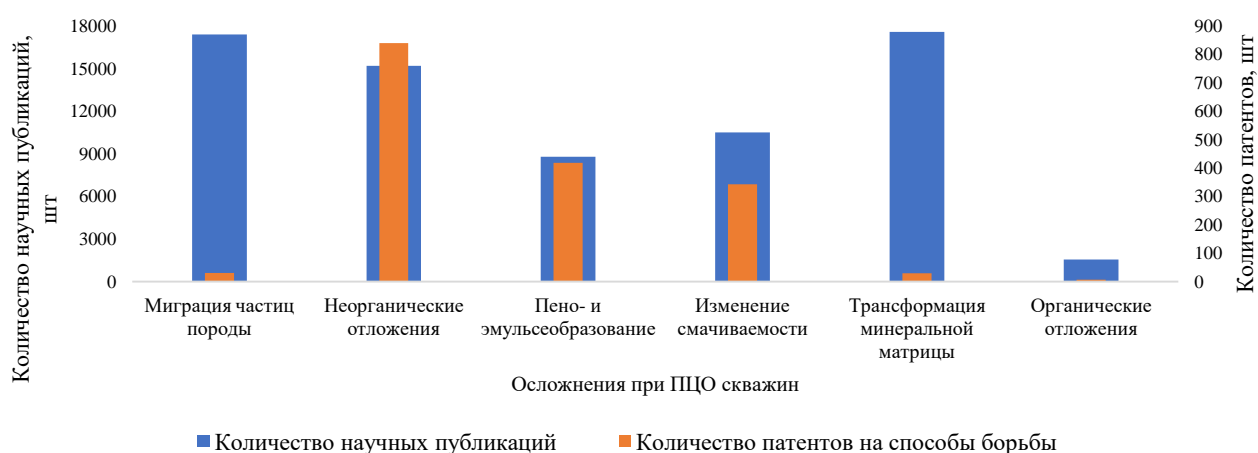


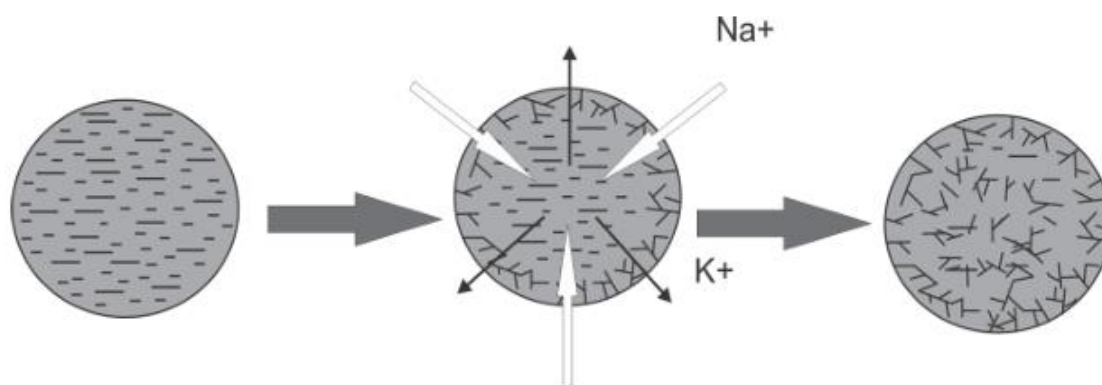
Рисунок 1 – Анализ объема научных исследований в части осложнений при ПЦО скважин [составлено автором]

Миграция частиц горных пород (преимущественно слабосцементированных) является следствием привнесения в призабойную зону пласта дополнительной энергии высокотемпературного агента. Такие частицы могут состоять как из глинистых минералов (каолинит, смектит, иллит, хлорит), так и неглинистых (кварц, кремнезем, полевой шпат, кальцит, доломит) [123]. Мобилизация частиц зависит от сил Ван-дер-Ваальса, гравитационных сил, формирования двойного электрического слоя, которые в свою очередь зависят от солености, pH, температуры и скорости закачки пара [117, 62, 51]. При высоких температурах отталкивающие электрические силы становятся более выраженными, что приводит к более активному отделению мелких частиц и последующей коагуляции призабойной зоны пласта [149]. Так, при исследованиях нефтенасыщенных песков одного из месторождений г. Cold Lake (Альберта, США) усиление миграции частиц за счет повышения температуры способствовало снижению проницаемости на 47% при температуре 66 °С и далее почти на 70% при достижении температуры 149 °С [117]. Однако в некоторых случаях денудация частиц может способствовать увеличению проницаемости. Так, проведение сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [177] поровой структуры образцов горной породы до и после закачки пара подтвердило сглаживание неровных стенок поровых каналов с увеличением проницаемости до 300% за счет вымывания мелких частиц. Тем не менее, на сегодняшний день производители внутрискважинного оборудования предлагают добывающим компаниям высокотехнологичные скважинные фильтры (щелевые, проволочные с прямой намоткой), позволяющие эффективно бороться с вышеописанной проблемой миграции частиц за счет точной предпроектной проработки (комплексных лабораторных тестов, в т.ч. седиментационных, моделирования в программных продуктах упруго-прочностных, эрозионных характеристик изделий).

Неорганические отложения представляют собой карбонатные и/или силикатные отложения. Первые образуются при повышенных температурах в результате реакций двухвалентных ионов (например, Ca^{2+}) с бикарбонат ионами

(HCO_3^-), карбонат ионами (CO_3^{2-}) или даже CO_2 , растворенным в воде, осаждаюсь в дальнейшем в поровых каналах и снижая проницаемость [133]. Силикатные отложения встречаются реже, образуются в результате взаимодействия горячего пара с пористой средой, богатой силикатными минералами (кварц, полевой шпат). Необходимо также отметить отложения сульфидов железа, возникающих в результате взаимодействия железа Fe и сероводорода H_2S , образующегося при температурах от 200 °С в ходе контакта пара с тяжелой нефтью [145]. Исследования [137] показывают, что низкая соленость и высокий pH сточных вод, используемых в парогенераторах, несовместимость закачиваемой и пластовой воды в условиях повышенных температур способствуют росту неорганических отложений, возникающих далее в зонах более низких температур и pH. На сегодняшний день струйные и кислотные промывки скважин позволяют достаточно эффективно бороться с неорганическими отложениями [105].

Под трансформацией минеральной матрицы подразумевается метаморфическое превращение полевых шпатов в каолинит и далее в чувствительные к набуханию смектит, монтмориллонит или анальцит под воздействием высокотемпературного пара (рисунок 2) [81].



глинистая суспензия

катионный обмен

глинистый гель

Рисунок 2 – Принципиальная схема трансформации минеральной матрицы [138]

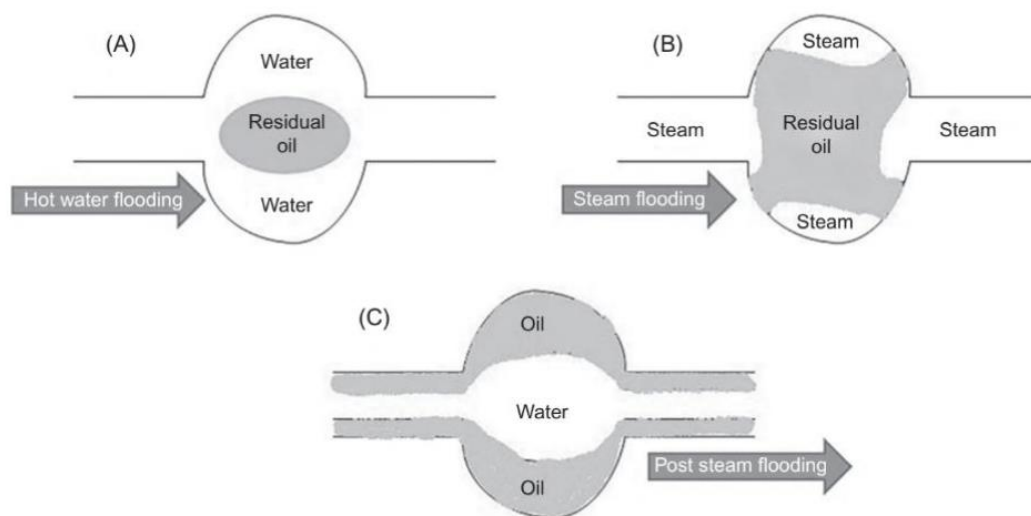
С помощью СЭМ ученые [134] отметили превращение полевого шпата в каолинит при высоких температурах и pH. Впоследствии каолинит растворялся и осаждался в виде цеолита и аморфного кремнезема, блокируя поровые каналы. При температурах, превышающих 180 °С инертные глинистые частицы могут

подвергаться катализу, образуя гидратируемые реактивные вещества, способные вызвать разбухание, дисперсию и, следовательно, снижать проницаемость [146]. Особенно выражены данные преобразования при температурах выше 250 °С. На сегодняшний день добывающие компании применяют различные ингибиторы набухания глин, предотвращающие вышеописанные процессы.

Образование обратных эмульсий типа «вода в нефти» является следствием турбулентного потока высокотемпературного агента, взаимодействующего с тяжелой нефтью. Процесс эмульгирования стимулируется присутствием в потоке жидкости мобилизованных частиц породы, сульфидов железа, различных органических отложений, органических кислот, циклических и ароматических углеводородных соединений [57]. Стабильной эмульсией, склонной образовываться при привнесении в призабойную зону пласта энергии горячего пара, является «вспененная нефть», дисперсионная среда которой представлена пузырьками захваченного газа. Такие нефти обладают значительно более высокой вязкостью [50, 112]. В качестве распространенного решения обозначенной проблемы выступают деэмульгаторы.

Характер смачиваемости горной породы определяет относительные фазовые проницаемости продуктивного интервала и его остаточное насыщение [40]. Поверхность поровых каналов, хорошо смачиваемую нефтью, можно сравнить с полупроницаемой мембраной, затрудняющей движение нефти, что приводит к повышению обводненности и обструкции потока [50]. Формирование гидрофобной поверхности пор может быть вызвано адсорбцией неорганических отложений и тяжелых полярных компонентов нефти, а также трансформацией минеральной матрицы [72]. При этом необходимо отметить, что степень гидрофобности поверхности породы и величина отложений высокомолекулярных углеводородных соединений (асфальтенов) являются взаимозависимыми параметрами [121]. Важно учитывать, что гидрофобная поверхность поровых каналов может быть связана как напрямую с закачкой высокотемпературного агента в скважину при температурах 150 – 300 °С (рисунок 3) [50], так и с

отложениями асфальтенов и их взаимодействием с глинистыми частицами [99, 91].



А – закачка горячей воды; В – закачка пара; С – характер смачиваемости пор после длительного воздействия паром

Рисунок 3 – Возможное изменение смачиваемости поровых каналов при паротепловом воздействии [182]

Отложения высокомолекулярных органических соединений в пласте или призабойной зоне пласта являются главным осложнением при проведении пароциклических обработок скважин. Это связано с тем, что все тяжелые высоковязкие и сверхвязкие нефти содержат асфальто-смолистые компоненты. При этом асфальтены находятся в нефти в виде коллоидно-дисперсных частиц или растворенных соединений, представляют собой ароматические кольцевые структуры с кислородом, азотом и серой [77]. Установлено, что содержание асфальтенов может достигать 22% массы нефти [65]. Степень ухудшения фильтрационно-емкостных свойств призабойной зоны пласта в результате отложения высокомолекулярных компонентов нефти в призабойной зоне пласта зависит от типа породы, состава нефти, изменений давления и температуры, дополнительно закачиваемых в скважину реагентов [47]. Ситуация может усугубиться в случае высоких темпов отбора скважинной продукции, что усиливает негативное воздействие миграции частиц горной породы

перемещением асфальтеновых частиц. С другой стороны, известно, что асфальтены, ввиду присутствия в их составе различных металлов (например, ванадия) способствуют улучшению качества добываемой нефти при ПЦО, что подтверждает их каталитическую активность, а также поверхностно-активные свойства. Несмотря на это, последующие производственные затраты на восстановление фильтрационных характеристик призабойной зоны пласта несопоставимо выше возможных эффектов от вышеупомянутых процессов [100]. Так, например, учеными [49, 108, 106, 166] экспериментально установлена высокая степень адсорбции более полярных и металлосодержащих асфальтенов на образцах горных пород, преимущественно на карбонатных (доломитах, известняках). Помимо адсорбционных свойств важно отметить склонность молекул асфальтенов к флокуляции. Доказано [100], что данный процесс является быстрым и непредсказуемым и может привести к образованию крупных асфальтеновых частиц размером более 100 нм (при начальных размерах мицелл 2-35 нм). Исследователи [127, 83] подтверждают значительное снижение фильтрационно-емкостных свойств образцов горных пород (от 72% до 98%) в результате отложения асфальтенов после проведения обработок скважин высокотемпературным паром. Асфальтены также склонны образовывать связи со смолами, что приводит к образованию более крупных органических отложений после ПЦО [55].

1.2 Комплексные подходы повышения эффективности пароциклических обработок скважин

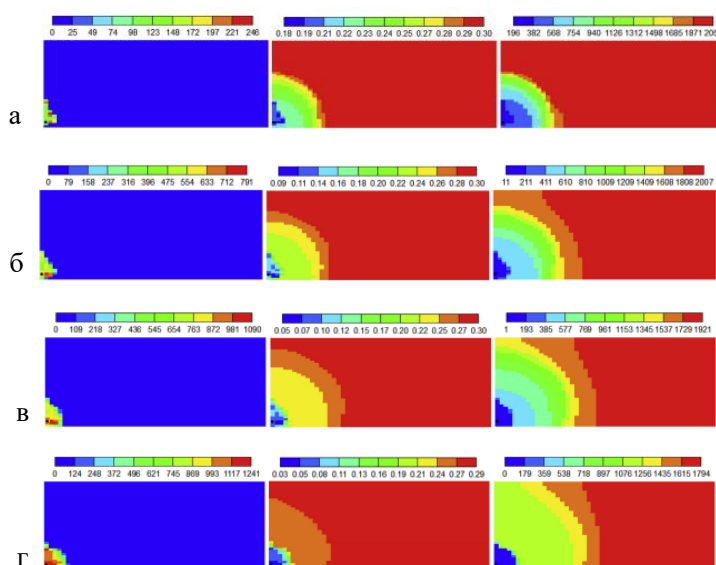
На сегодняшний день существуют различные способы комплексирования пароциклических скважинных обработок: дополнительная закачка воздуха, N_2 , CO_2 , дымовых газов, растворителей, различных химических композиций, способствующих преобразованию группового состава нефти непосредственно в продуктивном пласте. Каждый из существующих способов был оценен по следующим критериям: эффективность, доступность ресурса, стоимость ресурса, вероятность осложнений, описанных в п.п. 1.1 (таблица 1).

Таблица 1 – Приблизительная оценка существующих комплексных подходов повышения эффективности пароциклических скважинных обработок (зеленый цвет – положительная оценка, желтый цвет – средняя оценка, красный цвет – негативная оценка, желтый) [составлено автором]

Способ	Критерии оценки								
	Воздействие на реологические параметры нефти	Доступность	Стоимость	Вероятность осложнений					
				Миграция частиц	Неорганические отложения	Трансформация матрицы	Образование эмульсий	Изменение смачиваемости	Органические отложения
Закачка воздуха	Зеленый	Зеленый	Зеленый	Красный	Красный	Красный	Красный	Красный	Красный
Закачка азота	Зеленый	Зеленый	Желтый	Красный	Красный	Красный	Красный	Красный	Красный
Закачка углекислого газа	Желтый	Зеленый	Желтый	Красный	Красный	Красный	Красный	Красный	Красный
Закачка дымовых газов	Желтый	Зеленый	Красный	Красный	Красный	Красный	Красный	Красный	Желтый
Закачка растворителя	Зеленый	Зеленый	Зеленый	Красный	Красный	Красный	Красный	Красный	Красный
Закачка бактерий	Зеленый	Желтый	Красный	Красный	Красный	Красный	Красный	Красный	Желтый
Каталитическое внутрипластовое облагораживание	Зеленый	Зеленый	Желтый	Желтый	Желтый	Красный	Красный	Желтый	Зеленый

В процессе пароциклической обработки скважин с одновременной или последовательной закачкой воздуха в отличие от классической ПЦО период пропитки сопровождается не только прогревом добываемой нефти, но также реакциями низкотемпературного окисления (НТО), обеспечивающими дополнительное теплообразование. В результате этих реакций образуются CO_2 и дымовые газы, увеличивающие пластовое давление и способствующие довытеснению нефти [171]. Низкотемпературное окисление (НТО) это реакция взаимодействия кислорода и углеводородных компонентов нефти при температуре до 230°C , что обеспечивает безопасность добычи нефти в отличие от внутрипластового горения [172]. Особенностью ПЦО с воздухом является свободный доступ к воздуху (треть стоимости закачки CO_2 или N_2) [172]. Стоит также отметить, что тяжелые нефти в сравнении с легкими склонны к более быстрому окислению в силу относительно более низкой

энергии активации тяжелых углеводородных соединений [98, 192, 131]. На сегодняшний день отмечается успешный опыт полевых испытаний технологии ПЦО с воздухом [88, 118, 195]. При этом исследователями [74, 172] был определен оптимальный диапазон соотношения пар-воздух 300 – 500 м³/м³, при котором на рассматриваемом ими объекте испытаний был достигнут прирост по добыче нефти 8,5% в сравнении с классической ПЦО, вклад теплового эффекта 2,5%, коэффициент преобразования энергии увеличен на 37%. Однако, описанные окислительные процессы обладают не только вышеупомянутыми преимуществами, но и существенным недостатком. Сложные ароматические компоненты нефти могут превращаться в смолы, окисляться до асфальтенов, которые в свою очередь окисляются до коксоподобного осадка [43, 120, 122]. Учеными [193] было выполнено численное моделирование ПЦО с воздухом в программном продукте для геолого-гидродинамического моделирования CMG Stars (Computer Modeling Group Ltd., Canada). Очевидно (рисунок 4), что степень закоксованности околоскважинного пространства возрастает от цикла к циклу, что в свою очередь негативно отражается на флюидной пористости и проницаемости.



а – после одного цикла; б – после пяти циклов; в – после десяти циклов; г – после двадцати циклов

Рисунок 4 – Зависимость количества кокса в околоскважинном пространстве (кг/м³) (слева), флюидной пористости (посередине) и проницаемости (мД) (справа) в зависимости от времени реализации ПЦО с воздухом [193]

В рамках описанного исследования снижение коэффициента извлечения нефти в результате отложений кокса составляет порядка 6,5%, при этом заложенная реакционная модель не учитывает другие возможные высокомолекулярные отложения (асфальтены, смолы, карбены, карбоиды и др.), которые могут значительно увеличить данный процент.

Азот является относительно доступным газом, обладает следующими ключевыми особенностями в контексте его включения в процесс ПЦО: низкая теплопроводность, высокий коэффициент расширения [181]. Данные преимущества способствуют повышению теплоизоляционных свойств закачиваемого пара и, как следствие, сокращению теплотерь. В дополнение к этому N_2 позволяет повысить пластовое давление и увеличить размер паровой камеры. Однако этими же учеными [181] отмечаются следующие ограничения эффективного применения данного метода воздействия: остаточная нефтенасыщенность 0,6–0,625 д.ед., эффективная нефтенасыщенная толщина более 15 метров. Учитывая тот факт, что имеет место рост доли геологически неоднородных эксплуатационных объектов (в т.ч. высокорасчлененных), ПЦО с азотом не всегда будет эффективным решением. Стоит также отметить, что азот является инертным газом в части взаимодействия с компонентами тяжелой нефти и поэтому не будет способствовать снижению органических отложений, как собственно и не исключает другие описанные в п.п. 1.1 возможные осложнения.

Использование CO_2 в качестве дополнительного агента при реализации ПЦО обладает схожими преимуществами в сравнении с N_2 (увеличение радиуса дренирования, восполнение пластовой энергии, продление безводного периода добычи нефти) [75]. Однако углекислый газ может дополнительно выступать в качестве растворителя тяжелой нефти, увеличивая выход легких фракций, быть эффективным в условиях высокой неоднородности низкопроницаемых коллекторов в сочетании с развитой системой большеразмерных трещин, имеющих горизонтальную проекцию [199].

Стоит отметить, что совместное использование CO_2 и N_2 при проведении ПЦО может способствовать уменьшению парциального давления пара и, как следствие, более эффективно использовать зону скрытой теплоты, температура которой постоянна и равна температуре насыщенного пара (рисунок 5) [54, 26].

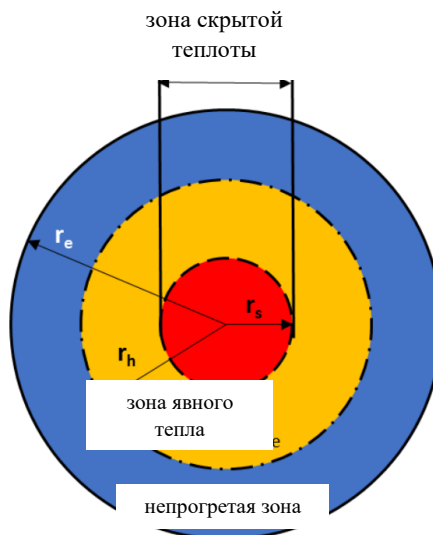


Рисунок 5 – Распределение температурных зон в околоскважинном пространстве в период закачки пара [178]

Важно учитывать, что технология ПЦО с CO_2 не находит широкого применения по причине высокого риска коррозии оборудования, даже в сравнении с H_2S [73]. Также учеными [96] отмечается возможность отложения асфальтенов в качестве серьезного технического ограничения применения технологии.

Закачка дымовых газов совместно с паром способствует эффективной скважинной добыче тяжелых нефтей за счет увеличения объема закачиваемого агента и снижения вязкости нефти за счет растворения в ней газов [174]. При этом дымовые газы в сравнении с CO_2 в меньшей степени способствуют отложению асфальтенов в околоскважинном пространстве [87]. Однако высокое содержание кислого газа вызывает серьезные коррозионные повреждения наземного и внутрискважинного оборудования, что требует дооснащения наземной инфраструктуры специальной системой очистки (десульфация, удаление пыли, сушка и др.). Описанный процесс сопряжен со значительными энергозатратами и инвестициями [164, 197].

Применение растворителей при проведении ПЦО может быть реализовано по следующим схемам: поочередная закачка пара и растворителя в скважину, дозирование в пар отдельных легких углеводородных фракций или их смеси (бутан, пентан, гексан и др.), либо закачка паров растворителей [22, 143]. Данный подход позволяет повышать качество добываемой нефти непосредственно в пласте [180]. Однако, закачка растворителя вместе с паром или между предварительным прогревом и основной массой пара, способствующая выходу легких фракций нефти, при этом стимулирует процесс отложения асфальтенов в призабойной зоне пласта, что в значительной мере снижает ее фильтрационно-емкостные свойства [101, 162, 185]. В одном из предыдущих исследований [53] представлено распределение высокомолекулярных углеводородных компонентов в призабойной зоне пласта после ее циклической обработки паром и растворителем, полученное с использованием численной модели в программном продукте для геолого-гидродинамического моделирования. Объектом исследования выступал карбонатный коллектор со сверхвязкой нефтью. Параметры численной модели задавались на основании выполненных лабораторных тестов: абсолютная проницаемость, пористость, относительные фазовые проницаемости (ОФП) при различных температурах, реологические параметры нефти при различных температурах, условия пароциклической обработки с растворителем. Описание реакционной взаимосвязи компонентов (химических веществ), вовлеченных в процесс ПЦО с растворителем было выполнено на основе исследований [183, 170, 84] (рисунок 6):

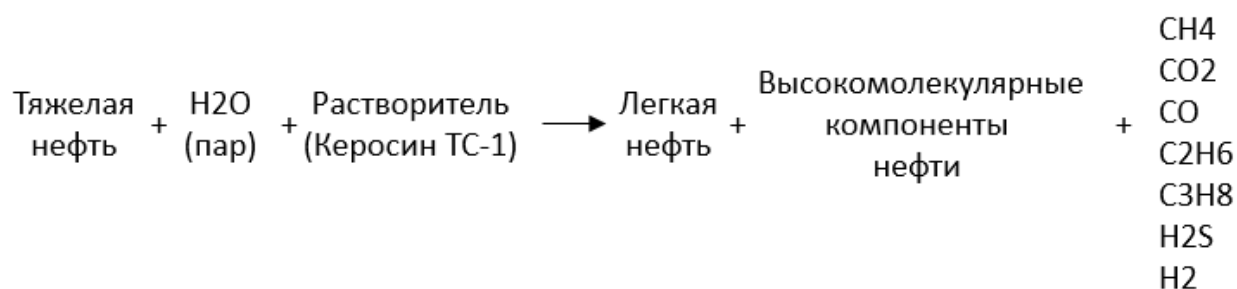


Рисунок 6 – Принципиальная схема реакции для построения численной модели [53]

Моделируемый цикл пароциклического воздействия с растворителем представлен на рисунке 7.

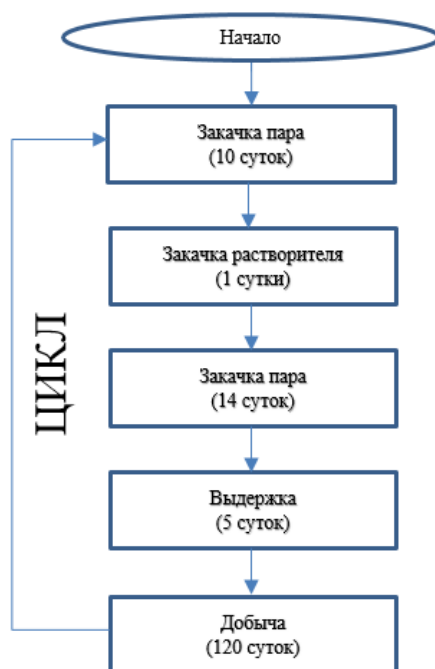
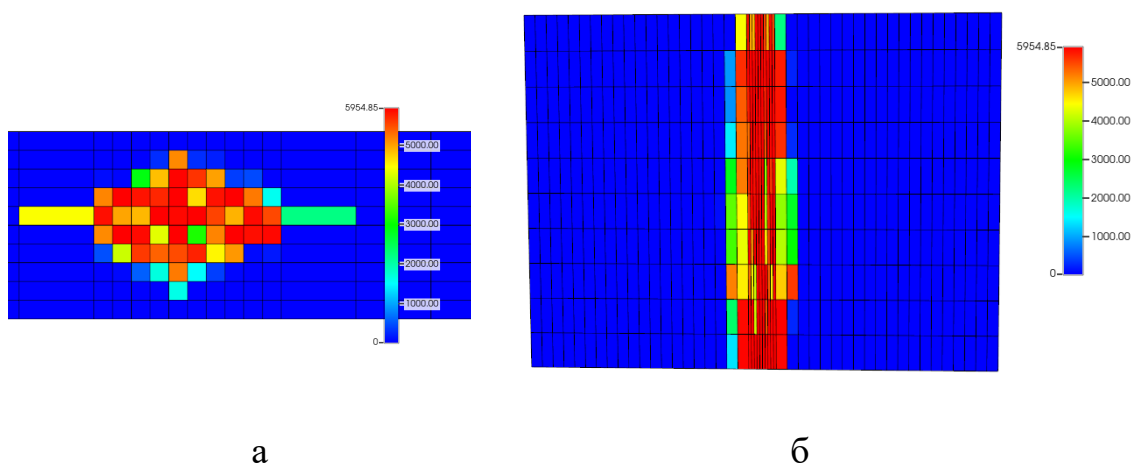


Рисунок 7 – Цикл пароциклического воздействия с растворителем на призабойную зону пласта [53]

На рисунке 8 представлены результаты численного моделирования трех циклов пароциклического воздействия с растворителем.



а

б

а – вид сверху; б – вид скважины в разрезе

Рисунок 8 – Характер распределения высокомолекулярных компонентов нефти после пароциклического воздействия с растворителем (моль/м³) [53]

Максимальные значения концентрации высокомолекулярных компонентов нефти определяются практически во всем околоскважинном пространстве, что будет снижать фильтрационно-емкостные характеристики призабойной зоны пласта.

Все более актуальными становятся микробиологические методы увеличения нефтеотдачи или интенсификации притока. В частности, в работе [190] была проведена серия фильтрационных экспериментов на керновых образцах карбонатного коллектора одного из месторождений ОАЭ. В тестах использовали два штамма бактерий из семейства бацилл, устойчивых к воде с соленостью 5%, к температурам от 80 °С, при которых бактерии склонны к активному росту. В результате последовательная закачка пара и бактерий в образцы породы способствовала улучшению проницаемости в диапазоне 25–230% в зависимости от начальной проницаемости образцов и скорости закачки агентов. Такие значения обусловлены тем [189], что бактерии, как правило, используют тяжёлые углеводородные компоненты в качестве питательных веществ и производят различные химические вещества, такие как поверхностно-активные вещества и слабые кислоты.

Внутрипластовое каталитическое облагораживание нефти подразумевает под собой изменение физических и химических свойств нефти в пласте, перераспределение группового состава нефти в сторону увеличения ее насыщенных и ароматических компонентов с помощью воздействия паром и каталитическими системами [165]. Для запуска данных процессов необходимы источник водорода (газообразный или донор водорода – тетралин, декалин, нафталин и др. [148, 135]) и катализатор. Катализатором обычно выступают переходные металлы, подаваемые в скважину в виде различных прекурсоров (соли переходных металлов, металлоорганические соединения и др.). Использование металлических наночастиц [29, 150] считается многообещающим подходом, поскольку является эффективным решением относительно других способов подачи катализатора непосредственно в полевых условиях. Одной из актуальных задач является разработка каталитических систем низкой стоимости

за счет оптимального процесса синтеза, высокой активности и селективности, а также задача повышения эффективности каталитического внутрипластового облагораживания за счет применения дополнительных химических композиций поверхностно-активных веществ (ПАВ) и др. [200]. Применение технологии каталитического внутрипластового облагораживания высоковязких и сверхвязких нефтей позволяет эффективно воздействовать на вязкостные характеристики добываемого флюида, снижая вероятность осаждения высокомолекулярных компонентов нефти, а также прочих повреждений призабойной зоны пласта ввиду возможности применяться в условиях меньших температур пара. Указанные преимущества отражены в таблице 1 и подтверждают выбор данного метода в качестве основного для рассматриваемого объекта исследования. Более подробно технология внутрипластового каталитического облагораживания тяжелых нефтей описана в п.п. 1.3–1.5.

1.3 Внутрипластовое облагораживание высоковязких и сверхвязких нефтей

В основе внутрипластового облагораживания нефти лежит реакция аквагермолиза – реакция преобразования высокомолекулярных нефтяных компонентов в присутствии воды при температуре 200–320 °С [179, 85, 63] в результате разрушения связей углерода с различными гетероатомами (серой, кислородом, азотом) (1):



При этом наиболее склонна к разрыву связь углерода с серой в связи с ее относительно низкой энергией (260 кДж/моль) из-за большей электроотрицательности серы [36]. Связь С—S гетероатомного соединения подвергается гидролизу. Этот процесс приводит к получению промежуточного соединения спирта R—OH и тиола R—SH. Затем в результате перегруппировки молекул спирта образуется альдегидное соединение с последующим термическим разложением альдегида с образованием R—H и CO. Образовавшийся CO участвует в реакции сдвига фаз вода – газ, образуя водород H₂ и CO₂. В итоге полученный H₂ гидрогенизирует тиоловые соединения и производит RH и H₂S [85]. В

результате происходит преобразование группового состава нефти: увеличение содержания насыщенных и ароматических углеводородов и уменьшение смол и асфальтенов [163]. Стоит отметить, что происходит не только перераспределение группового состава нефти, но и изменение формы молекул асфальтенов – что может как увеличивать, так и снижать вязкость [86].

Температура реакции является одним из главных факторов и параметров, влияющих на эффективность облагораживания высоковязких и сверхвязких нефтей. Следует отметить, что в зависимости от фазового состояния воды (рисунок 9) и условий процесса химические реакции можно разделить на аквавтормолиз в субкритической воде и интенсивный термический крекинг высокомолекулярных компонентов – таких как смолы и асфальтены – в околокритической и сверхкритической воде [33, 71, 153].

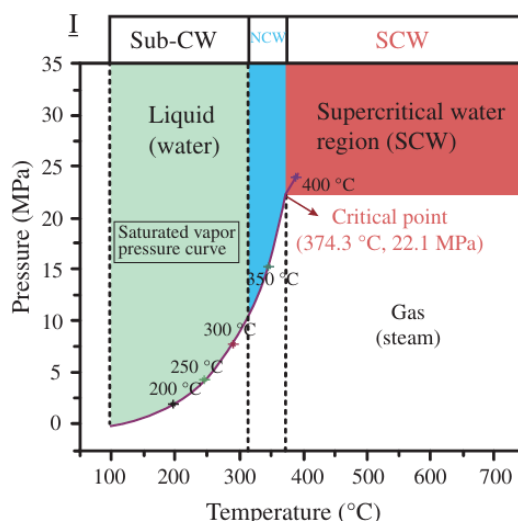


Рисунок 9 – Фазовая диаграмма воды [165, 42, 56]

Разрушение связей C–S приводит к расщеплению отдельных фрагментов из молекул смол и асфальтенов и образованию метана, сероводорода, водорода, диоксида углерода и низкомолекулярных углеводородов, которые тяжелее метана [48]. Разрушение связей углерод-гетероатом, а также изменение группового и фракционного состава приводят к изменению структуры молекул асфальтенов и их агрегатов, что, в свою очередь, вызывает изменение реологических характеристик исходного сырья. Еще раз обращаясь к фазовой диаграмме на рисунке 9, а также учитывая постоянные фазовые переходы воды в процессе

ПЦО, стоит отметить, что газовая и жидкая фаза постоянно сменяют друг друга, при этом газовая фаза более эффективно прорывается по поровым каналам, а жидкая участвует в преобразовании группового состава нефти. Необходимо принимать во внимание зависимость вязкости нефти от температуры и времени протекания реакций аквагермолиза. На рисунке 10 продемонстрирована зависимость вязкости нефти Атабаски при разной температуре и разной продолжительности паротеплового воздействия [86].

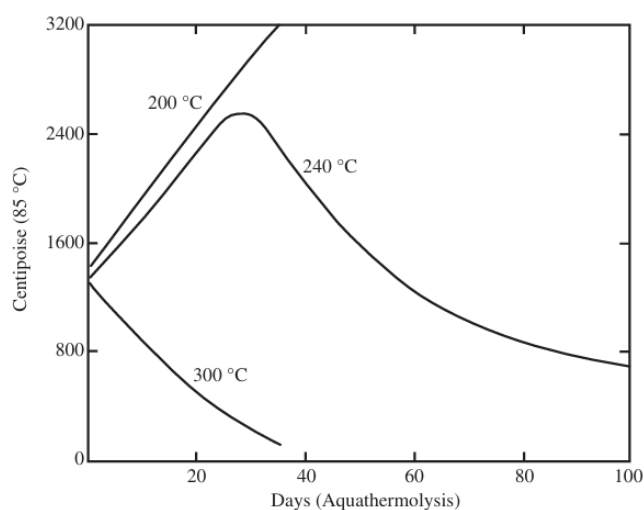


Рисунок 10 – Зависимость вязкости битуминозной нефти Атабаски от температуры и продолжительности гидротермального воздействия [86]

При воздействии паром с температурой 200 °C наблюдается устойчивое увеличение вязкости. При температуре 300 °C в тридцатидневный срок вязкость нефти достигает минимальных значений в рамках проведенного исследования. Изменение вязкости при паротепловом воздействии при температуре 240 °C характерно для реальных полевых условий – сначала набор вязкости, и, далее, плавное снижение. Учеными [160] сделано предположение, что такое поведение реологии является отражением взаимовлияния реакций полимеризации и молекулярного расщепления. Кислая среда, возникающая в результате быстрого выделения CO_2 в начале взаимодействия пара и нефти, является благоприятной для реакций полимеризации углеводородных соединений, которые доминируют при более низких температурах, предположительно, из-за высоких значений энергии активации химических реакций, протекающих в последующих этапах

паротеплового воздействия [86, 160]. При этом при более высоких температурах доминирующими становятся реакции молекулярного расщепления, в результате вязкостная кривая смещается вниз. Молекулярная масса нефти может и не претерпевать значительных изменений, поскольку структурные преобразования молекул могут происходить в небольшой части нефти (например, в органических соединениях серы), что в свою очередь значительно влияет на вязкостную характеристику. Как отмечалось ранее в п.п. 1.1, щелочная среда стимулирует неорганические отложения при проведении ПЦО, а кислая – органические, что наталкивает на предположение о необходимости поддержания нейтральной среды в процессе проведения работ. Зависимость вязкости нефти от температуры закачиваемого пара и продолжительности воздействия важно учитывать при планировании разработки месторождений высоковязких и сверхвязких нефтей. На рисунке 11 представлена условная схема паротеплового вытеснения нефти [165, 86].

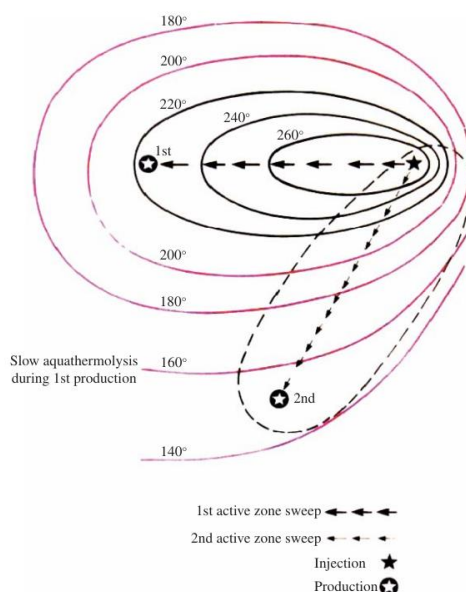


Рисунок 11 – Условная схема температурного профиля пласта при реализации технологии вытеснения нефти паром [165, 86]

В температурных зонах свыше 200 °С будет наблюдаться снижение вязкости нефти, при этом начиная от 200 °С и ниже возможны более интенсивные процессы полимеризации.

Таким образом, внутрипластовое облагораживание нефти, как ключевой процесс при реализации технологии ПЦО, представлен сложными механизмами, понимание которых позволяет выполнить подбор решений для повышения их эффективности – в части снижения количества смол и асфальтенов, увеличения насыщенных и ароматических компонентов нефти, эффективности протекания реакций акватермолиза при минимальных температурах в диапазоне 200 – 320 °С, интенсивного снижения вязкости нефти за меньший временной промежуток и увеличения времени, в течение которого вязкость нефти не будет повышаться. Применение различных каталитических систем, а также доноров водорода (ввиду недостатка водорода в результате реакций конверсии водяного газа [160, 60, 151]) может способствовать повышению степени гидрирования и преобразования тяжелых нефтей непосредственно в пласте.

1.4 Роль катализаторов во внутрипластовом облагораживании высоковязких и сверхвязких нефтей

Эффективность внутрипластового облагораживания нефти может быть повышена за счет присутствия в реакции акватермолиза катализаторов на основе переходных металлов [38]. Включение катализаторов в реакционную смесь может предотвратить образование карбенов (продуктов полимеризации асфальтенов [139, 44]), карбоидов и кокса [97]. Функционирование катализатора начинается после его перехода в активную форму: разложение прекурсоров катализаторов с образованием активной формы (сульфиды и оксиды переходных металлов) [9]. Разрыв связей углерод – гетероатом (S, N, O) связан с координационным эффектом атомов переходных металлов внутри катализатора [41, 45, 78]. В результате радикалы поглощаются свободными атомами водорода, образующимися на активных участках катализатора [80, 104, 119]. Таким образом, реакции гидродеметаллизации, гидродесульфурзации, гидродеоксигенации и гидроденитрогенизации играют важную роль в улучшении свойств и качества тяжелых нефтей за счет снижения содержания примесей [129, 194]. Перечисленные процессы способствуют расщеплению молекул смол и асфальтенов через свободнорадикальный механизм, в результате снижается

молекулярная масса нефти. Однако этот термический процесс приводит к образованию олефинов и прекурсоров кокса, которые являются нежелательными продуктами при обработке тяжелой нефти. Каталитические системы способны предотвращать образование этих прекурсоров, насыщая радикалы активным водородом [28]. Катализатор, предположительно, через комплексообразование с серным центром, активирует эту зону для воздействия водой, способствует переносу молекул воды. На сегодняшний день прекурсоры катализаторов акватермолиза могут быть классифицированы следующим образом (таблица 2). При этом в лабораторных исследованиях используют также наночастицы различных соединений переходных металлов, в том числе на носителях (например, бентонитовых), однако прекурсоры, представленные в таблице 2 могут быть эффективно закачаны в скважину с использованием существующего технологического оборудования.

Таблица 2 – Классификация прекурсоров катализаторов акватермолиза [составлено автором]

Прекурсоры	Водорастворимые	Нефтерастворимые	Ионные жидкости
Характеристика	Водорастворимые соли переходных металлов (сульфаты, хлориды, нитраты, ацетаты и др.)	Соли органических кислот (олеаты, арилсульфонаты, ацетилацетонаты, нафтенаты, формиаты, таллаты и др.)	Органические соли с температурой плавления <100 °С (ионные жидкие комплексы на основе имидазолия, сульфонов и др.)
Примеры	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2\text{Fe}$	[BMIM][AlCl ₄]
Преимущества	Технически и экономически доступны, экологически чистые	Взаимодействие с нефтью в максимальном объеме	Облагораживание нефти при более низких температурах (~90 °С)
Недостатки	Взаимодействие с нефтью в меньшем объеме	Затраты на синтез, сложности в отделении от нефти	Затраты на синтез

Исходя из предположения, что водорастворимые соли переходных металлов могут ускорить крекинг серосодержащих компонентов тяжелой сырой нефти в алканы, диоксид углерода, водород и сероводород, водорастворимые прекурсоры катализаторов были первыми использованы для преобразования группового состава нефти в присутствии высокотемпературного пара, поскольку горячая вода является универсальным растворителем, дешевым и безопасным агентом. Данные прекурсоры состоят из переходных металлов (как правило, Al, Ca, Cu, Co, Fe, Mo, Mn, Ni, V, W, Zr, Zn) и кислотных остатков. В результате взаимодействия с паром прекурсоры диссоциируют на положительно и отрицательно заряженные ионы – катионы и анионы. При этом отмечается [46], что активность каталитического крекинга обеспечивается кислотной функцией, а активность гидрирования обеспечивается металлами. Кислотная функция катализатора может быть обеспечена минеральными (неорганическими) кислотами, такими как соляная, серная, хромовая, азотно-фосфорная и другими. Однако эти кислоты очень едкие, поэтому их используют в меньших пропорциях по отношению к содержанию металла, который выполняет функцию гидрирования. Поэтому катализатор, используемый для процесса облагораживания тяжелой сырой нефти, сильно отличается от катализатора, используемого в обычной гидроочистке во время процесса переработки. Ученые [64] еще в 1990 году проводили лабораторные исследования водорастворимых солей переходных металлов FeSO_4 , RuCl_3 , NiSO_4 и VO_2 . Металлические соли могут обмениваться катионами с горной породой, создавая активные центры и способствуя реакциям внутрипластового облагораживания. Эффективность выбранного катализатора зависит от адекватного контакта с компонентами тяжелой нефти, при этом нефтерастворимые прекурсоры показывают лучшие результаты, чем водорастворимые, поскольку первые демонстрируют более эффективное взаимодействие с тяжелыми фракциями, такими как асфальтены, чем вторые. Хотя водорастворимые катализаторы не достигают такого высокого снижения вязкости, как маслорастворимые или диспергированные катализаторы, они экономичны и технически пригодны для применения в пласте, поскольку их

синтез и закачка в скважины обходятся дешевле, чем другие. Отмечается также, что в сравнении с другими прекурсорами водорастворимые прекурсоры не оказывают положительного влияния на коксообразование. Кроме того, водорастворимые катализаторы считаются экологически чистыми и менее подвержены снижению эффективности из-за отложения углеродистых соединений, поэтому они могут быть перспективными.

Нефтерастворимые прекурсоры катализаторов акватермолиза представляют собой металлоорганические комплексы, соли органических кислот (олеиновая, сульфоновая нафтеновая и др.), представленные соединением переходных металлов и углеводородных лигандов. Такие прекурсоры могут эффективно подаваться в скважину в различных растворителях или донорах водорода, которые будут описаны в п.п. 1.5. Успешный лабораторный опыт ученых [165] по разработке нефтерастворимых катализаторов акватермолиза был успешно масштабирован в рамках опытно-промышленных работ на Ашальчинском месторождении Татарстана. Однако нефтерастворимые прекурсоры дороги в получении, требуют дополнительной технологической оснастки и материалов для их синтеза. Применение нефтерастворимых прекурсоров требует использования растворителей в качестве носителя при закачке в скважину (дизельное топливо, толуол, тетралин, декалин и др.). Растворимость данных прекурсоров в органических растворителях также сложна, так как не все лиганды обеспечивают достаточную растворимость. Это требует более детальной проработки дизайна закачки конечной химической композиции для внутрипластового облагораживания тяжелой нефти. Кроме того, синтез нефтерастворимых прекурсоров сопряжен с экологическими трудностями ввиду использования вспомогательных химических реагентов, работа с которыми требует особых условий. Также возникает необходимость в очистке и утилизации используемой для синтеза воды. Управление побочными продуктами, образуемыми в ходе синтеза, также может создавать сложности с точки зрения воздействия на окружающую среду. Эти процедуры, несомненно, значительно увеличивают стоимость нефтерастворимых прекурсоров [25].

Ионные жидкости представляют собой расплавы органических солей, состоящих исключительно из ионов, характеризуются низким давлением насыщенных паров, термической стабильностью и экологичностью. Как правило, для исследования процессов внутрипластового облагораживания тяжелой нефти использовались ионные жидкости на основе имидазолия, сульфонатов, фосфорной кислоты [207, 79, 184]. Одной из исключительных особенностей применения ионных жидкостей в качестве прекурсоров катализаторов реакций аквагермолиза является их способность обеспечивать снижение вязкости нефти в диапазоне 60-95% при относительно низких температурах 65-80 °С [35]. Тем не менее, ионные жидкости, аналогично нефтерастворимым прекурсорам, сопряжены со значительными затратами на приобретение сырьевых компонентов для их синтеза, а также на сам процесс синтеза. Этими же авторами [35] отмечается еще одно существенное ограничение эффективности применения ионных жидкостей: содержание воды в нефти не более 10%. Учитывая тенденцию усложнения геолого-физических характеристик месторождений (прорывы воды по напластованию пород и др.) это может сократить полезный срок применения ионных жидкостей.

На сегодняшний день было проведено много экспериментов с использованием твердых минеральных катализаторов, наночастиц переходных металлов [30]. Однако определение способа удержания наночастиц в закачиваемой жидкости во взвешенном состоянии, способ подачи твердых наночастиц в скважину остается технологическим вызовом. В качестве базовых носителей обычно рассматривают воду, этиленгликоль или дизель. Учеными в работе [39] была проведена серия фильтрационных экспериментов для подтверждения возможности повысить эффективность паротеплового вытеснения за счет гидрофильных наножидкостей. Данный инновационный подход подразумевал под собой в качестве первого этапа закачку гидрофильной наножидкости и далее перегретого пара. Цель предлагаемого решения – преобразование группового состава нефти, снижение тепловых потерь и расхода пара. В результате закачка гидрофильной наножидкости ZrO_2 позволила снизить

расход пара на 50% за счет адсорбции наночастиц с низкой теплопроводностью на поверхности породы. Стоит отметить, что минералы, слагающие коллектор, также способны выступать в качестве катализаторов реакций внутрипластового облагораживания. Так, например, учеными [14] было выполнено физическое моделирование реакций акватермолиза в реакторах высокого давления и температуры в присутствии отобранных при бурении образцов горной породы Лыаельской площади Ярегского месторождения. По результатам тестов отмечено исключение из компонентного состава горной породы пирита, доломита, кальцита и каолинита, которые участвовали в термобарических процессах в роли естественных катализаторов. В работе [155] отмечается, что монтмориллонит стимулирует коксообразование в реакциях акватермолиза, а кальцит может способствовать уменьшению количества асфальтенов и смол. Дополнительная закачка в скважину химических каталитических композиций может обеспечивать синергетический эффект минералов коллектора и закачиваемых прекурсоров. Установлено, что ингибирование коксообразования в результате введения в реакцию прекурсоров катализаторов повышает гидрофильность породы, а минералы породы (кварц, каолинит, монтмориллонит, иллит и др.) в ряде случаев могут электризовать ионы металлов (Ni, V, Fe, Mo), что ускоряет процесс разрыва связей C-S [157]. Важно также рассматривать особенности взаимодействия образующихся непосредственно в пласте катализаторов с породой с точки зрения характера адсорбции и последующего влияния на фильтрационно-емкостные характеристики призабойной зоны пласта. В работах [187, 186] проводились фильтрационные эксперименты, имитирующие паротепловое воздействие с катализатором на пласт, на образцах песчаника. В результате отмечалась беспрепятственная прокачка нанодисперсной каталитической системы с небольшим процентом удержания частиц в породе. Этими же авторами был сделан вывод, что на характер распространения наночастиц катализатора не оказывали влияние ни более низкая абсолютная проницаемость породы, ни более высокие рабочие температуры пара, ни более высокая концентрация наночастиц. Таким образом, ученым удалось сформировать предиктивную модель для

описания профиля воды и осаждения наночастиц. Исследователи [167, 203] также изучали влияние пористости и размера частиц на общую динамику адсорбции. Результаты показали, что увеличение пористости, уменьшение размера частиц, и увеличение скорости закачки носителя катализатора стимулируют адсорбцию частиц катализатора в породе. В работе [70] экспериментально подтверждается факт адсорбции наночастиц катализатора при фильтрации через карбонатную модель породы без установления характера распределения частиц. При этом были проведены успешные опытно-промышленные испытания водорастворимого прекурсора катализатора тетрамолибдата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4)$ для внутрипластового облагораживания сверхвязкой нефти месторождения Шенли (Китай) [168]. Сначала производилась закачка 1 т прекурсора катализатора, затем со скоростью 10 т/ч было закачено 2500 т пара. Период пропитки составил 7 дней, добыча осуществлялась в течение 4-х месяцев. Среднее снижение вязкости нефти составило 85,7%, что подтверждается изменением группового состава нефти: снижение количества асфальтенов на 12%, увеличение количества насыщенных соединений на 3%. Стоит также отметить, что вынос катализатора вместе с нефтью был зафиксирован только на третьем месяце добыче, что говорит о его эффективной адсорбции на породе коллектора.

Вышеупомянутые особенности должны регулироваться при разработке прекурсора катализатора, закачиваемого в скважину (выбор в соответствии с классификацией, подбор кислотных остатков или углеводородных лигандов и др.). При этом первый этап заключается в установлении переходного металла или их сочетаний, наиболее эффективных для преобразования группового состава и снижения вязкости данной конкретной нефти. В этой связи в настоящем диссертационном исследовании была сформирована экспериментальная матрица из более пятидесяти экспериментальных исследований (Приложение А), в которой отражены наиболее актуальные и успешные случаи применения каталитических систем для внутрипластового облагораживания высоковязких и сверхвязких нефтей.

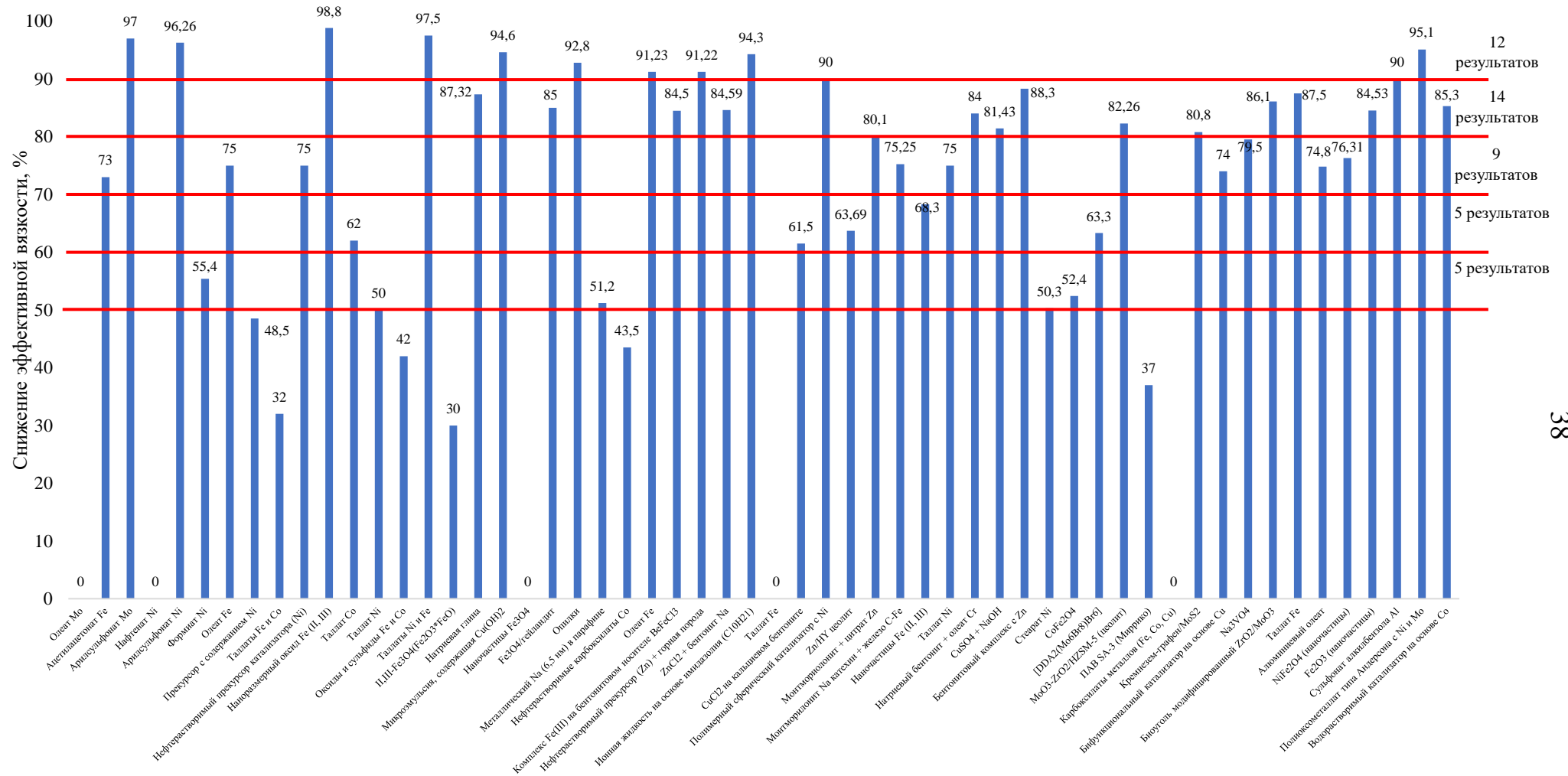


Рисунок 12 – Изменение вязкости тяжелых нефтей в процессе каталитического акватермолиза в присутствии различных металлов [составлено автором]

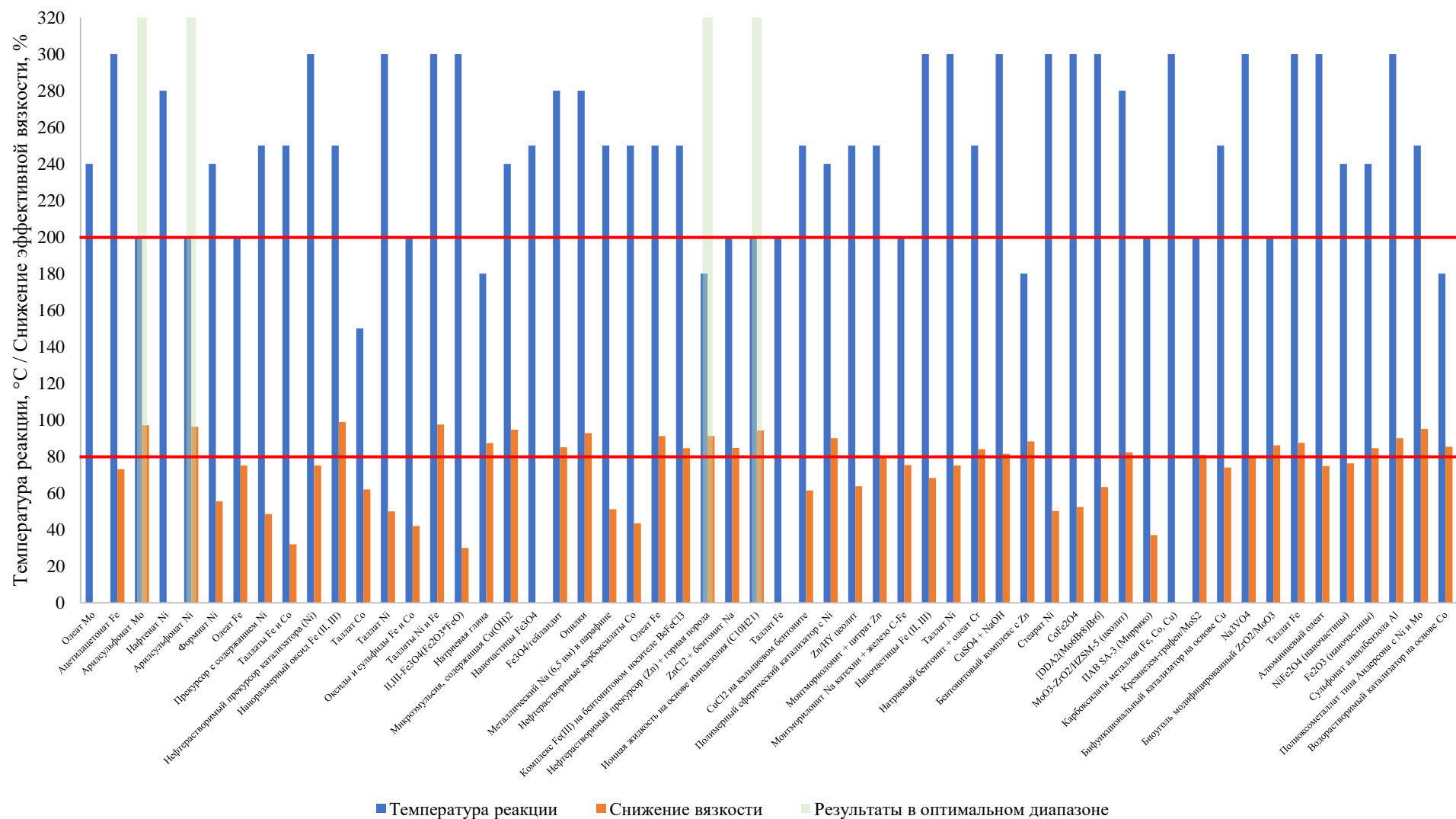


Рисунок 13 – Изменение вязкости тяжелых нефтей в процессе каталитического акватермолиза в присутствии различных металлов с привязкой к температуре реакции [составлено автором]

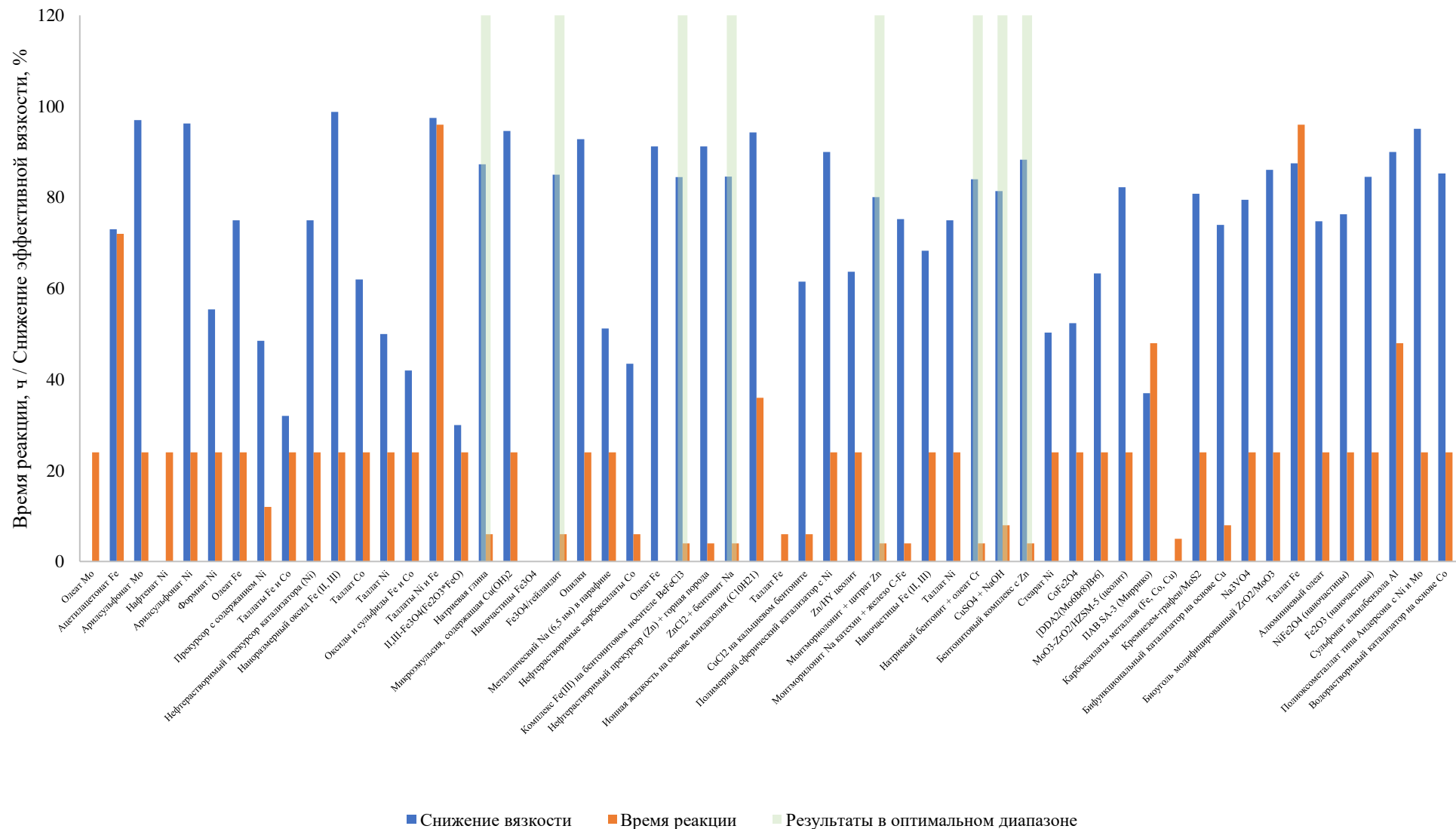


Рисунок 14 – Изменение вязкости тяжелых нефтей в процессе каталитического акватермолиза в присутствии различных металлов с привязкой ко времени реакции [составлено автором]

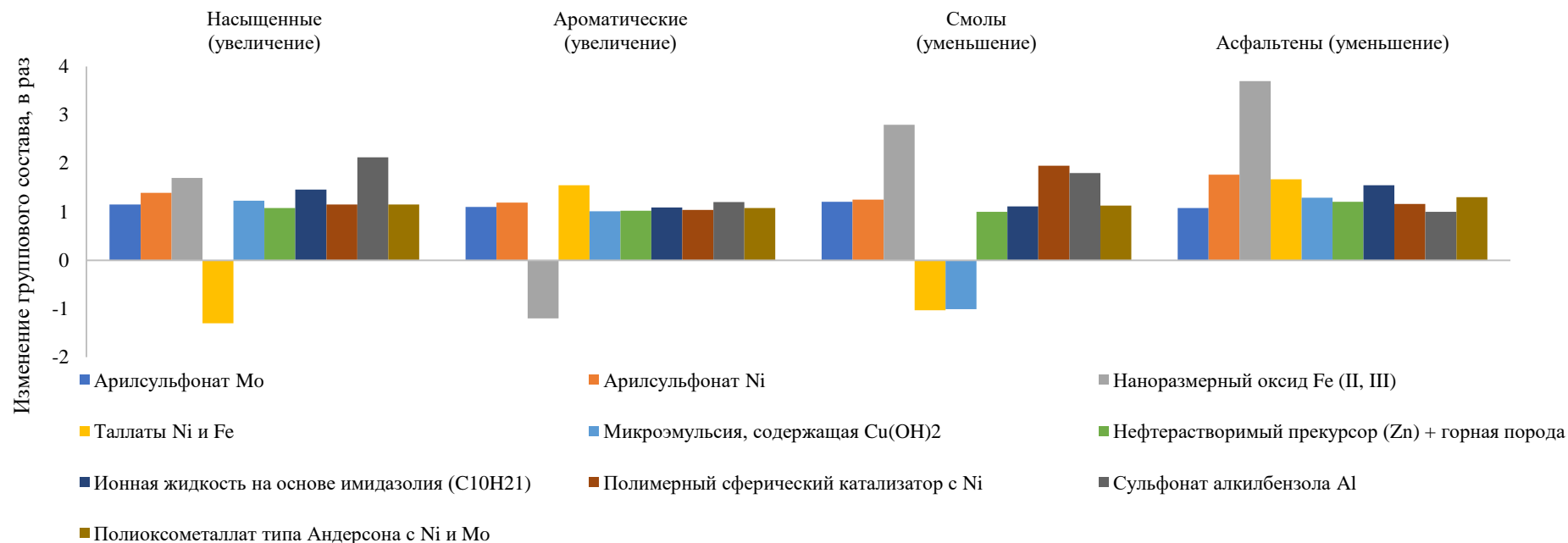


Рисунок 15 – Изменение группового состава нефти для диапазона снижения вязкости нефти $\geq 90\%$ [составлено автором]

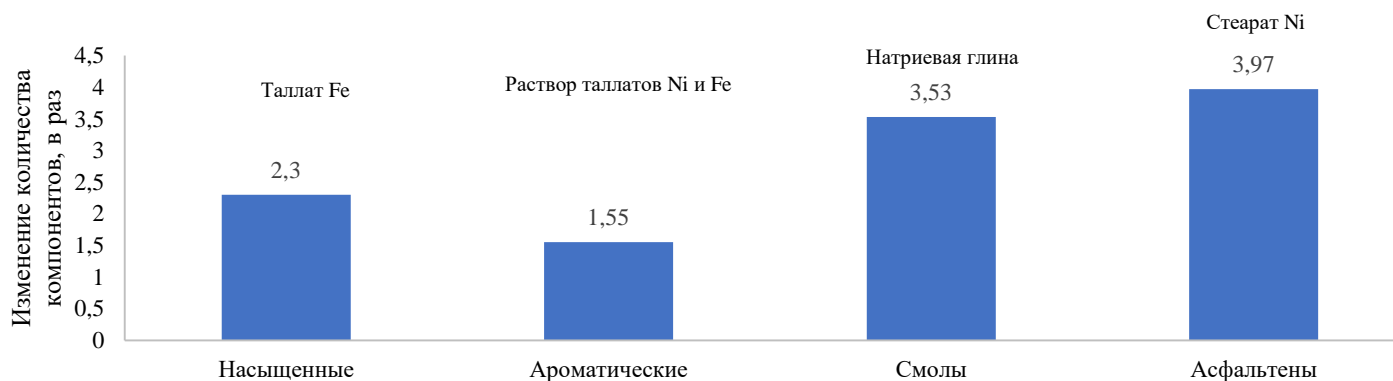


Рисунок 16 – Максимальные значения изменений группового состава нефти в рамках рассматриваемой экспериментальной матрицы [составлено автором]

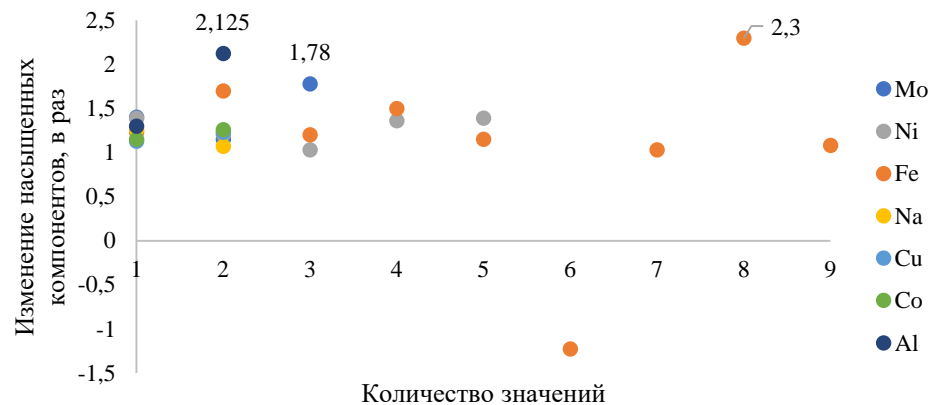


Рисунок 17 – Влияние различных переходных металлов на увеличение насыщенных компонентов [составлено автором]

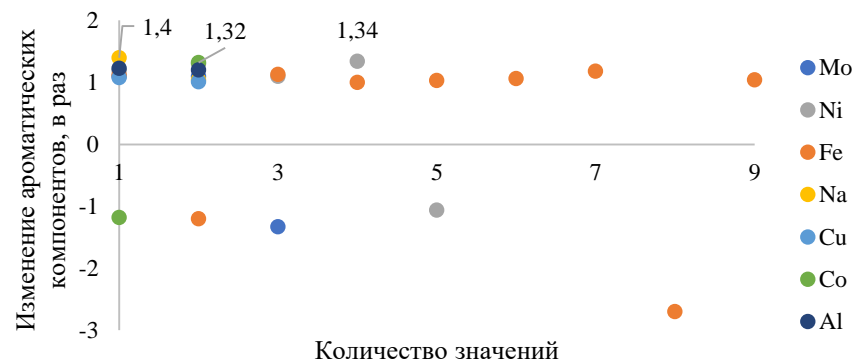


Рисунок 18 – Влияние различных переходных металлов на увеличение ароматических компонентов [составлено автором]

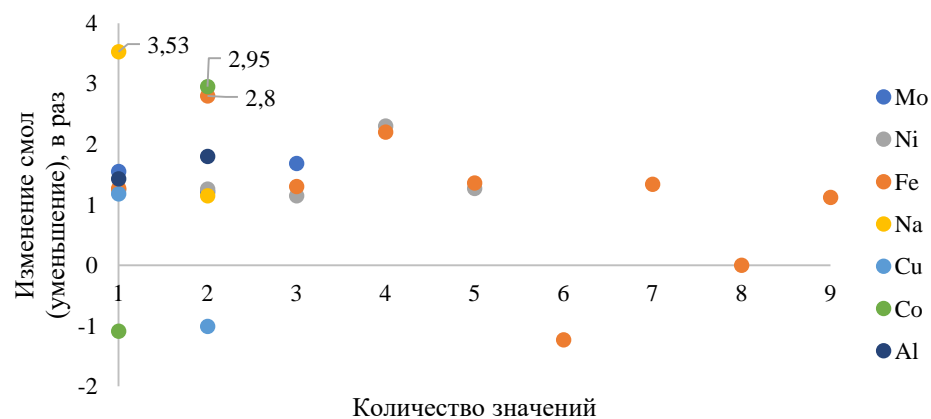


Рисунок 19 – Влияние различных переходных металлов на уменьшение смол [составлено автором]



Рисунок 20 – Влияние различных переходных металлов на уменьшение асфальтенов [составлено автором]

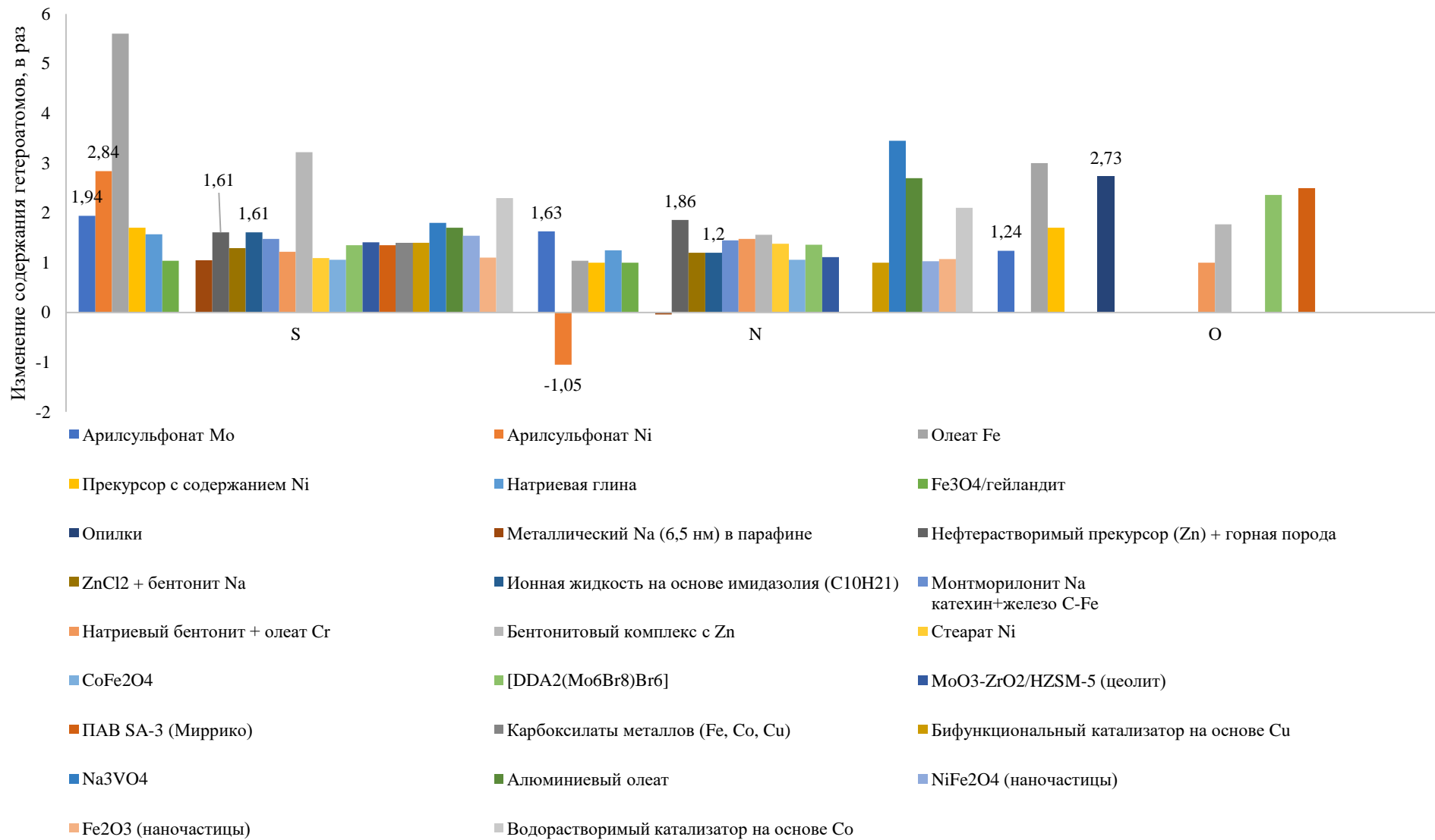


Рисунок 21 – Изменение содержания гетероатомов (S, N, O) в нефти после акватермолиза в присутствии различных прекурсоров [составлено автором]

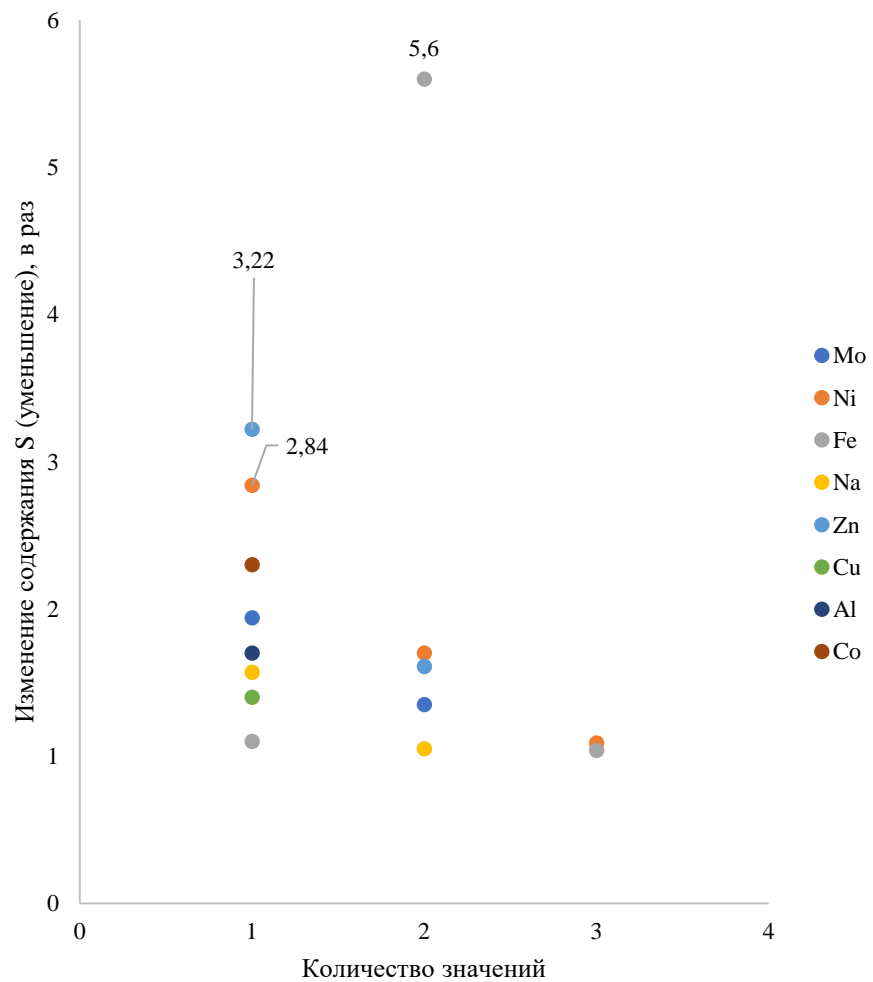


Рисунок 22 – Влияние различных металлов на уменьшение содержания S [составлено автором]

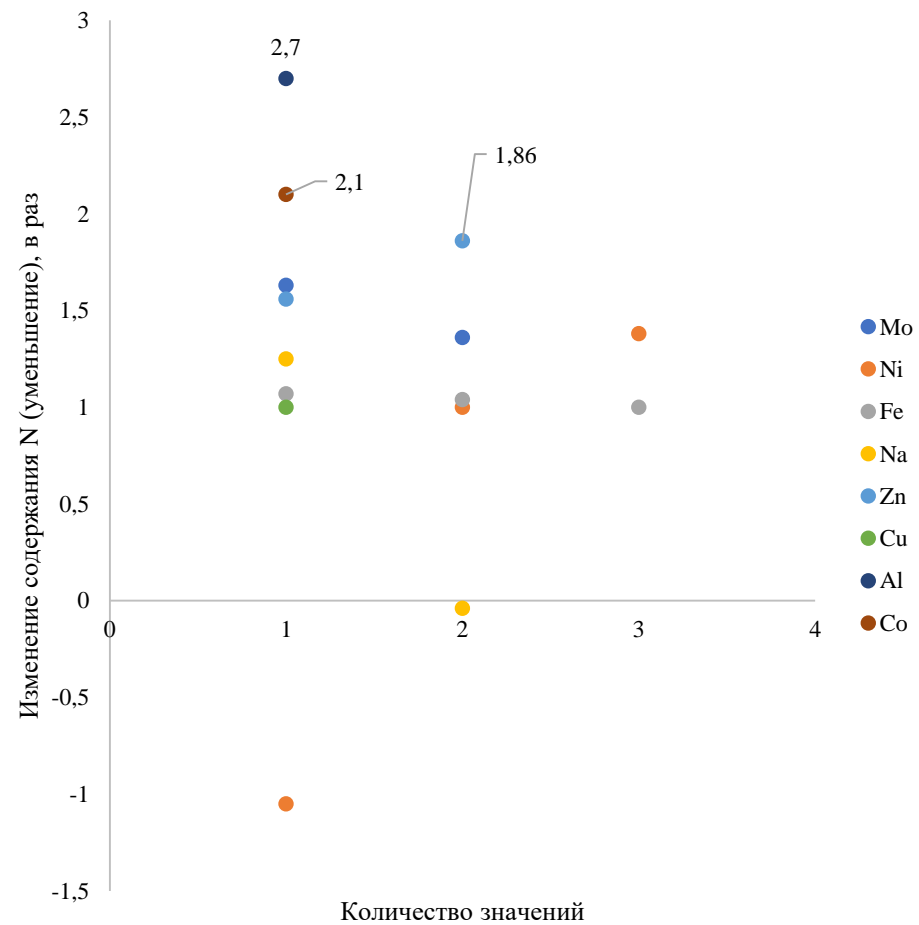


Рисунок 23 – Влияние различных металлов на уменьшение содержания N [составлено автором]

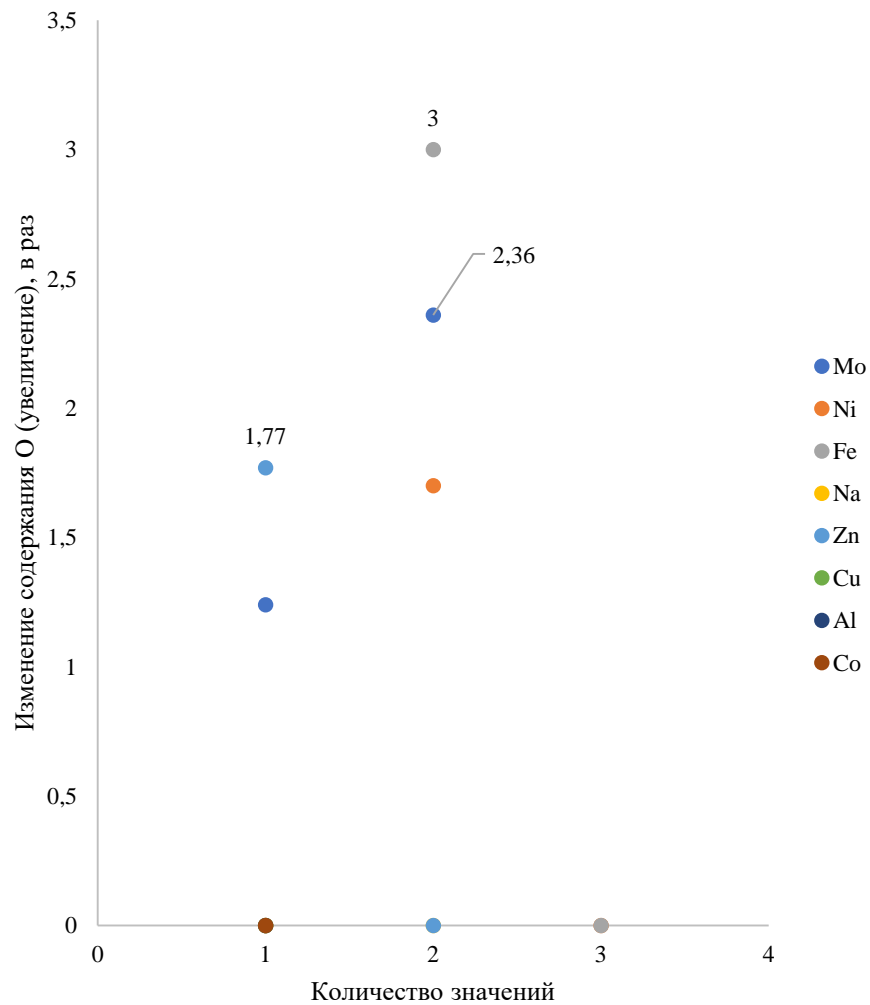


Рисунок 24 – Влияние различных металлов на увеличение содержания О [составлено автором]

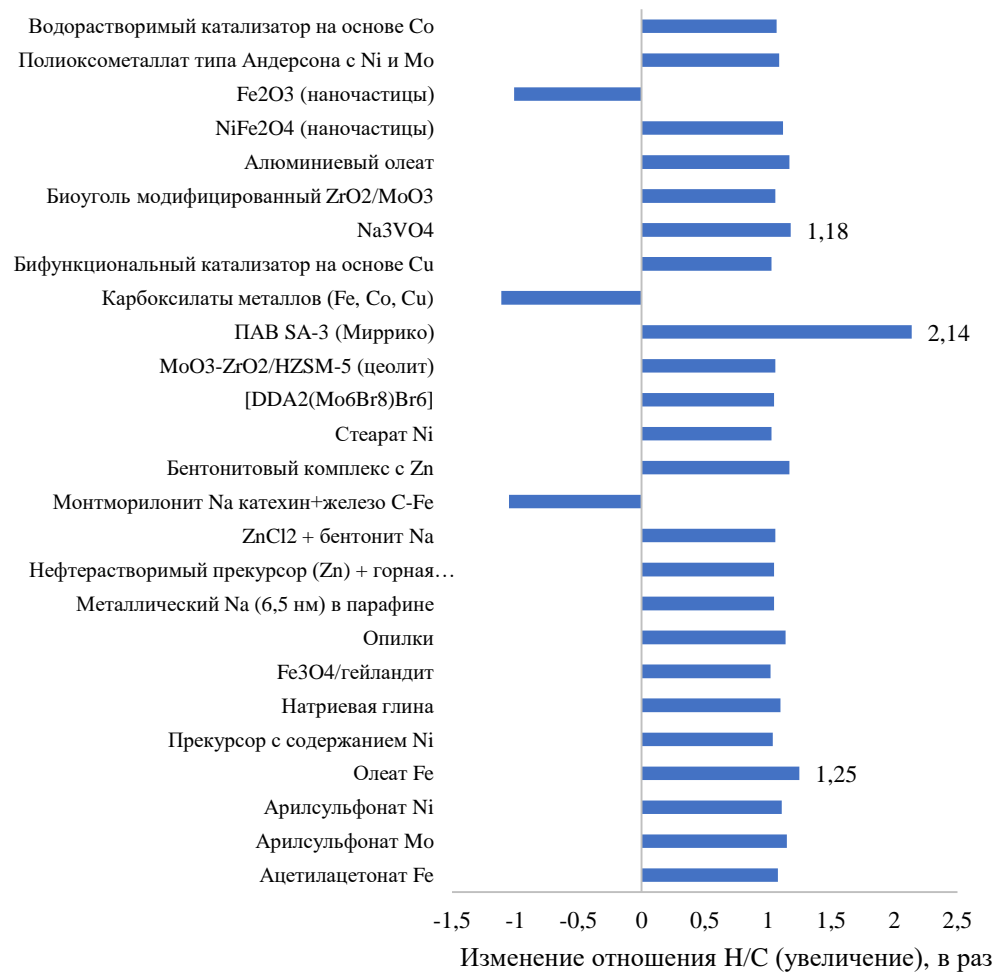


Рисунок 25 – Влияние прекурсоров катализаторов на соотношение Н/С [составлено автором]

Внесенные в матрицу результаты экспериментальных или опытных работ были проанализированы в соответствии со следующими критериями: используемый переходный металл, температура реакции, время реакции, изменение группового состава нефти, изменение содержания гетероатомов, изменение вязкости нефти. Далее сведения были преобразованы в графические изображения для более информативного восприятия.

На рисунке 12 представлен график распределения результатов снижения вязкости тяжелых нефтей различного происхождения (%). Нулевым значениям на графике соответствуют случаи отсутствия информации о снижении вязкости в процентах по результатам проведенных экспериментов, либо отсутствовала возможность определения снижения вязкости в процентах. В рамках полученных данных были выделены 5 диапазонов снижения вязкости нефти: 50-60%, 60-70%, 70-80%, 80-90%, $\geq 90\%$. При этом количество экспериментов в каждом из диапазонов составило 5, 5, 9, 14 и 12 соответственно, что подтверждает значительный прогресс в синтезе прекурсоров катализаторов акватермолиза. Таким образом, параметры лабораторных экспериментов (переходный металл, температура, время реакции) для случаев снижения вязкости более 90% могут быть приняты в качестве одного из граничных условий для выбора наиболее эффективных условий каталитического облагораживания нефти. Перечень прекурсоров катализаторов для каждого из выделенных диапазонов представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Распределение прекурсоров катализаторов в зависимости от диапазона снижения вязкости нефти [составлено автором]

Диапазон снижения вязкости, %	Используемый прекурсор	Металлы
50-60	Формиат никеля Таллат никеля Металлический натрий Стеарат никеля CoFe_2O_4	Ni, Na, Co, Fe

Проложение таблицы 3

60-70	Таллат кобальта CuCl ₂ на кальциевом бентоните Zn/HY цеолит Наночастицы Fe (II, III) Порошок октаэдрического кластерного комплекса молибдена [DDA ₂ (Mo ₆ Br ₈)Br ₆]	Co, Cu, Ca, Zn, Fe, Mo
70-80	Ацетилацетонат железа Олеат железа Нефтерастворимый прекурсор Ni Монтморилонит натрия катехин+железо C-Fe Таллат никеля Бифункциональный катализатор на основе Cu Ортованадат натрия Na ₃ VO ₄ Алюминиевый oleat NiFe ₂ O ₄ (наночастицы)	Fe, Ni, Na, Fe, Cu, V, Al,
80-90	Натриевая глина Fe ₃ O ₄ /гейландит Комплекс Fe(III) на носителе BeFeCl ₃ ZnCl ₂ + бентонит Na Монтмориллонит (0,5% масс.) + цитрат цинка Натриевый бентонит + oleat хрома CuSO ₄ + NaOH Бентонитовый комплекс с Zn MoO ₃ -ZrO ₂ /HZSM-5 (цеолит) Кремнезем-графен/MoS ₂ Биоуголь, модифицированный ZrO ₂ /MoO ₃ Таллат железа Fe ₂ O ₃ (наночастицы) Водорастворимый прекурсор на основе Co	Na, Fe, Zn, Cr, Cu, Mo, Zr, Co
≥90	Арилсульфонат молибдена Арилсульфонат никеля Наноразмерный оксид железа (II, III) Таллаты никеля и железа Микроэмульсия с Co(OH) ₂ Опилки Олеат железа ZnO+K Модифицированная ионная жидкость на основе имидазолия (C ₁₀ H ₂₁) Полимерный сферический катализатор с Ni Сульфонат алкилбензола алюминия Полиоксометаллат типа Андерсона с Ni и Mo	Mo, Ni, Fe, Co, Zn, Al

В результате наиболее эффективными каталитическими системами определяются прекурсоры на основе Mo, Ni, Fe, Co, Zn, Ti, Al, при этом

тройкой лидеров по количеству прекурсоров для собранной экспериментальной матрицы являются Ni, Fe и Mo, а максимальное значение снижения вязкости нефти (97,5%) было достигнуто для тяжелой нефти месторождения Бока де Харуко (АО «Зарубежнефть», Куба) при использовании раствора таллатов Ni и Fe. Ближайшие значения эффективного снижения вязкости определяются для месторождения Шенли (CNOOC, Китай) с использованием арилсульфоната Mo (97%) и для того же месторождения с использованием арилсульфоната Ni (96,26%).

В качестве второго граничного условия предлагается использовать температуру реакции. Как было отмечено ранее, минимальная температура, при которой активируются реакции акватермолиза, составляет 200 °С. Одним из потенциальных преимуществ включения каталитических систем в реакционную смесь является возможность проведения реакций при более низких температурах.

В этой связи предлагается оценить экспериментальную матрицу, выделив случаи снижения вязкости нефти более 80% при температурах не более 200 °С. На рисунке 13 выделены прекурсоры, удовлетворяющие предлагаемым граничным условиям и сведены в таблице 4.

Таблица 4 – Прекурсоры катализаторов, удовлетворяющие граничным условиям по снижению вязкости и температуре реакции [составлено автором]

Используемый прекурсор	Температура реакции, °С	Снижение вязкости, %
Арилсульфонат Mo	200	97
Арилсульфонат Ni	200	96,26
Нефтерастворимый катализатор на основе Zn + K (порода)	180	91,22
Модифицированная ионная жидкость на основе имидазолия (C ₁₀ H ₂₁)	200	94,3

Таким образом, выход за пределы установленного температурного диапазона реакций акватермолиза для определенных в рамках настоящей работы граничных условий отмечается только для нефтерастворимого прекурсора на основе Zn в присутствии минералов горной породы (месторождение Хэнань, Синорес, Китай) что не позволяет считать данный эксперимент показательным в сравнении с другими тестами, где минералы пород не использовались. Поэтому самым эффективным решением в данной группе предлагается принять арилсульфонат Mo, который в сравнении с таллатами Ni и Fe (нефть Бока де Харуко) позволил достичь практически сопоставимого снижения вязкости нефти при температуре на 100 °C ниже. Стоит отметить, что выход за левую границу температурного диапазона реакции акватермолиза был достигнут также для нефтей месторождения Хэнань (180 °C, натриевая глина, 87,32%), месторождения Танхэ (Синорес, Китай) (180 °C, бентонитовый комплекс с Zn, 88,3%), месторождения Хуабей (PetroChina, Китай) (180 °C, водорастворимый катализатор на основе Co, 85,3%), а минимальная температура в процессе эксперимента (150 °C) отмечается для нефти Туйметкинского месторождения (ПАО «Татнефть», Россия) с использованием таллата Co (снижение вязкости 62%).

Следующим шагом была проанализирована способность различных катализаторов достигать высоких значений снижения вязкости нефти за минимальный временной промежуток (рисунок 14). На основе экспериментальной матрицы было установлено, что чаще всего реакционная смесь находится в условиях акватермолиза в течение 24 ч. В этой связи были отобраны результаты тестов, соответствующие следующим условиям: снижение вязкости нефти более 90%, время реакции до 24 ч. Оказалось, что данным условиям отвечает только эксперимент с использованием нефтерастворимого прекурсора на основе Zn в присутствии минералов горной породы (месторождение Хэнань, Синорес, Китай). Как упоминалось ранее, данный эксперимент не может быть показательным, поэтому были

принято решение рассмотреть диапазон снижения вязкости нефти 80-90%. Перечень расширился следующими прекурсорами катализаторов или образцами породы: натриевая глина (180 °С, 6 ч, 87,32%), Fe₃O₄/гейландит (280 °С, 6 ч, 85%), комплекс Fe(III) на бентонитовом носителе BeFeCl₃ (250 °С, 4 ч, 84,5%), ZnCl₂ + бентонит Na (200 °С, 4 ч, 84,59%), монтмориллонит + цитрат Zn (250 °С, 4 ч, 80,1%), натриевый бентонит + олеат Cr (250 °С, 4 ч, 84%), CuSO₄ + NaOH (300 °С, 8 ч, 81,43%), бентонитовый комплекс с Zn (180 °С, 4 ч, 88,3%). Очевидно, что глины, особенно в присутствии Na, достаточно эффективно позволяют снизить вязкость нефти за меньший временной интервал, что связано с их высокой удельной поверхностью и большим количеством структурных несовершенств, служащих активными центрами.

Далее была проведена оценка изменения группового состава нефти для диапазона снижения вязкости нефти $\geq 90\%$, а также выделены максимальные положительные (увеличение для насыщенных и ароматических, снижение для смол и асфальтенов) изменения из всей экспериментальной матрицы (рисунки 15, 16). Необходимо отметить, что отрицательные значения демонстрируют обратные изменения – снижение в указанное количество раз для насыщенной и ароматической групп, увеличение – для смол и асфальтенов. Нулевые значения – отсутствие информации. На основании рисунка 15 можно сделать предположение, что значительные изменения вязкостной характеристики тяжелой нефти достигаются за счет уменьшения количества асфальтенов и перераспределения их в насыщенную фракцию. Рисунок 16 показывает, что максимальные изменения группового состава нефти достигаются за счет применения Ni и Fe, при этом сопряженных с углеводородными лигандами. Смолы же могут быть значительно уменьшены в присутствии глинистых натриевых пород. Стоит отметить, что выполненные срезы относительно изменений группового состава нефтей полностью коррелируют с диапазонами снижения вязкости нефти, за исключением стеарата Ni, присутствие которого в реакционной смеси

обеспечивает снижение вязкости нефти лишь 50,3% в сравнении с 98,8% снижением за счет наноразмерного оксида Fe (II, III). В обоих экспериментах исследовалась нефть Ашальчинского месторождения (Татарстан), при этом стеарат Ni снижал содержание смол незначительно – 1,27 раз, в сравнении с наноразмерным оксидом Fe (II, III) – 2,8 раз, что говорит о наибольшем влиянии содержания смол на вязкость данной конкретной нефти. На рисунках 17–20 произведена оценка влияния переходных металлов на групповой состав нефти. Отрицательным значения соответствуют обратные изменения: уменьшение насыщенных и ароматических компонентов, увеличение смол и асфальтенов. Нулевые значения – отсутствие информации. Так, для насыщенных компонентов максимальные значения отмечаются для Fe, Al, Mo, для ароматических – Na, Ni, Co, для смол – Na, Co, Fe, для асфальтенов – Ni и Fe. Таким образом, Ni и Fe в очередной раз подтверждают свою эффективность в части облагораживания тяжелых нефтей.

На рисунке 21 показан характер изменения содержания гетероатомов (S, N, O) в тяжелых нефтях после каталитического акватермолиза. Нулевым значениям соответствуют случаи отсутствия информации. Отрицательным значениям соответствуют случаи обратного эффекта – увеличение содержания S, N, уменьшение содержания O. Подписи данных на гистограмме были добавлены для экспериментов, в которых снижение вязкости нефти находится в диапазоне $\geq 90\%$. Для данного диапазона можно отметить более выраженные относительно других тестов снижение S, N, увеличение O. При этом для арилсульфоната Mo видно небольшое снижение N в 1,05 раза, что предположительно связано с более интенсивным преобразованием азотсодержащих компонентов. Стоит отметить, что максимальное снижение числа гетероатомов S и увеличение O достигается в присутствии олеата Fe (месторождение Шенли, Китай), а максимальное снижение N обеспечивает ортованадат Na (Na_3VO_4) (Ашальчинское месторождение, Татарстан). Снижение вязкости для олеата Fe и ортованадата

Na (Na_3VO_4) составляет 75 и 79,5% соответственно. Это предположительно связано с особенностями состава исследуемых нефтей, поскольку, например, тот же олеат железа обеспечил снижение вязкости тяжелой нефти месторождения Синьцзян (Китай) на 91,23%. Как отмечалось в п.п. 1.3, возможно также изменение формы молекул асфальтенов в результате изменения числа гетероатомов, что могло негативно повлиять на снижение вязкости. В работе [20] утверждается, что углеводородный лиганд «олеат» обладает большей каталитической активностью относительно «октаноата», «деканата» и «стеарата» в процессе акватермолиза, что подтверждается в рамках текущего анализа экспериментальной матрицы. На основании рисунков 22–24 сделан вывод о степени влияния тех или иных переходных металлов на изменение содержания гетероатомов в нефти после акватермолиза. Так, максимальное снижение содержания серы обеспечивают Fe, Zn, Ni, азота – Al, Co, Zn, увеличение содержания кислорода – Fe, Mo, Zn. В очередной раз подтверждается эффективность Fe, Ni и Mo для внутрипластового облагораживания тяжелой нефти. При этом Zn обеспечивает максимальное воздействие на каждый гетероатом, однако в обоих случаях Zn находился в реакционной смеси в присутствии бентонита, образцов горной породы, поэтому при проведении экспериментов в настоящем диссертационном исследовании далее не рассматривался. На рисунке 25 показана степень влияния прекурсоров катализаторов на достижение предельного состояния углеводородов – соотношение Н/С. Очевидно, что максимальные значения увеличения этого соотношения отмечаются для олеата Fe и ортованадата Na (Na_3VO_4). Однако, в случае с олеатом Fe, высокая степень гидрогенизации и десульфуризации способствовали лишь 75% снижению вязкости нефти, что дополнительно подтверждает вероятность неблагоприятного изменения формы молекул асфальтенов. В случае же с ортованадатом Na (Na_3VO_4) отмечается высокая степень гидрогенизации и снижения числа гетероатомов N при снижении вязкости 79,5%, что, предположительно, обусловлено аналогичными

причинами. Максимальная степень гидрогенизации отмечается в случае с применением ПАВ в процессе акватермолиза. Это связано с тем, что ПАВ могут приводить к глубокому деструктивному гидрированию высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти (смола, асфальтенов) [94]. В работе [32] также отмечается, что ПАВ способствуют диспергированию асфальтеновых кластеров, облегчая доступ катализаторов в их структуру. На рисунке 26 продемонстрирована степень влияния различных переходных металлов на изменение соотношения Н/С.



Рисунок 26 – Влияние металлов на соотношение Н/С [составлено автором]

Наиболее склонны влиять на процесс гидрогенизации Fe, Al, Mo, где Fe обеспечивает максимальное изменение. В таблице 5 представлено резюме относительно выполненного анализа сформированной экспериментальной матрицы.

Таблица 5 – Резюме анализа экспериментальной матрицы (катализаторы) [составлено автором]

Критерий анализа		Металл
Снижение вязкости нефти		<i>Mo, Ni, Fe, Co, Zn, Al</i>
Температура реакции акватермолиза		<i>Mo, Ni</i>
Время реакции акватермолиза		<i>Zn, Fe</i>
Влияние на групповой состав	Насыщенные	<i>Fe, Al, Mo</i>
	Ароматические	<i>Na, Ni, Co</i>
	Смола	<i>Na, Co, Fe</i>
	Асфальтены	<i>Ni, Fe</i>
Влияние на гетероатомы	S	<i>Fe, Zn, Ni</i>
	N	<i>Al, Co, Zn</i>

Продолжение таблицы 5

	О	<i>Fe, Mo, Zn</i>
Влияние на гидрогенизацию		<i>Fe, Al, Mo</i>
Примечание Металлы, выделенные курсивом, наиболее эффективны в рамках критерия		

В литературе [165] активность металлов в реакциях каталитического акватермолиза предлагается учитывать в следующем порядке: $Zr > Mo > Cu > Ni > Fe > Co > Zn > Mn$.

Данная последовательность, а также полученные в ходе анализа результаты позволяют определить перечень металлов для проведения лабораторных экспериментов в настоящем диссертационном исследовании.

1.5 Роль доноров водорода во внутрипластовом облагораживании высоковязких и сверхвязких нефтей

Исследователями [32] установлено, что вода в реакциях акватермолиза является не только теплоносителем, но также выступает в качестве донора водорода, а катализатор в свою очередь способствует донорскому функционалу воды. Тяжелые нефти обеднены водородом, а включение в реакционную смесь каталитических систем и сама донорская способность воды не всегда достаточны для обеспечения требуемой степени гидрогенизации. Высока вероятность протекания вторичных процессов образования высокомолекулярных компонентов нефти. Поэтому необходимо применение дополнительных источников водорода. Применение доноров водорода (нафтеноароматических соединений, муравьиной кислоты, формиатов) оказывает синергетический эффект с катализатором при снижении вязкости нефти в ходе каталитического акватермолиза за счет ингибирования реакций полимеризации и взаимодействия с серой, азотом и кислородом [36].

Полученные ранее результаты анализа сформированной экспериментальной матрицы в разрезе применения различных переходных металлов было предложено дополнить информацией об использовании в

реакционных смесях доноров водорода. Таблица 4 была дополнена столбцом «донор водорода» (таблица 6).

Таблица 6 – Доноры водорода, использованные в экспериментах, результаты которых отвечают граничным условиям по снижению вязкости и температуре реакции [составлено автором]

Используемый прекурсор	Донор водорода	Температура реакции, °С	Снижение вязкости, %
Арилсульфонат Мо	<i>не использовался</i>	200	97
Арилсульфонат Ni	<i>не использовался</i>	200	96,26
Нефтерастворимый катализатор на основе Zn + К (порода)	<i>изопропанол</i>	180	91,22
Модифицированная ионная жидкость на основе имидазолия (C ₁₀ H ₂₁)	<i>не использовался</i>	200	94,3

Очевидно, что всесторонний эффект (снижение вязкости, температуры реакции, времени реакции) достигается в результате комплексного воздействия на реакционную смесь посредством включения в нее каталитически активных образцов горной породы, катализатора, а также донора водорода, что не позволяет выделить конкретный эффект отдельно взятого элемента. В части сокращения времени реакции была сделана привязка к анализу, выполненному ранее: метанол (180 °С, 6 ч, 87,32%), этанол (250 °С, 4 ч, 84,5%), этанол (200 °С, 4 ч, 84,59%), этанол (250 °С, 4 ч, 80,1%), н-пропаноловый спирт (250 °С, 4 ч, 84%), этанол (180 °С, 4 ч, 88,3%). В экспериментальной матрице были выделены случаи, в которых была возможность оценить прирост снижения вязкости (рисунок 27), изменение группового состава тяжелой нефти (рисунок 28), изменение элементного состава (рисунок 29), изменение соотношения Н/С (рисунок 20) за счет включения донора водорода относительно обычного каталитического воздействия.

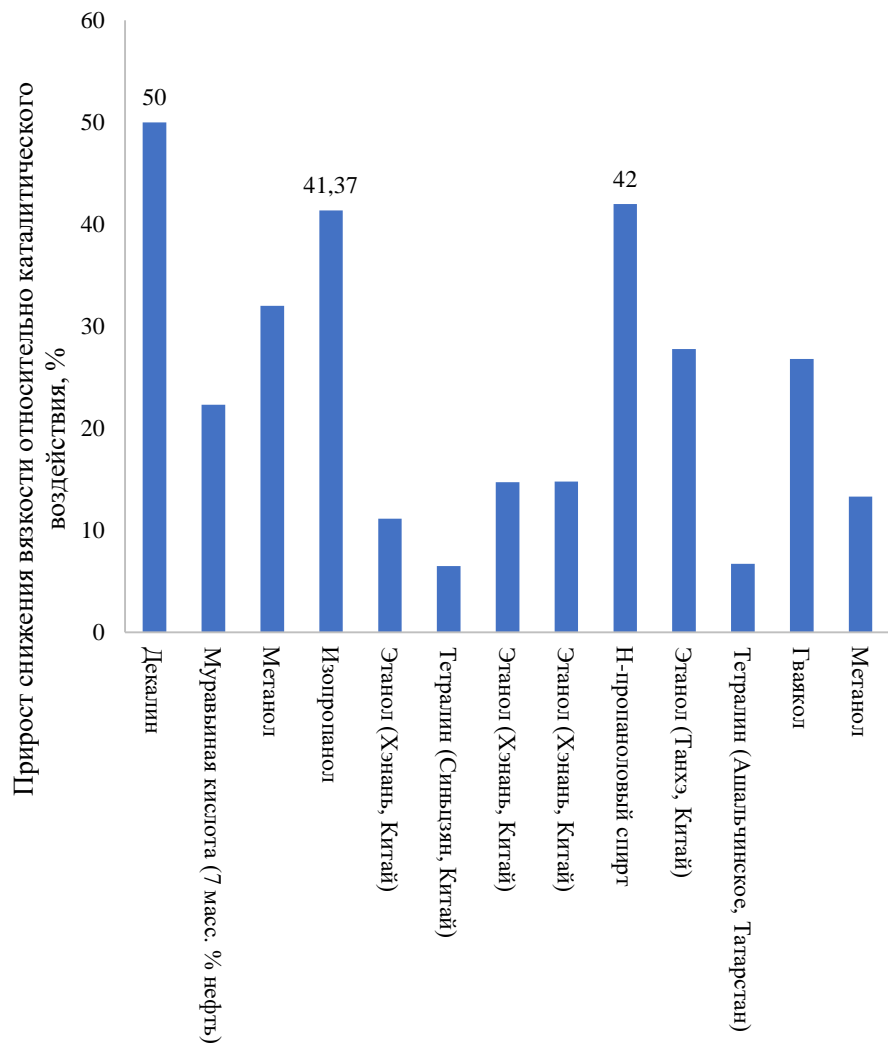


Рисунок 27 – Влияние доноров водорода на изменение вязкости нефти [составлено автором]

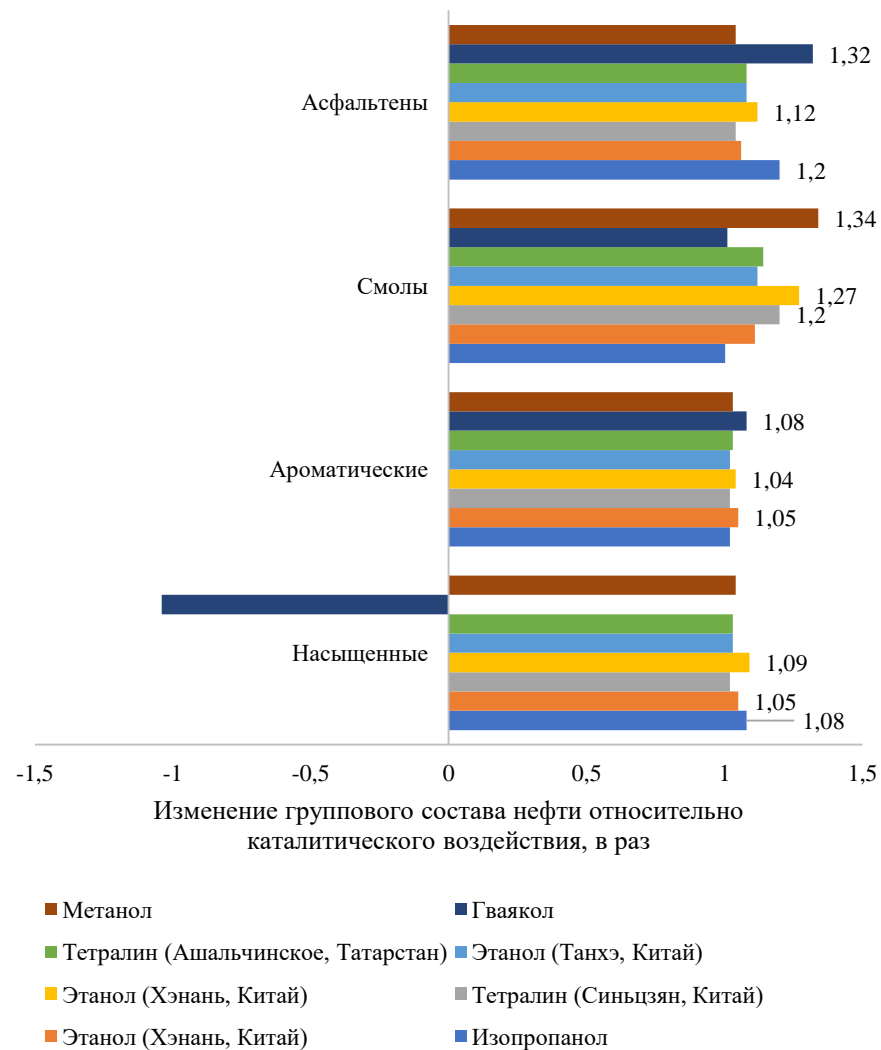


Рисунок 28 – Влияние доноров водорода на групповой состав нефти [составлено автором]

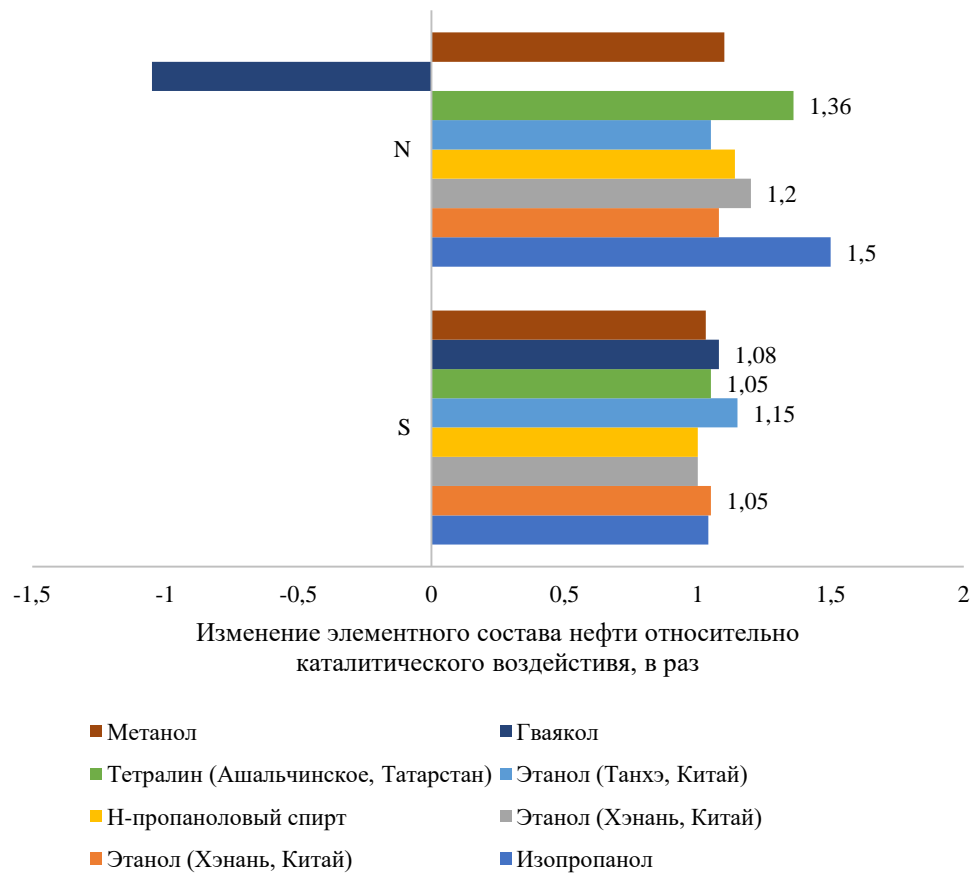


Рисунок 29 – Влияние доноров водорода на элементный состав нефти [составлено автором]

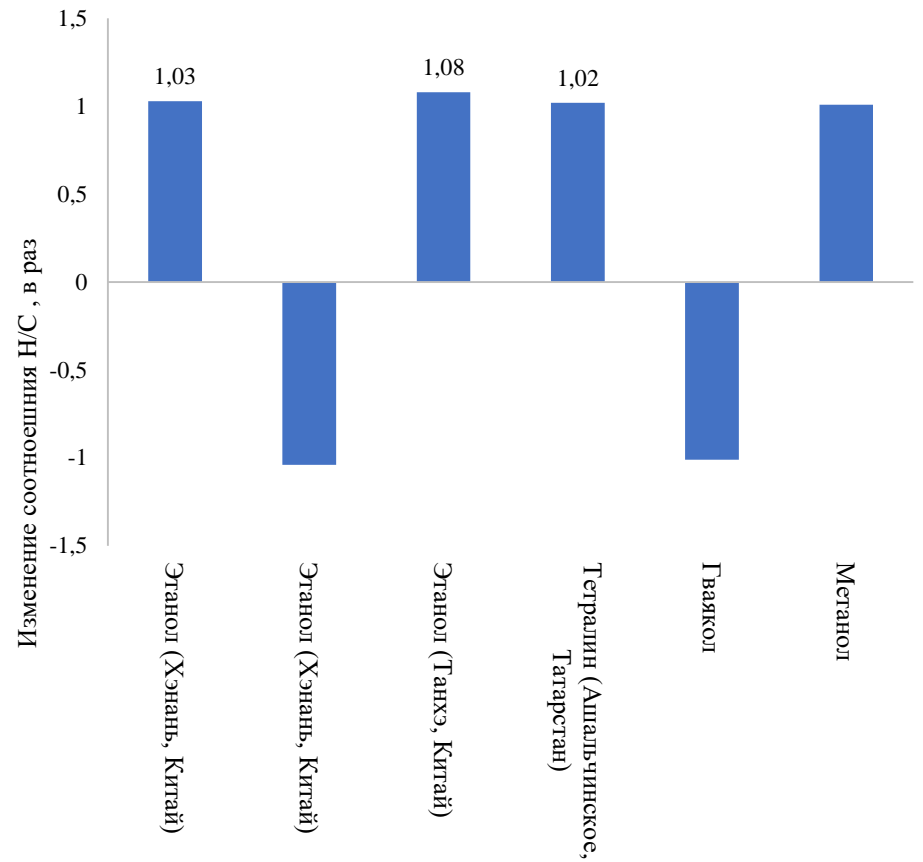


Рисунок 30 – Влияние доноров водорода на соотношение Н/С [составлено автором]

Максимальный прирост снижения вязкости 50%, 42%, 41,37% отмечается для декалина, н-пропанолевого спирта и изопропанола соответственно. При этом общее снижение вязкости нефти достигает самого высокого значения 91,22% только в случае добавления изопропанола, что, вероятно, связано с каталитической активностью нефтерастовримого прекурсора Zn и минералов горной породы, как уже отмечалось ранее. Н-пропанол обеспечивает общее снижение вязкости нефти 84% совместно с олеатом Sr и натриевым бентонитом, что в очередной раз подтверждает высокую степень влияния минералов горной породы на эффективность реакций акватермолиза. Что касается декалина, то его влияние достаточно высокое в общем проценте снижения вязкости 73% в присутствии ацетилацетоната Fe, что говорит о его высоких способностях к донорству. Относительно обычного каталитического воздействия лучшее влияние на групповой состав оказали следующие доноры водорода:

- увеличение содержания насыщенных компонентов (*этанол* и *изопропанол*);
- увеличение содержания ароматических компонентов (*гваякол* и *этанол*);
- уменьшение содержания смол (*метанол*, *этанол* и *тетралин*);
- уменьшение содержания асфальтенов (*гваякол*, *изопропанол* и *этанол*).

Дважды лидирующие позиции занимает гваякол – органическое модельное соединение, содержащееся в продуктах перегонки древесины, дегтя, гваяковой смолы. Гваякол имеет возобновляемый характер и поэтому может быть конкурентным по отношению к классическим донорам водорода. Помимо этого, в работе [103] доказан синергетический эффект от наночастиц Fe_2O_3 и гваякола с совокупным эффектом по снижению вязкости 84,53% (несмотря на небольшое 1,04 раз снижение насыщенных компонентов), что потенциально может быть увеличено в присутствии минералов горной породы в полевых условиях на основании результатов анализа, описанных ранее. Этанол, как один из наиболее доступных спиртов эффективно воздействует на групповой состав в целом, что отмечается для некоторых месторождений провинции Хэнань (Китай), способствуя совокупному снижению вязкости тяжелых нефти 75–88%. Высокие

значения снижения содержания S (относительно каталитического воздействия) отмечаются для этанола, гваякола и тетралина, содержания N – для изопропанола, тетралина и этанола. Максимальная степень десульфурации достигается в присутствии этанола с совокупным снижением вязкости нефти в присутствии бентонитового комплекса с Zn 88,3% (Танхэ, Китай). Максимальное отделение N наблюдается в присутствии изопропанола с совокупным снижением вязкости нефти в присутствии нефтерастворимого прекурсора на основе Zn и горной породы 91,22%. Максимальную степень гидрогенизации нефти обеспечивают этанол и тетралин, в результате достигается совокупное снижение вязкости нефтей в диапазоне 79,5–88,3%. Финальное резюме относительно доноров водорода представлено в таблице 7.

Таблица 7 – Резюме анализа экспериментальной матрицы (доноры водорода)
[составлено автором]

Критерий анализа		Донор водорода
Снижение вязкости нефти		<i>Декалин, н-пропаноловый спирт, изопропанол</i>
Температура реакции акватермолиза		<i>Изопропанол</i>
Время реакции акватермолиза		<i>Этанол, н-пропаноловый спирт, метанол, изопропанол</i>
Влияние на групповой состав	Насыщенные	<i>Этанол, изопропанол</i>
	Ароматические	<i>Гваякол, этанол</i>
	Смолы	<i>Метанол, этанол, тетралин</i>
	Асфальтены	<i>Гваякол, изопропанол, этанол</i>
Влияние на гетероатомы	S	<i>Этанол, гваякол, тетралин</i>
	N	<i>Изопропанол, тетралин, этанол</i>
Влияние на гидрогенизацию		<i>Этанол, тетралин</i>
Примечание		
Доноры водорода, выделенные курсивом, наиболее эффективны в рамках критерия		

На основании результатов анализа, представленных в п.п. 1.4 и 1.5, предлагаются следующие возможные дизайны химических композиций для повышения эффективности пароциклической обработки скважин, вскрывших коллектора с тяжелыми нефтями (таблица 8).

Таблица 8 – Предлагаемые дизайны химических композиций для акватермолиза
[составлено автором]

Металл в составе прекурсора катализатора	Донор водорода
<i>Mo, Ni, Fe, Zn, Al, Cu</i>	<i>Этанол, гваякол, изопропанол, n-пропаноловый спирт, декалин</i>

1.6 Влияние геометрии скважины на эффективность ПЦО

Наряду с «утяжелением» нефти сложное геологическое строение месторождений становится дополнительным барьером для извлечения целевого флюида. В этой связи при проведении ПЦО необходимо не только определиться с химическими композициями – промоторами реакций акватермолиза, но также прибегнуть к высокотехнологичным методам строительства скважин [115, 136]. Очевидно, что техническое достижение повышенной эффективности ПЦО возможно в результате увеличения охвата воздействием температурным агентом продуктивного горизонта, увеличения размеров паровой камеры, размещения температурных зон реакций акватермолиза в ранее недоступных (неохваченных) областях. Как правило, при проведении ПЦО прибегают к строительству горизонтальных и многозабойных скважин. Многозабойные скважины более сложное решение, но обеспечивают значительные преимущества в случае закачки через них высокотемпературных агентов в целевой интервал: [16, 202, 107]:

- увеличение коэффициента продуктивности скважины;
- увеличение размера паровой камеры;
- обеспечение доступа в изолированные продуктивные интервалы и тонкие пропластки;
- возможность работы в условиях высокой расчлененности;
- снижение градиентов давления и, как следствия, меньшее повреждение пласта;
- достижение необходимой температуры в большем объеме продуктивного пласта и, как следствие, сокращение затрат на генерацию пара;
- сокращение выбросов парниковых газов.

Первые многозабойные скважины начали бурить еще в 1953 году в СССР. Тем не менее, применение многозабойных скважин при проведении ПЦО (в том числе совместно с каталитическими химическими композициями) изучено слабо, в основном в контексте построения численных моделей. Учеными [67] был собран экспериментальный стенд для возможности имитировать в трехмерном пространстве процесс парогравитационного дренажа (рисунок 31). В результате применение двух многозабойных скважин указанной конфигурации (добывающей и нагнетательной) способствовало увеличению коэффициента извлечения нефти более чем на 15% относительно обычных горизонтальных скважин.

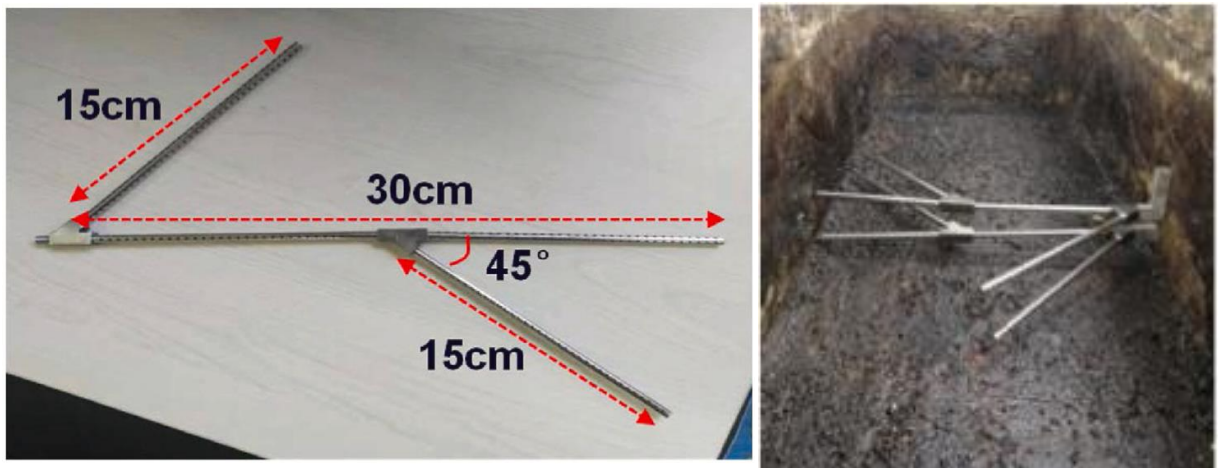


Рисунок 31 – Экспериментальный стенд для физического 3D моделирования парогравитационного дренажа с многозабойными скважинами [67]

В работе [113] была предложена обновленная конструкция нагнетательной скважины для парогравитационного дренажа по типу «елка» с целью преодоления глинистого барьера и повышения охвата воздействием (рисунок 32). Боковое и вертикальное отклонения составляли 15 и 5 м соответственно. В результате между горизонтальным стволом и ответвлением образовывался угол 45° . Применение данной геометрии в полевых условиях способствовало увеличению суточного дебита после закачки пара на ~40%.

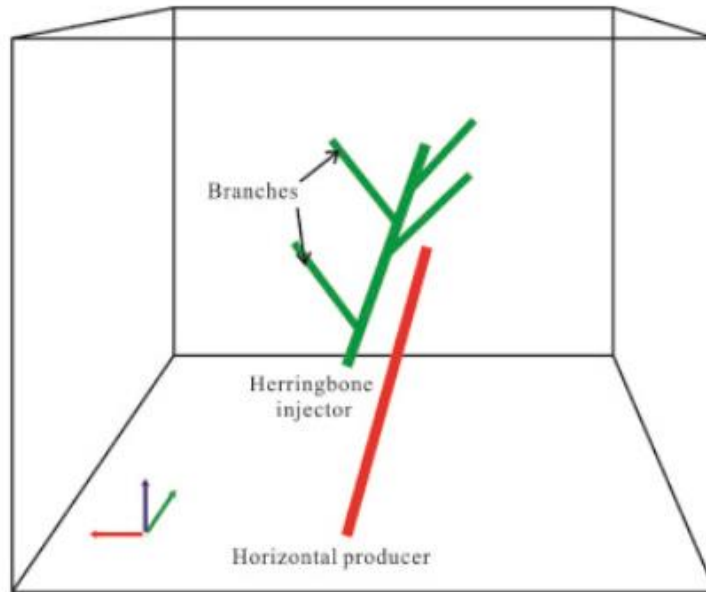
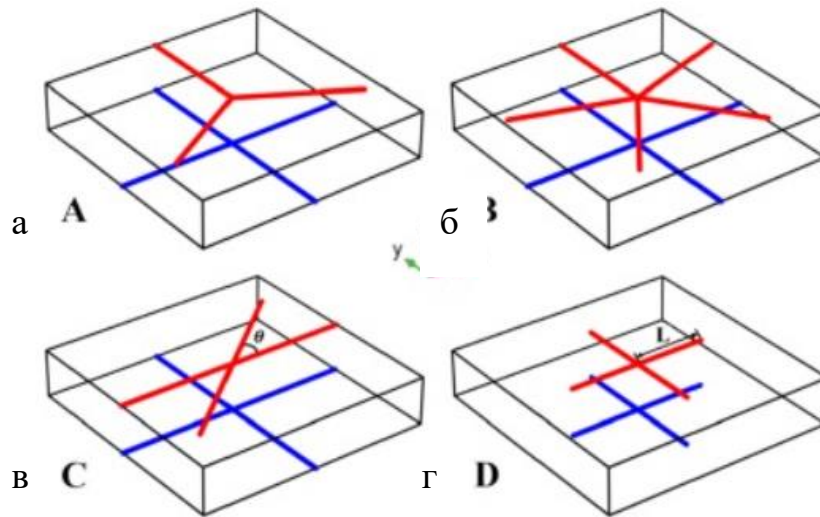


Рисунок 32 – Геометрия нагнетательной скважины по типу «елка» для парогравитационного дренажа [113]

Учеными [159] посредством численного моделирования сделаны предложения по оптимизации геометрии скважин для проведения парогравитационного дренажа на одном из месторождений сланцевой нефти. Исходная конструкция представляла собой материнский вертикальный ствол и по два горизонтальных ответвления сверху и снизу – нагнетательные и добывающие соответственно. В программном продукте для геолого-гидродинамического моделирования исследованы различные варианты геометрии многозабойных скважин (рисунок 33).

В результате следующие параметры продемонстрировали максимальную эффективность заводнения и последующей добычи: диагональное расположение стволов нагнетательных скважин над добывающими, угол ответвления 60° и длина ответвлений 40 м. В работе [89] рассматривались различные конфигурации горизонтальной многозабойной скважины для разработки месторождения газовых гидратов (рисунок 34). Угол 80° между материнским горизонтальным стволом и ответвлением, длина ответвления 150 м, количество ответвлений 3 – обеспечили максимальную эффективность добычи газа.



а,б – различное количество ответвлений; в – различные углы между ответвлениями; г – различная длина ответвлений

Рисунок 33 – Исследуемые варианты геометрии нагнетательной скважины [159]

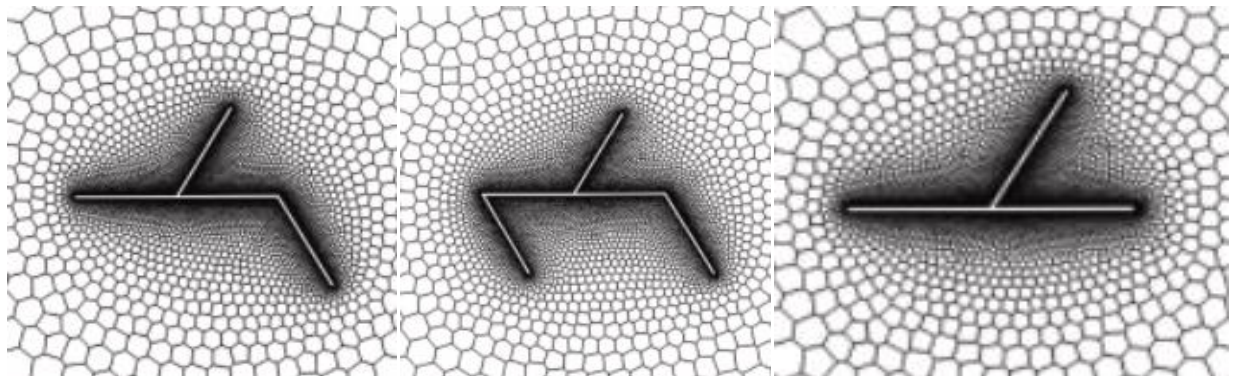


Рисунок 34 – Рассматриваемые варианты геометрии скважин для разработки месторождения газовых гидратов [89]

Различные параметры многозабойной скважины были дополнительно ранжированы по степени влияния на эффективность скважинной добычи: длина ответвлений и их количество > глубина > расстояние между скважинами > угол наклона ответвления по отношению к основному стволу. Рассматриваемая в работе [191] геометрия нагнетательной и добывающей скважин при разработке геотермального месторождения (рисунок 35) была наиболее эффективной с увеличением количества ответвлений, длины ответвлений, а также увеличением угла в диапазоне $0-90^\circ$ между ответвлением и материнским горизонтальным стволом.

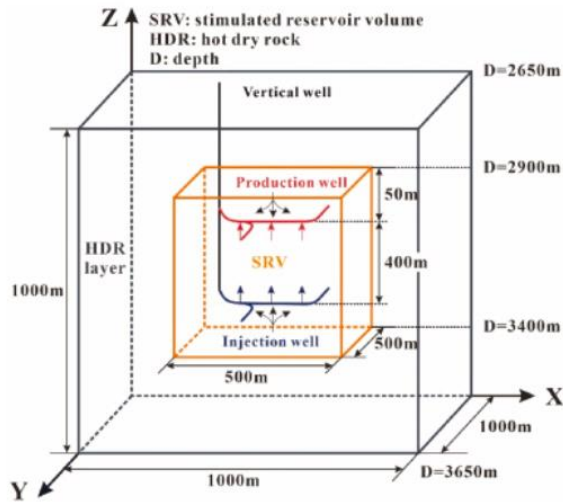
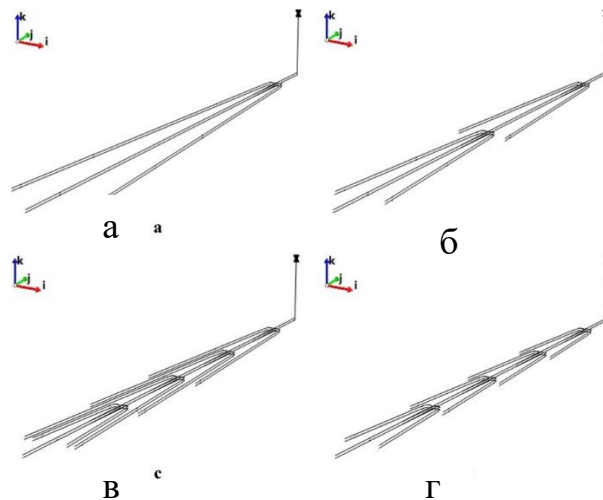


Рисунок 35 – Рассматриваемый вариант геометрии скважин для разработки геотермального месторождения [191]

Ученые [204] на основе результатов численного моделирования оценивали многозбойное заканчивание скважин при проведении парогравитационного дренажа с дополнительными работами по ограничению водопритока полимерным раствором (рисунок 36).



а – по одному ответвлению; б – по два ответвления; в – по четыре ответвления (длинные); г – по четыре ответвления (короткие)

Рисунок 36 – Рассматриваемые варианты геометрии скважин для парогравитационного дренажа [204]

В результате оказалось, что два ответвления обеспечили увеличение коэффициента извлечения на ~49%, снижение паронефтяного соотношения и суммарной привнесенной энергии на 63%. Эффективность применения

многозабойных скважин экспериментально подтверждается для разработки месторождений газовых гидратов [61, 130], в том числе отмечается интенсификация эффекта от дополнительной закачки CO_2 [68] (рисунок 37).

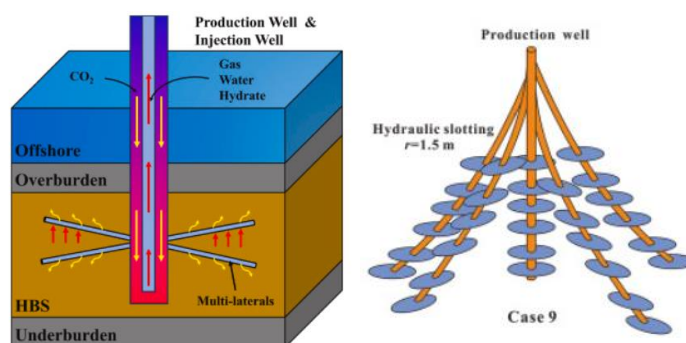


Рисунок 37 – Рассматриваемые варианты геометрии многозабойных скважин для разработки месторождений газогидратов [130, 68]

Одной из первых отраслевых опытных работ по применению многозабойных скважин для интенсификации процесса ПЦО стало строительство четырех ответвлений от материнского вертикального ствола на месторождении тяжелой нефти в Египте [128]. Проводка дополнительных скважин осуществлялась посредством технологии механического радиального бурения сверхмалого радиуса, что позволило осуществить строительство ответвлений длиной до 25 м и диаметром до 70 мм. Такой подход обеспечил адресное воздействие на целевые интервалы в условиях высокой расчлененности и относительно тонких пропластках, способствовал увеличению дебита скважины и увеличению продолжительности рентабельной эксплуатации. На основе вышеизложенных результатов можно сделать вывод, что применение многозабойных скважин при проведении пароциклической обработки (ПЦО) может способствовать высокой эффективности скважинной эксплуатации. При этом важно обосновать размещение дополнительных стволов в скважине, что возможно благодаря построению численных моделей. Применение программных продуктов для геолого-гидродинамического моделирования является в текущих реалиях важным инструментом для подбора эффективных условий разработки нефтяных месторождений, в особенности в случае обоснования тепловых методов воздействия ввиду того, что применение новых технологий сопряжено с необходимостью привлечения инвестиций [6]. Проведенный обзор опыта

физического и численного моделирования, а также проведения полевых работ позволил определить параметры, которые следует принять во внимание для обоснования наиболее эффективного подхода к реализации технологии ПЦО (таблица 9).

Таблица 9 – Параметры, требующие внимания при строительстве многозабойных скважин для ПЦО [составлено автором]

Геометрические параметры	Технологические параметры
Геометрия материнского ствола (вертикальный, горизонтальный) Количество ответвлений Длина ответвлений Угол наклона ответвления относительно материнского ствола	Состав компоновки для строительства ответвлений Оборудование для заканчивания многозабойной скважины (фильтры, термокомпенсаторы и др.) Адресность попадания в целевой интервал

1.7 Краткая геолого-физическая характеристика объекта исследования

Рассматриваемый в диссертационной работе объект исследования приурочен к залежи карбонатного типа. Интервал изменения абсолютной отметки кровли пласта (-1100) – (1500) м. Результаты керновых исследований позволяют определять пористость 18% и проницаемость 0,67 мкм². Эффективная нефтенасыщенная толщина составляет порядка 28 м, пластовые давление и температура по результатам интерпретации геофизических исследований составляют 7 МПа и 28 °С соответственно. Плотность нефти в пластовых условиях варьируется в диапазоне 932 – 966 кг/м³. Вязкость пластовой нефти изменяется от 586 мПа·с до 2024 мПа·с. При этом вязкость дегазированной нефти изменяется в широком диапазоне от 1931 мПа·с до 8081 мПа·с, а плотность может достигать 980 кг/м³.

1.8 Выводы по Главе 1

1. Отложение высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей (асфальтенов, смол, карбенов, карбоидов) в пласте и призабойной зоне пласта является наименее изученным и ключевым осложнением в процессе проведения пароциклической обработки скважин, значительно снижающим фильтрационно-емкостные характеристики. Это связано с тем, что все высоковязкие и сверхвязкие нефти содержат в себе данные углеводородные группы. При этом

такие проблемы, как миграция частиц, неорганические отложения, трансформация минеральной матрицы, изменение характера смачиваемости, образование эмульсий могут быть предотвращены на этапе обоснования и проектирования дизайна технологии ПЦО, либо эффективно нейтрализованы существующими способами борьбы с ними.

2. В разрезе описанных осложнений были рассмотрены существующие подходы по комплексированию технологии ПЦО. Внутрипластовое каталитическое облагораживание тяжелой нефти отмечено как наиболее эффективное решение с позиции следующих критериев: воздействие на реологические параметры нефти, доступность, вероятность органических отложений. Также каталитическое воздействие может позволить закачивать пар с более низкими температурами, что в свою очередь может снизить вероятность миграции частиц коллектора. Способность снизить рН закачиваемого теплоносителя может снизить количество неорганических отложений и вероятность трансформации минеральной матрицы.

3. Технология ПЦО запускает процесс внутрипластового облагораживания нефти, в основе которого лежат реакции акватермолиза. Температурный диапазон реакций акватермолиза: 200 – 320 °С. Повышение эффективности данного процесса должно рассматриваться в контексте снижения количества смол и асфальтенов, увеличения насыщенных и ароматических компонентов нефти, эффективности протекания реакций акватермолиза при минимальных температурах в диапазоне 200 – 320 °С, интенсивного снижения вязкости нефти за меньший временной промежуток и увеличения времени, в течение которого вязкость нефти не будет повышаться.

4. Проведенный анализ сформированной экспериментальной матрицы в разрезе определенных критериев эффективности различных каталитических систем и доноров водорода (снижение вязкости нефти, температуры закачиваемого пара, времени реакции, влияние на групповой, элементный состав нефти, гидрогенизацию) позволил выделить группы наиболее эффективных переходных металлов (Mo, Ni, Fe, Zn, Al, Cu), а также доноров водорода (этанол,

гваякол, изопропанол, н-пропаноловый спирт, декалин). Отмечается также высокая степень положительного влияния минералов горной породы, бентонита, монтмориллонита (в особенности с Na) на преобразование тяжелой нефти.

5. На сегодняшний день отмечается слабая изученность применения многозабойных скважин для повышения эффективности ПЦО. Имеющийся опыт ученых в проведении физических и численных экспериментов для моделирования ПЦО в условиях нестандартной геометрии скважин, а также полевой опыт отечественных производителей и сервисных компаний позволили определить параметры, требующие внимания для обоснования эффективности конструкции скважины при реализации ПЦО: геометрия материнского ствола (вертикальный, горизонтальный), количество ответвлений, длина ответвлений, угол наклона ответвления относительно материнского ствола, состав компоновки для строительства ответвлений, оборудование для заканчивания многозабойной скважины (фильтры, термокомпенсаторы и др.), адресность попадания в целевой интервал.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сформированная в рамках настоящей диссертационной работы программа комплексных лабораторных исследований нацелена на подбор переходного металла, оказывающего максимальный каталитический эффект на реакцию акватермолиза сверхвязкой нефти. Полученные на основании описанных методик результаты могут служить отправной точкой для синтеза прекурсоров катализаторов различного типа (водорастворимые, нефтерастворимые, ионогенные, наночастицы или иное) в разрезе исследуемой тяжелой нефти. На сегодняшний день одним из ключевых методов оценки эффективности каталитических систем является физическое моделирование условий внутрипластового преобразования нефти в присутствии пара в ячейках высокого давления и температуры – автоклавах. Схема программы испытаний представлена на рисунке 38.



Рисунок 38 – Программа комплексных лабораторных исследований [составлено автором]

Перед началом проведения экспериментальных работ была выполнена проверка всех необходимых средств измерения на наличие актуальных сроков поверки на момент проведения исследований, а также обеспечено использование необходимых средств индивидуальной защиты.

2.1 Подготовка нефти к исследованиям

В рамках диссертационной работы использовалась модельная нефть, свойства которой соответствовали свойствам тяжелой нефти объекта исследования: плотность 980 кг/м^3 , молекулярная масса $642,4 \text{ г/моль}$. При моделировании реакций акватермолиза важно минимизировать исходное содержание воды в нефти с целью исключения влияния разрушения водонефтяной эмульсии на вязкость нефти после выдержки в автоклаве. Процесс обезвоживания модельной нефти осуществлялся в лаборатории в два этапа. На первом этапе образец нефти размещался в делительной воронке объемом 1 л (предварительно закрепленной на лабораторном штативе) с добавлением 50 г/т деэмульгатора неионогенного типа. После этого делительная воронка со смесью размещалась в термошкафу и выдерживалась при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов. Далее воронка извлекалась из термошкафа и остывала до комнатной температуры (рисунок 39). Контроль температуры осуществлялся с использованием лабораторных термометров.



Рисунок 39 – Проба исследуемой нефти в делительной воронке [фото автора]

После отстаивания вода сливалась. В рамках второго этапа осуществлялась подготовка образцов нефти непосредственно для проведения моделирования реакций акватермолиза. Образцы нефти подвергались обезвоживанию посредством центрифугирования в центрифуге К60092 (рисунок 40) в соответствии с ГОСТ 31734-2012.



Рисунок 40 – Центрифуга К60092 для разрушения водонефтяной эмульсии [фото автора]

Температура во время центрифугирования поддерживалась на уровне 60 ± 1 °С, обороты на уровне 1500 об/мин. В результате содержание воды в пробах нефти для дальнейших исследований (в т.ч. проведения моделирования реакций акватермолиза) находилось в диапазоне 0,1–0,2%.

2.2 Определение реологической характеристики нефти

Определение вязкостной характеристики нефти было выполнено с использованием ротационного вискозиметра Rheotest RN 4.1 (рисунок 41).



Рисунок 41 – Вискозиметр Rheotest RN 4.1 [фото автора]

В качестве измерительной системы была выбрана цилиндрическая измерительная система Н1, для которой рекомендуемый диапазон вязкости нефти составляет $10\text{--}10^5$ мПа·с, что соответствовало ожиданиям относительно вязкости исследуемой нефти. Кривые эффективной вязкости исходной и облагороженных после акватермолиза образцов нефти строились в зависимости от температуры: 20 °С, 40 °С, 60 °С, 80 °С. При этом измерение в каждой температурной точке проводилось в течение 5 мин для термостатирования системы. Для определения характера течения исследуемой нефти и выявления возможных аномалий вязкости, вязкость исходной нефти при температуре 20 °С дополнительно исследовалась в зависимости от скорости вращения цилиндрической измерительной системы вискозиметра (1 с^{-1} , 10 с^{-1} , 50 с^{-1} , 100 с^{-1}).

2.3 Определение группового состава нефти

Одним из ключевых критериев оценки влияния каталитической системы на степень преобразования тяжелой нефти наряду со снижением вязкости является изменение группового состава нефти. Данные исследования отражают потенциал снижения кольматации призабойной зоны пласта высокомолекулярными компонентами нефти после ПЦО.

Оценка группового состава нефти или SARA-анализ (Saturated, Aromatics, Resins, Asphaltenes) производилась в соответствии с методиками, определенными ГОСТ 32269-2013 и ASTM D4124-09. Дополнительно осуществлялась оценка содержания парафинов в нефти в соответствии с ГОСТ 11851-2018.

2.4 Определение рН воды

Ввиду того, что вода с высоким значением рН, используемая для генерации пара в процессе ПЦО, способна спровоцировать рост неорганических отложений в призабойной зоне пласта, а также неблагоприятную трансформацию полевого шпата в смектит и монтмориллонит, а кислая среда может способствовать органическим отложениям, необходимо осуществить контроль воды, используемой в физическом моделировании реакций акватермолиза. В данном случае делается предположение, что некоторые водорастворимые прекурсоры

катализаторов, исследуемые в рамках настоящей работы, способны снижать рН воды до формирования среды близкой к нейтральной.

Оценка рН воды, используемой в экспериментах по акватермолизу в качестве теплоносителя и базового донора водорода, осуществлялось с использованием портативного рН-метра «Эксперт-рН» (рисунок 42). Для исследований использовались 5%-ые водные растворы солей.



Рисунок 42 – рН-метр «Эксперт-рН», Россия [фото автора]

С целью подтверждения повторяемости результатов снятие замеров производилось три раза для каждой пробы воды с прекурсором катализатора.

2.5 Подготовка реакционной смеси

Реакционная смесь в рамках физического лабораторного моделирования внутрипластового облагораживания тяжелой нефти представляет собой образец обезвоженной нефти, образец воды и прекурсор катализатора акватермолиза. При проведении экспериментов использовалась дистиллированная вода. На основании определенных в главе №1 настоящей работы переходных металлах, склонных оказывать наибольшую каталитическую активность для преобразования группового состава нефти и дальнейшего снижения ее вязкости был выполнен подбор прекурсоров катализаторов. Учитывая тот факт, что водорастворимые прекурсоры являются коммерчески доступными для проведения лабораторного моделирования, исключают необходимость предварительной обработки или синтеза, они были выбраны для проведения экспериментальных работ. Помимо этого, использование водорастворимых прекурсоров минимизирует количество частиц образующегося непосредственно в пласте катализатора в нефти после завершения эксперимента, что в свою очередь является важным условием при проведении промышленных работ, поскольку снижает затраты на очистку нефти. С

другой стороны, это снижает эффективность каталитического облагораживания, но в рамках настоящего диссертационного исследования ключевой задачей было определить переходные металлы, которые будут наиболее каталитически активны в отношении рассматриваемого объекта исследования, что реализуемо с использованием более простых соединений.



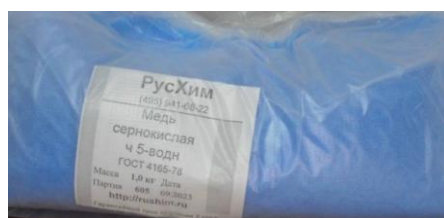
а



б



в



г

а – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; б – $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; в – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; г – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Рисунок 43 – Водорастворимые прекурсоры катализаторов акватермолиза, использованные в экспериментах [фото автора]

В качестве прекурсоров катализаторов акватермолиза были выбраны коммерчески доступные водорастворимые соли переходных металлов (рисунок 43):

- аммоний молибденовокислый химически чистый $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с ГОСТ 3765-78 (рисунок 43а);

- никель (II) сернокислый 7-водный химически чистый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с ГОСТ 4465-2016 (рисунок 43б);

- железо (II) сернокислое 7-водное химически чистое $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с ГОСТ 4148-78 (рисунок 43в);

- медь (II) сернокислая 5-водная химически чистая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с ГОСТ 4165-78 (рисунок 43г).

При выборе прекурсоров не учитывались кислотные остатки, образующие соответствующие водорастворимые соли металлов и обеспечивающие активность каталитического крекинга, поскольку не выступали оценочным критерием в настоящем исследовании. Применение данных конкретных прекурсоров дополнительно обосновывалось успешным опытом физического моделирования реакций каталитического акватермолиза в работах [141, 201, 66]. Исследователи [141] растворяли аммоний молибденовокислый в воде с концентрацией, обеспечивающей 2,5 ммоль молибдена в смеси. В результате спустя 24 часа акватермолиза при 250 °С снижение вязкости достигло 95,1%. В работе [201] использование водорастворимого сульфата никеля FeSO_4 обеспечило после выдержки реакционной смеси при температуре 240°С до 72 ч снижения вязкости нефти порядка 60%. В работе [66] в реакционную смесь поочередно добавлялись водорастворимые Cu и Ni с концентрацией 1% масс. по нефти, в результате чего вязкость нефти снижалась на 25-40% относительно случаев некаталитического воздействия. Таким образом, выбранные для экспериментального обоснования прекурсоры катализаторов являются подходящим и обоснованным решением для оценки каталитической активности переходных металлов. Каждый прекурсор в определенных концентрациях (описано далее в п.п. 2.6) добавлялся в образец дистиллированной воды соответствующего объема (описано далее в п.п. 2.6). Полученная смесь подвергалась интенсивному перемешиванию в течение не менее 15 мин с использованием лабораторной роторной вертикальной мешалки до полного растворения соли металла в воде.

Ориентируясь на актуальный тренд нефтегазодобывающих компаний на применение в производственной деятельности отходов производства, в настоящем исследовании в качестве потенциального катализатора реакций акватермолиза был опробован отработанный катализатор нефтепереработки, основой которого выступает цеолит (содержание не менее 65%), а оксид алюминия служит связующим элементом (рисунок 44). Исходный катализатор нефтепереработки использовался при переработке легкой углеводородной фракции с целью получения высокооктановых компонентов автомобильного

бензина, сырья для производства присадок к маслам, синтетических моющих средств. Было сделано предположение, что катализаторная пыль может быть использована для повышения эффективности реакций акватермолиза, учитывая успешный опыт применения цеолитов [147] и прекурсоров на основе алюминия (таблица 5).



Рисунок 44 – Отработанный катализатор нефтепереработки на основе цеолита
[фото автора]

При работе с катализаторной пылью применялись соответствующие средства индивидуальной защиты. В составе реакционной смеси каталитического акватермолиза использовалась очищенная катализаторная пыль. С целью удаления отложений (предположительно, кокса) и возможной реактивации отработанного катализатора, ориентируясь на подходы, описанные в патенте [17], было выполнено прокаливание образцов пыли в лабораторной муфельной печи LF-15/13-V2 (рисунок 45) при температуре 800 °С в течение 3 ч. Печь оснащена специальной системой притока воздуха и отвода продуктов сгорания с регулируемой тягой (вытяжкой).



Рисунок 45 – Лабораторная муфельная печь LF-15/13-V2 [фото автора]

Образцы катализаторной пыли размещались в печи в лабораторных тиглях. После производили расчет потерь в массе при прокаливании по формуле (2):

$$\text{ППП} = \frac{m_{\text{Т+Н}}^{800} - m_{\text{Т}}}{m_{\text{Т+Н}}^{20} - m_{\text{Т}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $m_{\text{Т+Н}}^{800}$ – масса тигля и навески после прокаливания, г;

$m_{\text{Т+Н}}^{20}$ – масса тигля и навески до прокаливания, г;

$m_{\text{Т}}$ – масса тигля, г.

После выполняли расчет среднего значения потерь массы при прокаливании в соответствии со следующей формулой (3):

$$\text{ППП}_{\text{ср}} = \frac{\text{ППП}_1 + \text{ППП}_2 + \text{ППП}_3}{3}. \quad (3)$$

Для оценки массы образцов использовались прецизионные аналитические весы LEKI B2104 с контролем точности до четырех знаков после запятой.

После проведения обозначенных подготовительных работ каждая проба воды с растворенными солями переходных металлов для каждого отдельного эксперимента смешивалась с образцом тяжелой нефти (объем в соответствии с п.п. 2.6) в реакционной емкости. В случае с катализаторной пылью, учитывая, что данный отход не растворим в воде, все компоненты поочередно размещались в реакционной емкости. Конечные реакционные смеси подвергались интенсивному перемешиванию в течение не менее 15 мин с использованием лабораторной роторной вертикальной мешалки с целью образования стойкой водонефтяной эмульсии и обеспечения максимальной площади контакта катализатора с исследуемой нефтью.

2.6 Подготовка испытательной оснастки

Физическое моделирование реакций акватермолиза осуществляется в реакторах высокого давления и температуры – автоклавах, что позволяет обеспечить поддержание заданных параметров температуры и давления в течение длительного времени. Принципиальная схема стенда для моделирования процессов внутрипластового облагораживания нефти представлена на рисунке 46.

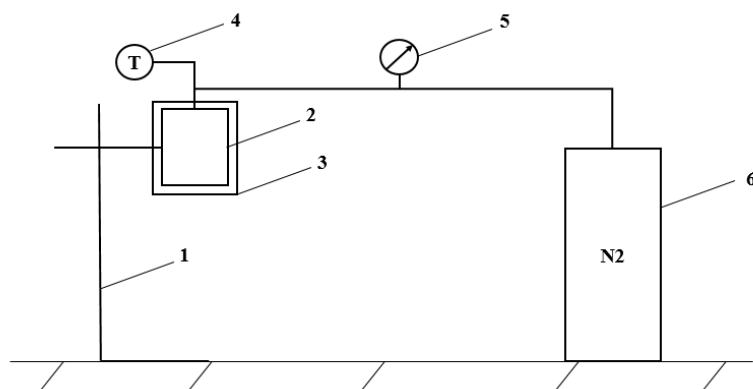


Рисунок 46 – Принципиальная схема для физического моделирования реакций аквавтормолиза: 1 – лабораторный штатив; 2 – автоклав; 3 – терморубашка; 4 – датчик температуры; 5 – датчик давления; 6 – баллон с азотом

[составлено автором]

Автоклав (2) в рамках выполняемых работ выступает реактором периодического действия, то есть осуществляется загрузка исходного сырья в реактор и через определенное время выгружаются продукты реакции. В рамках настоящего диссертационного исследования автоклав представлял собой металлическую емкость, крышку и нагревательный кожух. Автоклав закреплялся на лабораторном штативе (1). С помощью гибкого трубопровода реактор соединялся с баллоном с азотом (6). Перед началом работ осуществлялась протяжка всех фиттингов. Поверх автоклава устанавливалась терморубашка (3) с целью минимизации потерь тепла в окружающий воздух. С целью контроля параметров проведения экспериментов использовались датчики температуры (4) и давления (5) с цифровой индикацией. После сбора испытательного стенда, закрытия крышки реактора и протяжки винтов (в соответствии с моментами, определенными паспортом на изделие) в автоклаве посредством подачи азота создавалось давление не ниже 1,5 от планируемого рабочего давления (~12 МПа) и планируемая температура (250 °С). После стабилизации давления и температуры в реакторе, линия подачи давления перекрывалась. Выдержка автоклава в данных условиях осуществлялась в течение не менее 15 мин. За данный промежуток времени был выполнен контроль падения давления в соответствии с показаниями манометра. Критерием готовности стенда к

проведению испытаний были потери давления не более 2% в течение 15 мин – что было подтверждено. После опрессовки реактора давление сбрасывалось, а все элементы экспериментальной оснастки подвергались визуальному контролю на предмет наличия любых повреждений.

2.7 Физическое моделирование акватермолиза

Подготовленная в соответствии с п.п. 2.5 реакционная смесь размещалась в реакционной емкости. С целью удаления воздуха из реакционной емкости перед каждым отдельным тестом реактор продувался азотом в течение не менее 1 мин. После винты крышки емкости протягивались. Физическое моделирование реакций акватермолиза осуществлялось по принципу «перекрестной проверки» в соответствии со схемой, представленной на рисунке 47, с целью повышения надежности измерений.

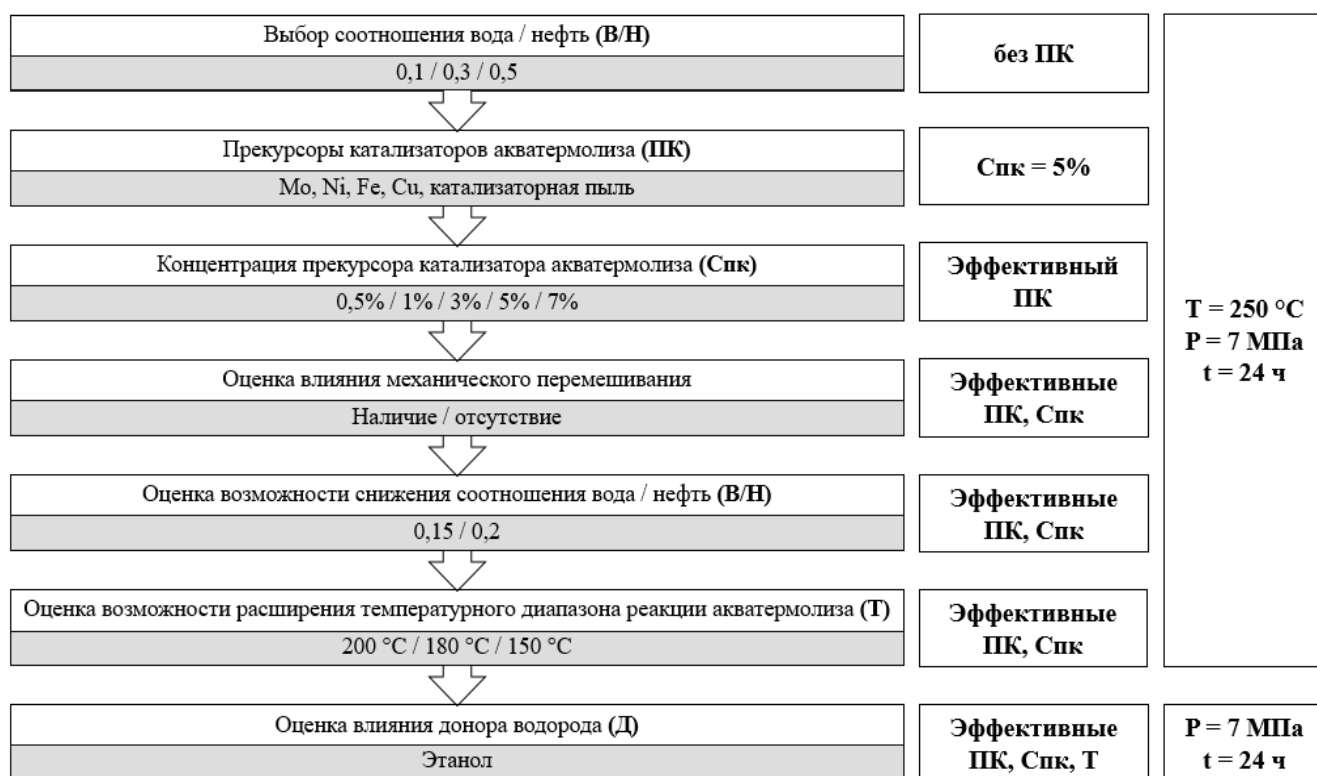


Рисунок 47 – Порядок проведения физического моделирования реакций акватермолиза [составлено автором]

Объем реакционной емкости составлял 50 мл. Подготовленные вода с нефтью добавлялись в автоклав в совокупном объеме 40 мл. Температура в рамках первых шести этапов составляла 250 °С (возможная к созданию в

пластовых условиях температура с учетом ожидаемой устьевой температуры пара ~ 300 °С). Давление 7 МПа в автоклаве создавалось и поддерживалось посредством подачи азота в реакционную емкость после стабилизации давления в реакторе без закачки азота (давление соответствовало ожидаемому пластовому давлению). Давление на всех этапах было одинаковым. Время выдержки было также одинаковым на всех этапах и составляло 24 ч. После выдержки нагрев отключался, давление сбрасывалось, реакционную смесь оставляли остывать до температуры окружающей среды. Контроль температуры осуществлялся с использованием датчика температуры (п.п. 2.6).

В рамках шестого этапа наиболее эффективный катализатор в наиболее эффективной концентрации оценивался на предмет возможности снизить вязкость нефти при температуре, выходящей за левую границу принятого температурного диапазона реакций акватермолиза. В данном случае любое снижение вязкости, превышающее предел погрешности, принималось как положительный результат. Выдержка в данном случае осуществлялась при температурах 200 °С (пограничное значение), 180 °С и 150 °С.

После реакционная смесь переливалась из реактора в мерный лабораторный стакан. Отделение нефти от воды и катализатора осуществляли в соответствии с посредством центрифугирования в соответствии с п.п. 2.1. Далее производили замер вязкости нефти при оптимальной скорости вращения цилиндрической измерительной системы при температурах 20 °С, 40 °С, 60 °С, 80 °С. Результаты в рамках каждого этапа сравнивались с вязкостными кривыми нефти после некаталитического акватермолиза.

В рамках первого этапа тестирования был осуществлен подбор наиболее эффективного соотношения воды к нефти в процессе акватермолиза (без добавления прекурсора катализатора). Опробованные соотношения: 0,1; 0,3; 0,5. В таблице 10 указаны объемы воды и нефти в рамках текущего эксперимента. В последующих экспериментах использовалось наиболее эффективное соотношение воды к нефти.

Таблица 10 – Объемы воды и нефти в рамках первого этапа тестирования [составлено автором]

Соотношение В/Н	0,1		0,3		0,5	
	В	Н	В	Н	В	Н
Объем, мл	3,6	36,4	9,2	30,8	13,3	26,7

В рамках второго этапа описанные ранее водорастворимые прекурсоры катализаторов акватермолиза добавлялись в реакционную смесь (в соответствии с п.п. 2.5) из расчета 5 % масс. по нефти. На данном шаге определялся переходный металл, обладающий максимальной каталитической активностью в отношении исследуемой нефти.

В рамках третьего этапа определялась концентрация прекурсора катализатора, выбранного ранее, при которой достигается максимальное снижение вязкости нефти. Опробованные концентрации: 0,5%, 1%, 3%, 5%, 7%. После снятия вязкостно-температурной характеристики дополнительно выполнялась оценка группового состава облагороженной нефти для наиболее эффективной концентрации в соответствии с п.п. 2.3.

Четвертый этап был одним из дополнительных экспериментов, который позволял оценить влияние увеличения площади контакта растворенного в воде прекурсора катализатора с исследуемой нефтью. Для этого из процедуры подготовки реакционной смеси исключался шаг перемешивания конечной смеси до образования водонефтяной эмульсии. В данном случае нефть и вода поочередно добавлялись в реакционную емкость без перемешивания. На этом этапе использовался наиболее эффективный катализатор в наиболее эффективной концентрации.

На пятом этапе оценивалась возможность снижения количества воды в реакционной смеси при добавлении наиболее эффективного катализатора в наиболее эффективной концентрации. Опробованные соотношения воды к нефти: 0,15 и 0,2. В таблице 11 указаны объемы нефти и воды в рамках данного эксперимента. Целью эксперимента было подтвердить или опровергнуть возможность использования меньших объемов пара при проведении ПЦО за счет дополнительно вводимого прекурсора.

Таблица 11 – Объемы воды и нефти в рамках пятого этапа тестирования [составлено автором]

Соотношение В/Н	0,15		0,2	
	В	Н	В	Н
Объем, мл	5,2	34,8	6,7	33,3

В рамках шестого этапа наиболее эффективный катализатор в наиболее эффективной концентрации оценивался на предмет возможности снизить вязкость нефти при температуре, выходящей за левую границу принятого температурного диапазона реакций акватермолиза. В данном случае любое снижение вязкости, превышающее предел погрешности, принималось как положительный результат. Выдержка в данном случае осуществлялась при температурах 200 °С (пограничное значение), 180 °С и 150 °С.

На седьмом завершающем этапе тестирования были агрегированы все наилучшие результаты, полученные ранее (включая наиболее эффективную температуру реакции из опробованных) и использованы для моделирования реакции каталитического акватермолиза с дополнительным включением в смесь донора водорода. В качестве донора водорода был выбран этанол в соответствии с результатами анализа экспериментальной матрицы (таблица 7), а также как доступный реагент в рамках данной конкретной лаборатории. Этанол добавлялся в конечную реакционную смесь перед ее перемешиванием в объеме 2 мл.

2.8 Оценка вероятности отложения высокомолекулярных компонентов нефти в пласте при ПЦО

Процесс вытеснения паром тяжелой нефти из керновых образцов породы не может имитировать ПЦО скважин, поскольку в случае с ПЦО пар закачивается в добывающую скважину в расчетных объемах в течение необходимого времени, и после периода пропитки скважина переводится под добычу. При ПЦО закачиваемый в скважину пар заполняет околоскважинное пространство пласта через проницаемые каналы, двигаясь по пути наименьшего сопротивления. Частичное оттеснение нефти из призабойной зоны может осуществляться, но не представляет собой в прямом смысле поршневую модель вытеснения. Настоящий эксперимент проводился с целью оценки возникновения отложений

высокомолекулярных компонентов нефти в условиях, наиболее приближенных к скважинным, посредством оценки группового состава образца нефти, вытесненного паром из образца горной породы. В рамках данного эксперимента использовался нефтенасыщенный образец горной породы, соответствующий по характеристикам объекту исследования.

На рисунке 48 представлена фотография и принципиальная схема стенда для проведения фильтрационного эксперимента. Стенд состоит из следующих элементов: система поддержания горного давления (1), емкость с дистиллированной водой (2), насос для подачи воды в кернодержатель (3), система парогенерации (4), кернодержатель (5), сепарационная бюретка (6), а также системы лабораторных трубопроводов и датчиков контроля давления и температуры.

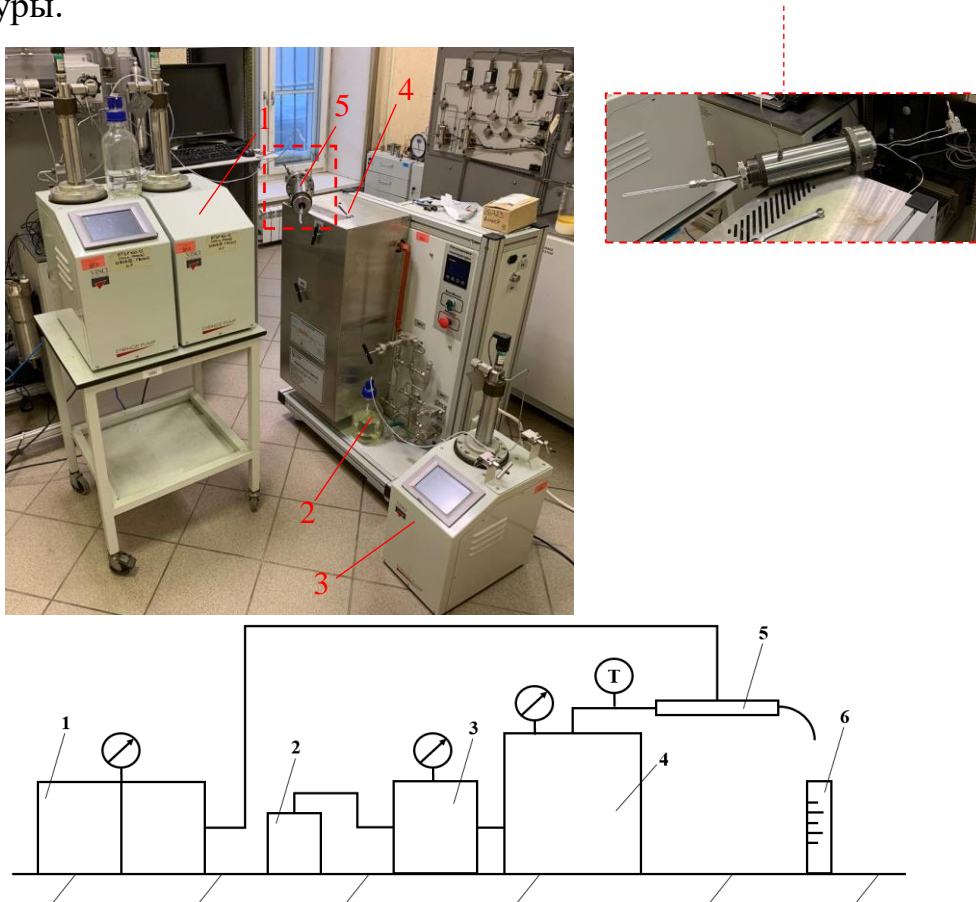


Рисунок 48 – Фотография и принципиальная схема стенда для проведения фильтрационного эксперимента: 1 – система поддержания горного давления; 2 – емкость с дистиллированной водой; 3 – плунжерный насос для подачи воды в кернодержатель; 4 – система парогенерации ПИК-ГП АО «Геологика»; 5 – кернодержатель; 6 – сепарационная бюретка [составлено автором]

Система поддержания горного давления представляет собой два плунжерных насоса VINCI, имеющих возможность работы в режиме «dual pump», при котором один насос осуществляет нагнетание давления, а второй – подачу флюида, что обеспечивает стабильное поддержание давления. Система парогенерации представляет собой плунжерный насос VINCI, обеспечивающий подачу дистиллированной воды, и парогенератор ПИК-ГП производства АО «Геологика» с максимальными рабочими характеристиками 20 МПа и 330 °С.

Параметры системы горного давления и насоса нагнетания воды контролировались посредством встроенных элементов цифровой индикации. Параметры закачиваемого пара контролировались через программное обеспечение на подключенном компьютере. Перед проведением экспериментов через основную линию парогенератора осуществлялась прокачка дистиллированной воды в объеме 100 см³ для удаления возможных твердых частиц из системы. Далее основная линия перекрывалась посредством закрытия игольчатого крана и подвергалась опрессовке на давление 20 МПа (максимальное рабочее давление). Опрессовка проводилась в течение 15 мин после стабилизации давления в основной линии парогенератора. Критерием подтверждения герметичности системы было отсутствие падения давления более 2% за период выдержки. Затем нефтенасыщенный образец породы размещался в кернодержателе непосредственно внутри резиновой манжеты. Свободное пространство кернодержателя заполняли металлическими проставками, к концам кернодержателя присоединялись трубки и навинчивались крышки. После этого систему парогенерации соединяли посредством гибких трубок с системой поддержания горного давления и кернодержателем. Поверх кернодержателя и линии подачи пара устанавливались терморубашка и термоизоляционный материал соответственно с целью минимизации потерь тепла в окружающий воздух. Во внешнем пространстве кернодержателя создавали давление 8 МПа с помощью системы поддержания горного давления. Расход пара составлял 2 см³/мин, температура пара на входе в кернодержатель составляла 250 °С. Прокачка пара через образцы осуществлялась до достижения объема вытесненной

нефти, достаточной для оценки группового состава нефти. Собранная в сепарационную бюретку вода с нефтью подвергалась центрифугированию для отделения нефти в соответствии с п.п. 2.1. После этого выполнялся анализ группового состава нефти в соответствии с п.п. 2.3. В рамках настоящего эксперимента были приняты следующие упрощения:

- контроль параметров давления и температуры на выходе из кернодержателя не осуществлялся ввиду необходимости доработки испытательной оснастки;

- период пропитки, как неотъемлемая часть ПЦО, не предусматривался в рамках настоящего эксперимента;

- эффективные параметры фильтрации рассматривались только с точки зрения обеспечения вытеснения нефти из образца породы, что подтверждалось визуально;

- анализу подвергались только образцы нефти, выделенные из общего профильтрованного объема после центрифугирования.

2.9 Определение фильтрационно-емкостных свойств образца горной породы

Фильтрационно-емкостные свойства горной породы определялись для дальнейшего использования при построении численной модели в программном продукте для геолого-гидродинамического моделирования. В первую образец горной породы, подвергнутый фильтрационным испытаниями в соответствии с п.п. 2.8 экстрагировался растворителем в течение суток и далее высушивался в термошкафу в течение суток при температуре не менее 105 °С.

Открытая пористость и абсолютная проницаемость образца породы определялась на установке ПИК ПП (рисунке 49).



Рисунок 49 – Установка для измерения открытой пористости и абсолютной проницаемости керна ПИК ПП [фото автора]

2.10 Выводы по Главе 2

1. Разработана программа проведения комплексных лабораторных исследований сверхвязкой нефти, включающая оценку исходных параметров нефти, физическое моделирование реакций акватермолиза в автоклаве, фильтрационный тест для имитации условий, наиболее приближенных к пластовым, контроль реологических параметров и группового состава нефти по результатам автоклавных и фильтрационных экспериментов.

2. В соответствии с принципом «перекрестной проверки» сформирован порядок проведения физического моделирования реакций акватермолиза, собран экспериментальный стенд.

3. Сформирован план проведения фильтрационных тестов, сопряженных с рядом существенных допущений, нацеленных исключительно на вытеснение требуемого для дальнейших исследований объема нефти в единых условиях вытеснения. Дополнительно отмечено, что фильтрационный тест не имитирует непосредственно процесс ПЦО и служит для оценки изменения группового состава вытесненной нефти. Собран экспериментальный стенд для проведения фильтрационных экспериментов.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ ДЛЯ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ НЕФТИ

3.1 Результаты определения исходных параметров нефти

Зависимость эффективной вязкости дегазированной нефти от температуры и скорости сдвига представлена на рисунках 50 и 51 соответственно.

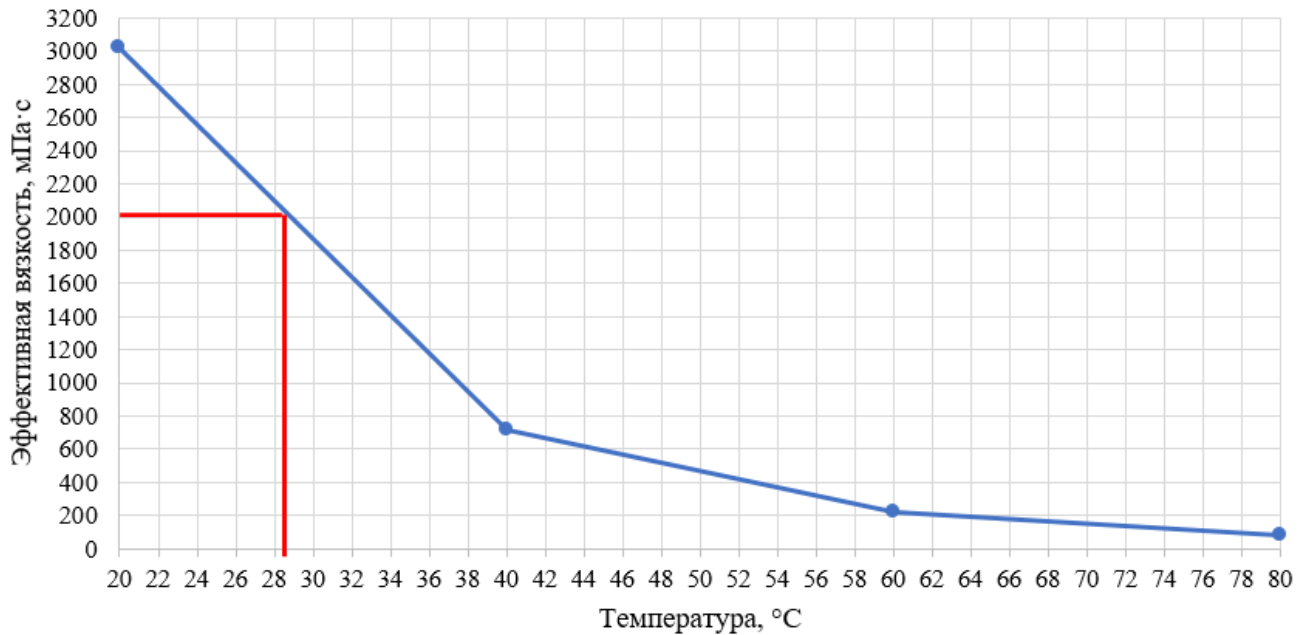


Рисунок 50 – Вязкостно-температурная характеристика нефти (красным пунктиром отмечена вязкость нефти при пластовой температуре) [составлено автором]

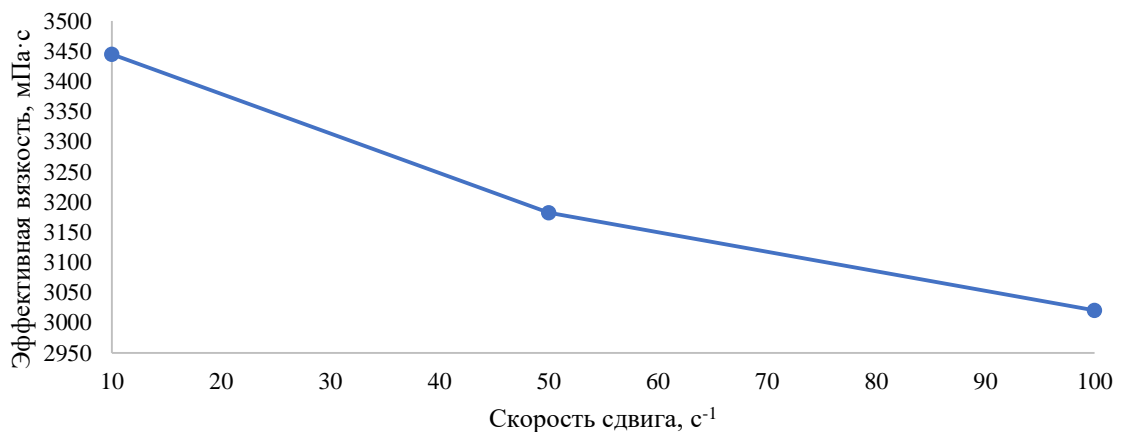


Рисунок 51 – Зависимость эффективной вязкости нефти от скорости сдвига [составлено автором]

При пластовой температуре 28 °С вязкость нефти однозначно превышает 200 мПа·с, что характеризует ее как сверхвязкую в соответствии с утвержденными распоряжением Минприроды России от 01.02.2016 г. «Методическими рекомендациями по применению классификации запасов и ресурсов нефти и горючих газов». Первое значительное снижение вязкости нефти в 76% наблюдается при увеличении температуры нефти с 20 °С до 40 °С. При 60 °С снижение вязкости составляет 70%, при 80 °С – 62%. Таким образом, с ростом температуры процент снижения вязкости уменьшается, и можно предположить (что также подтверждается графически), что эффективная температура для данной нефти лежит в диапазоне от 60 °С до 100 °С.

Зависимость эффективной вязкости нефти от скорости сдвига подтверждает неньютоновский характер течения нефти. Значение эффективной вязкости при скорости сдвига 1 с⁻¹ было исключено из анализа ввиду погрешности при измерении. Такое поведение вязкости нефти связано с высоким содержанием асфальто-смолистых компонентов в нефти, в результате приводящих к снижению молекулярной подвижности составляющих нефтяной дисперсной системы.

Схожий реологический профиль отмечается для нефтей Демкинского месторождения (Республика Татарстан) [11], а также одного из месторождений в Египте, разрабатываемых компанией «EGPC» [35].

3.2 Результаты определения группового состава нефти

Результаты определения группового состава исследуемой нефти представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Групповой состав исследуемой нефти

Насыщенные компоненты	Ароматические компоненты	Смолы	Асфальтены
39,6 %	34,5 %	14,7 %	11,3 %

Суммарное содержание смол и асфальтенов превышает 15%, что классифицирует нефть как высокосмолистую в соответствии с ранее упомянутым нормативным документом. Это также служит обоснованием отмеченного в п.п. 3.1 неньютоновского характера течения нефти. Содержание парафинов в

исследуемой нефти составляет 3,5 %. «Методические рекомендации по применению классификации запасов и ресурсов нефти и горючих газов» относят данную нефть к категории «парафинистые».

На основе подхода, предложенного в работе [10], можно дополнительно классифицировать нефть в разрезе относительного содержания парафинов и асфальто-смолистых компонентов. Отнеся массовое содержание парафинов к сумме смол и асфальтенов, получаем значение 0,13, что определяет нефть как «асфальтеновую». Данная экспресс-оценка может быть подспорьем для определения геолого-технических мероприятий при работе на месторождении исследуемой нефти. Тем не менее, при работе с парафинистыми нефтями необходимо учитывать риски отложения парафинов с увеличением дебита скважины, активным разгазированием добываемой продукции, ухудшением состояния внутренней поверхности насосно-компрессорных труб (НКТ), изменением термобарических параметров пласта и призабойной зоны скважины, изменением состава скважинной жидкости.

3.3 Результаты определения pH водных растворов с прекурсорами катализаторов

Результат прокаливания катализаторной пыли представлен на рисунке 52. Очевидно, что остаточный продукт деятельности исходного цеолитного катализатора (предположительно, кокс) был удален с поверхности частиц пыли.

Это также подтвердилось при оценке потерь массы при прокаливании (таблица 13).



Рисунок 52 – Внешний вид катализаторной пыли после прокаливания

[фото автора]

Таблица 13 – Результат оценки потерь массы при прокаливании катализаторной пыли [составлено автором]

№ тигля	m_T , г	m_{T+N}^{20} , г	m_N^{20} , г	m_{T+N}^{800} , г	m_N^{800} , г	ППП, %
1	30,5024	35,4014	4,899	35,3430	4,8406	1,2
2	31,4704	36,0692	4,5988	36,0158	4,5454	1,2
3	27,4771	32,8488	5,3717	32,7824	5,3053	1,2

Итого среднее значение потерь массы при прокаливании составило 1,2%. Как правило, содержание кокса в отработанном катализаторе не должно превышать 1%, в противном случае достигается предельное загрязнение активных центров катализатора. После подготовки водного раствора с катализаторной пылью было отмечено мгновенное осаждение частиц на дно лабораторного стакана, отсутствие частиц катализаторной пыли во взвешенном состоянии. Данная ситуация отмечалась как для загрязненной, так и для очищенной катализаторной пыли. Это является существенным ограничением для осуществления закачки пара в скважину, поскольку вся предполагаемая активная часть будет осаждаться в емкостях подготовки воды, парогенераторе, технологических трубопроводах и не достигать целевой зоны в околоскважинном пространстве. Катализаторная пыль также подтвердила высокую адсорбционную способность при добавлении небольшого количества воды на твердой поверхности (рисунок 53).



Рисунок 53 – Адсорбция катализаторной пыли с водой на твердой поверхности [фото автора]

Таким образом, подтверждаются высокие связующие характеристики катализаторной пыли, что, предположительно, связано с содержанием в ней алюмосиликатов. Это оправдывает успешное применение катализаторной пыли в качестве адсорбентов для извлечения тяжелых металлов из сточных вод, при производстве цементного клинкера, бетонов, строительных растворов, дорожных оснований, асфальтобетона, керамических изделий.

В таблице 14 представлены значения pH водных растворов с исследуемыми прекурсорами катализаторов. Базовое значение pH используемой в экспериментах дистиллированной воды составляет 6,844.

Таблица 14 – Значения pH водных растворов исследуемых прекурсоров катализаторов [составлено автором]

Прекурсор	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Катализаторная пыль
Среднее значение pH по результатам трех измерений	5,844	5,693	3,765	4,214	Отсутствие влияния на pH раствора

Наибольшая близость к нейтральной среде обеспечивается посредством использования аммония молибденовокислого, что может минимизировать как неорганические, так и органические отложения в процессе ПЦО. Сульфаты Fe и Cu формируют более кислые среды. Значения pH растворов с использованием промышленной воды, а также фактический pH теплоносителя непосредственно в околоскважинном пространстве будут однозначно отличаться от полученных значений с использованием дистиллированной воды. Это подчеркивает необходимость проведения комплексных исследований водной среды при обосновании дизайна ПЦО. При этом можно предположить, что в масштабах промысла влияние того или иного прекурсора на снижение вязкости нефти будет более значительным относительно влияния на кислотность среды и риск соответствующих отложений.

3.4 Результаты физического моделирования реакций акватермолиза

Результат оценки влияния соотношения воды к нефти при моделировании реакций некаталитического акватермолиза представлен на рисунке 54. Измерение вязкости образцов нефти осуществлялось при скорости сдвига 100 с^{-1} ввиду того, что при малых оборотах измерительной системы при более высоких температурах кривые вязкости были неинформативными. В первую очередь необходимо отметить, что включение воды в реакционную смесь способствует снижению вязкости нефти, что подтверждает протекание реакции сдвига фаз вода – газ (п.п. 1.3) и способность воды к донорству водорода. Очевидно снижение вязкости нефти с увеличением соотношения вода – нефть, при этом максимальное значение 39% достигается при соотношении равном 0,5. При этом при более высоких температурах разница в вязкости нефти при различных соотношениях вода – нефть становится несущественной. В этой связи в дальнейших экспериментах вода с нефтью добавлялись в реактор в соотношении 0,3.

Важно отметить, что при более высоких температурах наблюдается более резкое снижение вязкости. Это означает, что вязкость исследуемой нефти более чувствительна к изменениям температуры, чем к количеству воды в реакционной смеси.

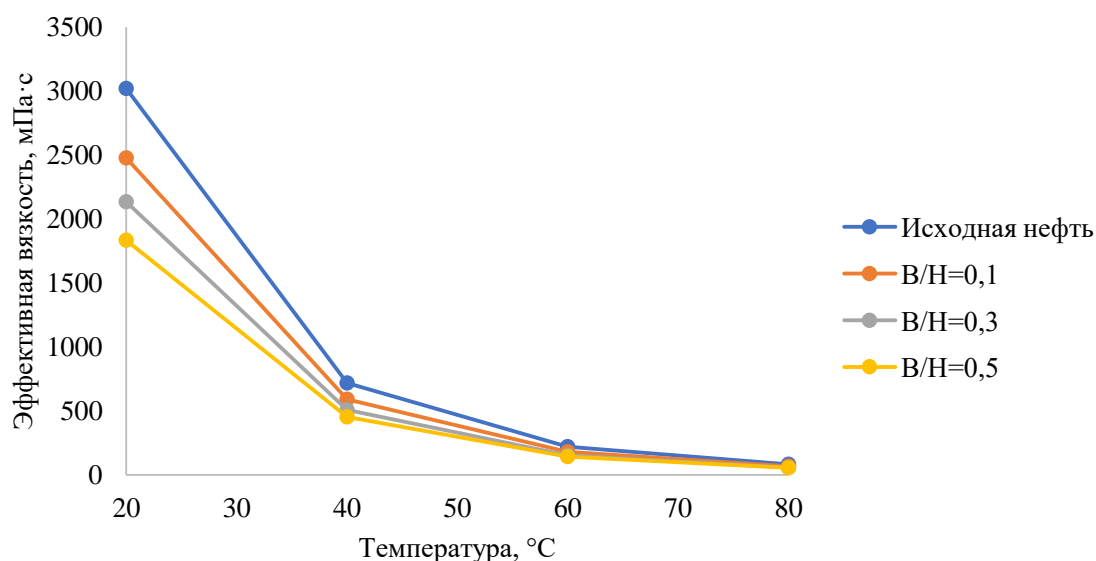


Рисунок 54 – Вязкостно-температурная характеристика нефти после некаталитического акватермолиза при различных соотношениях вода – нефть
[составлено автором]

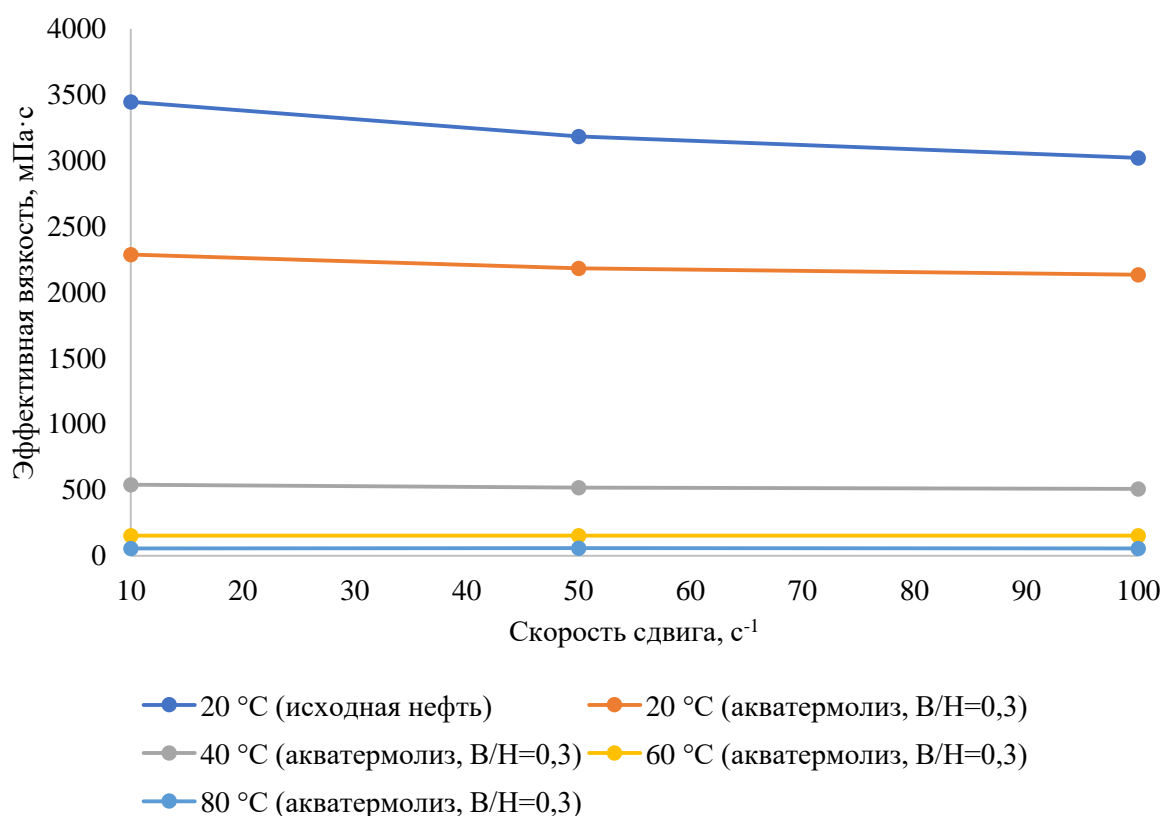


Рисунок 55 – Зависимость эффективной вязкости нефти от скорости сдвига при некаталитическом акватермолизе при разных температурах [составлено автором]

Графические зависимости, представленные на рисунке 55 позволяют сделать вывод, что в случае некаталитического акватермолиза практически полностью исключается влияние скорости фильтрации на вязкость нефти, что в целом подтверждает эффективность воздействия высокотемпературным агентом.

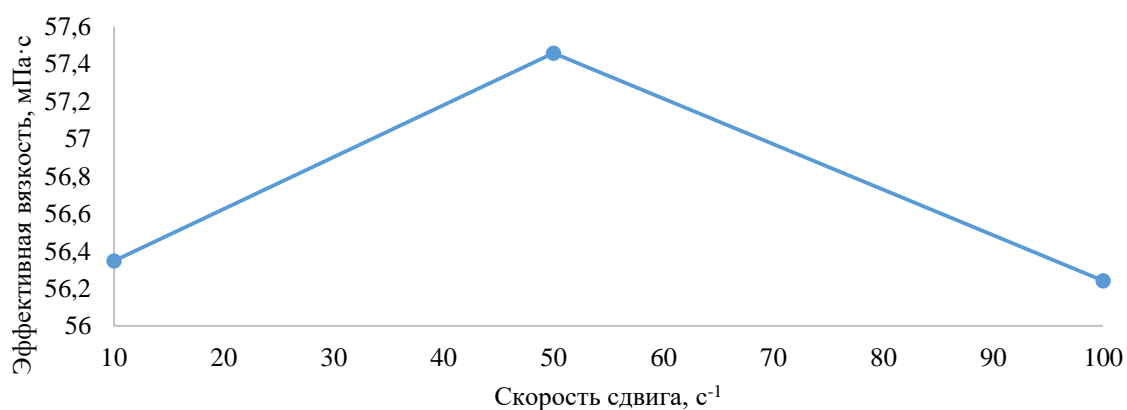


Рисунок 56 – Зависимость эффективной вязкости нефти от скорости сдвига при температуре 80 °C после некаталитического акватермолиза (В/Н=0,3) [составлено автором]

При этом, при более близком рассмотрении кривой, показывающей зависимость вязкости нефти от скорости сдвига при температуре 80 °С, после некаталитического воздействия (рисунок 56) отмечается проявление аномалии вязкости исследуемой нефти. Это подчеркивает неньютоновский характер течения флюида, однако не может считаться показателем высокой вероятности органических отложений в призабойной зоне пласта, поскольку значения вязкости отличаются друг от друга в диапазоне от 0,2% до 2%.

На рисунке 57 представлена зависимость вязкости нефти от температуры после акватермолиза в присутствии различных прекурсоров. Использование аммония молибденовокислого способствовало максимальному снижению вязкости 38% относительно некаталитического воздействия. Близкий эффект 34% получен при использовании сульфата Ni. Использование сульфатов Cu и Fe обеспечило практически сопоставимое снижение вязкости 26% и 27% соответственно. Применение катализаторной пыли в качестве катализатора продемонстрировало отрицательный эффект, вязкость исследуемой нефти при температуре 20 °С увеличилась на 4%. При этом поведение вязкостной кривой с добавлением катализаторной пыли предлагается к более детальному рассмотрению (рисунок 57).

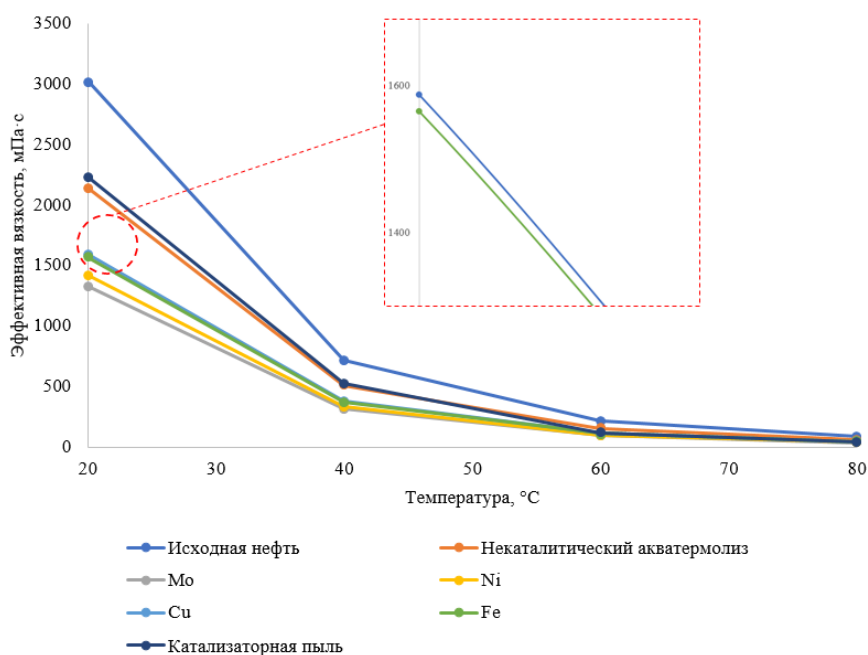


Рисунок 57 – Вязкостно-температурная характеристика нефти после каталитического акватермолиза [составлено автором]

В целях уточнения поведения вязкостной кривой катализаторная пыль добавлялась в реакционную смесь дополнительно в концентрации 1% масс. по нефти. В результате эксперимента идентифицируются три зоны на реологической кривой, характеризующие различное влияние катализаторной пыли на вязкость исследуемой нефти (рисунок 58). Так, в диапазоне температур 20–38 °С наблюдается негативное воздействие катализаторной пыли с тенденцией на выравнивание значений ближе к концу температурного интервала. Такой эффект можно связывать с неполным удалением катализаторной пыли из образца нефти после выдержки в автоклаве, а также необходимостью проведения дополнительных процедур по регенерации свойств катализаторной пыли. В результате при остывании нефти ее высокомолекулярные компоненты, содержащие переходные металлы, связываются частицами пыли, обладающими высокими адсорбционными свойствами, что приводит к укреплению химических связей и формированию менее подвижной структуры. Визуально подтверждение данного эффекта можно увидеть на рисунке 59.

При этом в зоне «1», соответствующей температурному интервалу 38 – 45 °С, отмечается разветвление кривых с достижением эффекта по снижению вязкости в 3% относительно некаталитического воздействия при добавлении пыли в концентрации 1% масс. по нефти. В зоне «2», соответствующей температурному интервалу 45 – 80 °С, обеспечивается снижение вязкости в 22% при температуре 60 °С и максимальное снижение вязкости 32% при температуре 80 °С при добавлении пыли в концентрации 5% масс. по нефти. Такие результаты можно объяснить чередованием связующих и каталитических свойств отработанного катализатора, сложным межмолекулярным взаимодействием смол, асфальтенов с продуктом на основе цеолита и алюмосиликатов, недостаточной очисткой образцов нефти от катализаторной пыли, а также особенностями измерения вязкости нефти, что наиболее характерно для зоны «2», где процент снижения вязкости находится в диапазоне погрешности прибора. Полученные значения изменения вязкости в зоне «3» предлагается считать наиболее информативными.

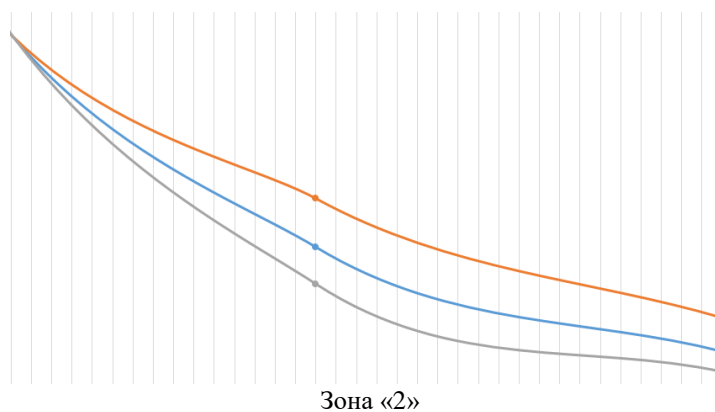
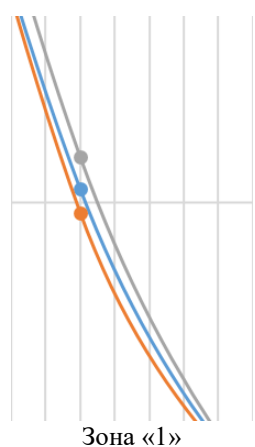
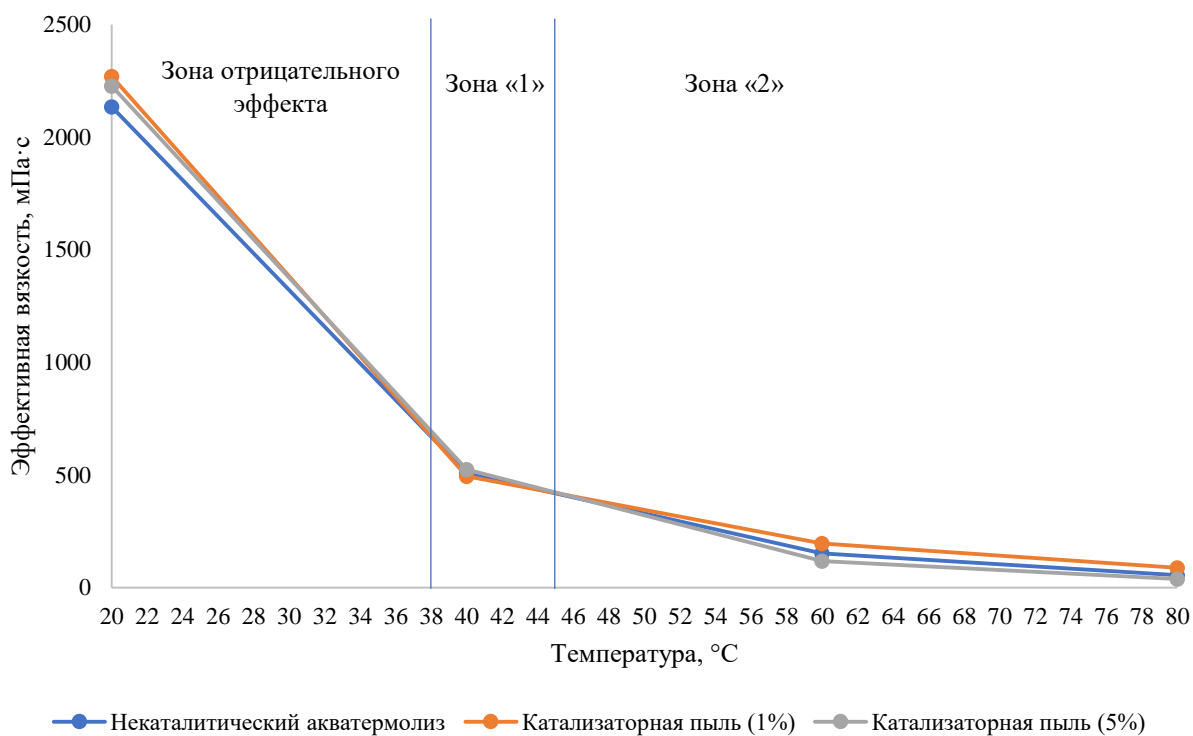


Рисунок 58 – Вязкостно-температурная характеристика нефти после каталитического акватермолиза в присутствии катализаторной пыли [составлено автором]



Рисунок 59 – Визуальная фиксация связующих свойств катализаторной пыли [фото автора]

Необходимо отметить, что вязкость нефти, измеренная при температуре 80°C, после завершения автоклавных экспериментов в присутствии катализаторной пыли, аммония молибденовокислого и сульфата Ni достигает практически сопоставимых значений (рисунок 60).

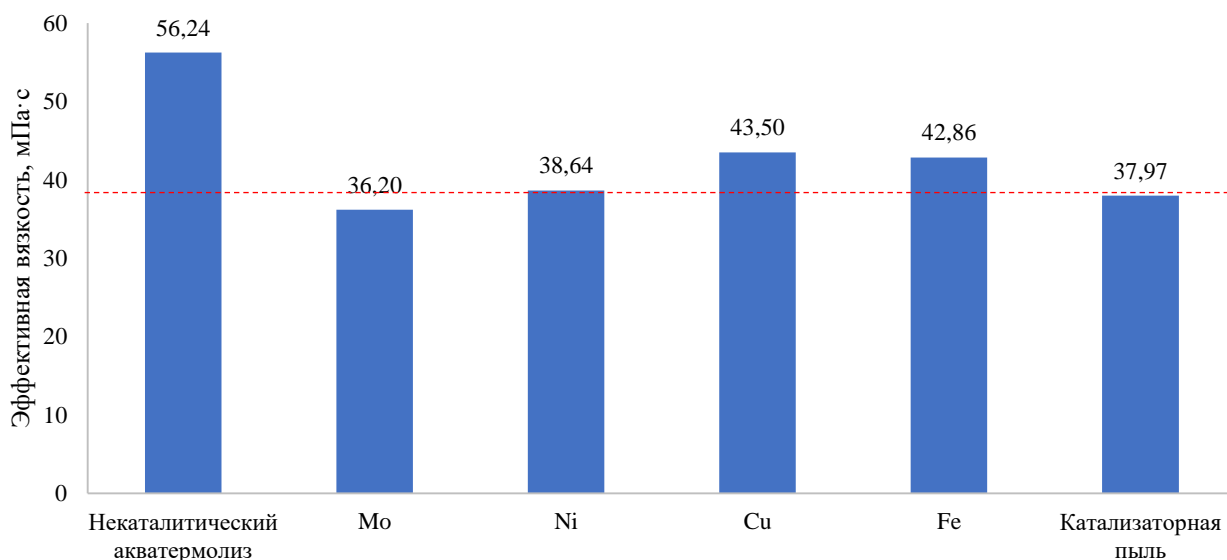


Рисунок 60 – Измеренные значения эффективной вязкости нефти при температуре 80°C после акватермолиза [составлено автором]

При этом максимальное снижение вязкости обеспечивает прекурсор на основе молибдена, а катализаторная пыль способствует большему снижению вязкости в сравнении с прекурсором на основе Ni. Несмотря на это, существенными ограничениями в использовании катализаторной пыли на промысле являются: связующие свойства, невозможность удержания во взвешенном состоянии и, как следствие, необходимость подбора несущего реагента, необходимость реализации комплексного подхода по регенерации отработанного катализатора, высокая вероятность нестабильности свойств катализаторной пыли в зависимости от партии, высокие риски кольматации призабойной зоны пласта, необходимость более углубленного изучения состава и свойств катализаторной пыли, в том числе при взаимодействии с различными углеводородными компонентами, необходимость модернизации оборудования системы сбора и подготовки нефти для очистки нефти от катализаторной пыли.

С учетом того, что аммоний молибденовокислый обеспечил достижение максимального снижения вязкости нефти, был проведен дополнительный анализ влияния Мо на ранее выявленную аномалию вязкости (рисунок 61).

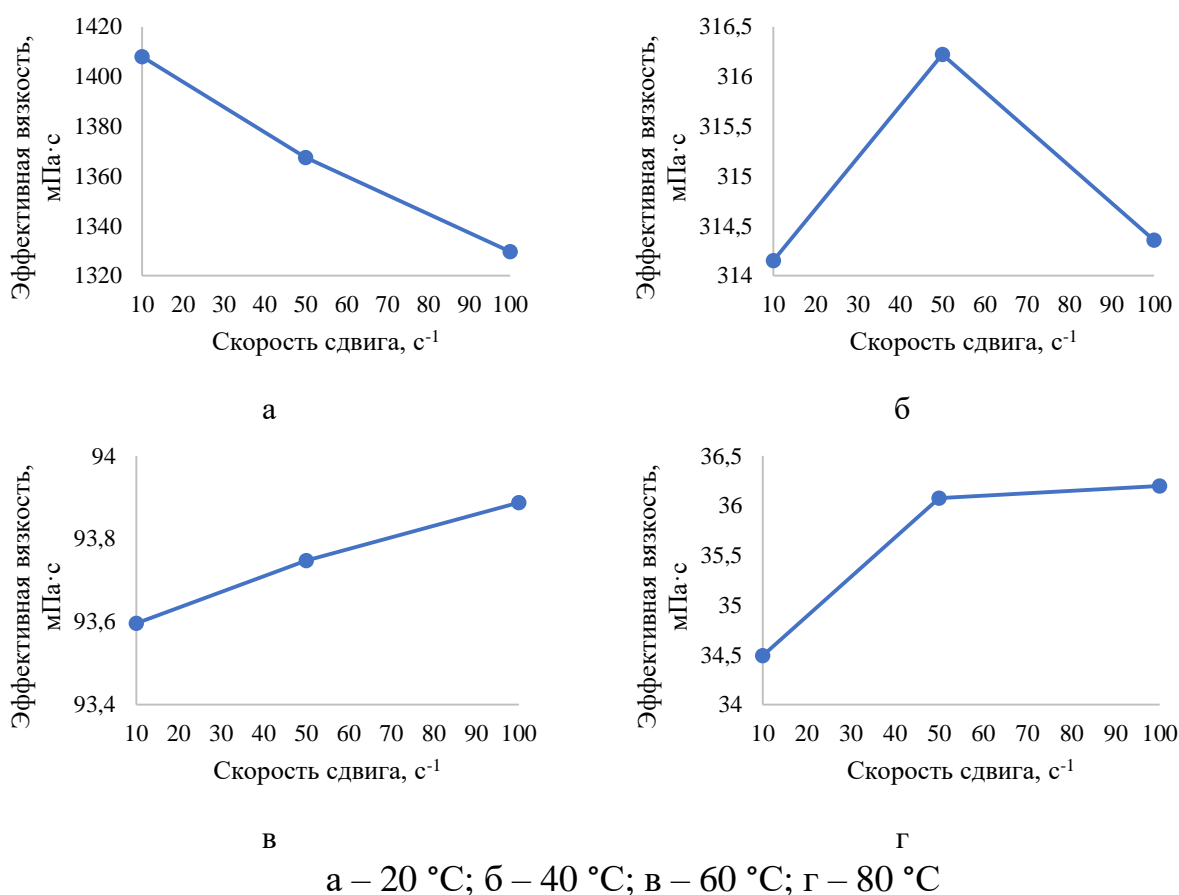


Рисунок 61 – Зависимость эффективной вязкости нефти от скорости сдвига при различных температурах после акватермолиза в присутствии аммония молибденовокислого [составлено автором]

Значения вязкости нефти для различных температур при скорости сдвига 1 с⁻¹ были неинформативными ввиду частичного облагораживания нефти в присутствии катализатора и достижения снижения вязкости, поэтому при анализе не учитывались. Очевидно, что реологические кривые в диапазоне температур от 40 до 80 °C демонстрируют проявление аномалий вязкости нефти. Такое поведение кривых предположительно связано с неполной очисткой образца нефти после автоклавных тестов от частиц переходного металла, которые в результате могли послужить связующими звеньями в асфальто-смолистых структурах, демонстрируя более явно неньютоновские свойства нефти. Однако важно подчеркнуть, что значения вязкости при различных скоростях сдвига отличаются

друг от друга в пределах 5%, что несущественно в масштабах движения нефти в поровых каналах. Также напрашивается вывод о необходимости более обоснованного подбора типа прекурсора катализатора для исследуемой нефти – альтернативного водорастворимого с другим кислотным остатком, нефтерастворимого, способствующего более равномерному распределению катализатора в нефти или ионной жидкости.

Таким образом, для исследуемой нефти был уточнен порядок переходных металлов с точки зрения их каталитической активности при внутрислоеобразовании:



Полученный эффект от применения прекурсора на основе молибдена находит обоснование в исследованиях различных ученых. Так, в работах [31, 142, 52] установлено, что молибден способствует большему выходу именно жидкой фракции и снижению количества кокса, что было подтверждено результатами испытаний в жестких условиях (460 °C). Данный факт подтверждается также значительным влиянием молибдена на разрушение асфальтенов и смол. В работе [90] установлено, что прекурсоры на основе Mo образуют непосредственно в пласте сульфиды и оксиды Mo, являющиеся непосредственно катализаторами, а их активность распределяется следующим образом: $\text{MoS}_2 > \text{MoO}_3 > \text{MoO}_2$. Этими же авторами доказано, что образующиеся непосредственно в пласте сульфиды Mo практически в 10 раз меньше сульфидов других переходных металлов, что говорит об их меньшей удельной поверхности и, как следствие, меньшей активности. Помимо этого, доказано [187], что осаждение катализатора MoO_3 в песчанике не приводит к перепаду давления и не препятствует течению флюида. Исследование катализатора на основе молибдена подтвердило дополнительный механизм разрушения C-O и C-N связей [175]. Молибден как активный металл демонстрирует более высокое снижение молекулярной массы нефти и серы в смолах, чем Fe и Ni с использованием того же лиганда из-за его более высокой способности к гидрированию, что способствует дальнейшему раскрытию ароматических колец [76].

Следующим шагом в рамках настоящего исследования был выполнен подбор наиболее эффективной концентрации аммония молибденовокислого. Результаты представлены на рисунке 62.

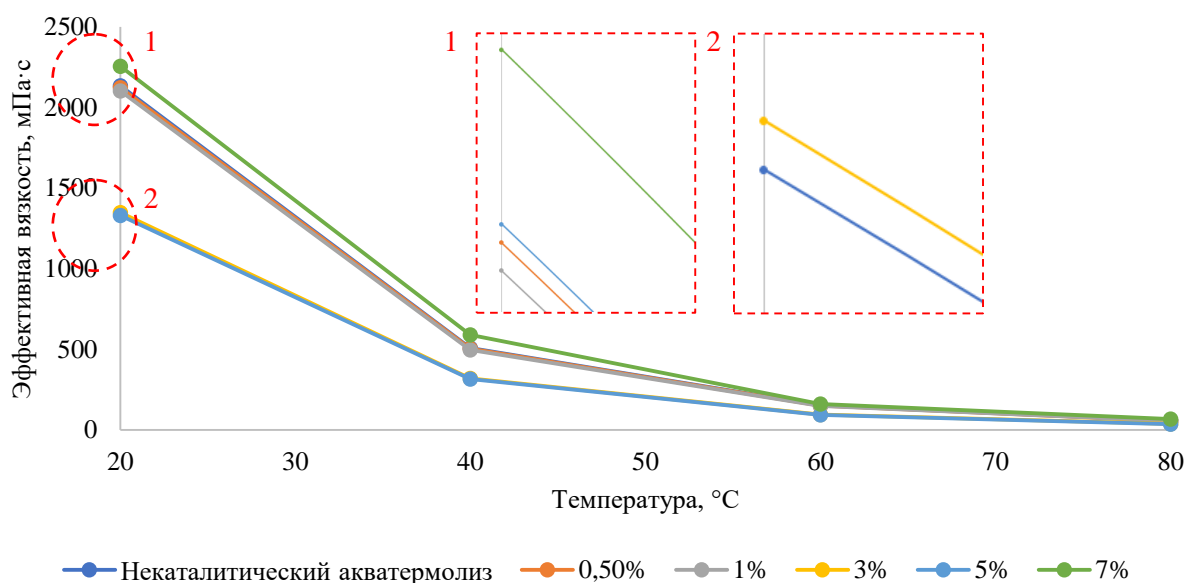


Рисунок 62 – Вязкостно-температурная характеристика нефти после каталитического акватермолиза с прекурсором на основе молибдена в различных концентрациях [составлено автором]

Добавление прекурсора в концентрации 5% масс. по нефти обеспечивает при температуре 20 °С максимальное снижение вязкости нефти 38%, но практически сопоставимое относительно использования прекурсора в концентрации 3% масс. по нефти – 37%. При формировании технико-экономического обоснования дизайна ПЦО с дополнительной закачкой прекурсоров катализаторов меньшее снижение вязкости может быть оправдано высокой ценой исходного сырья и последующего синтеза. Стоит отметить, что аммоний молибденовокислый, добавленный в реакционную смесь в концентрациях 0,5% и 1% масс. по нефти практически не способствует снижению вязкости нефти, что объясняется недостаточным количеством молекул переходных металлов для катализа реакции акватермолиза. Снижение вязкости нефти в этих случаях составляет до 2%. Важно отметить, что повышение концентрации прекурсора всего на 2% масс. по нефти увеличивает эффект более чем на 35%. Такой скачок вязкости предположительно связан с достижением

пороговой концентрации катализатора в реакционной смеси, что привело к дестабилизации не отдельных молекулярных компонентов, а всей системы в целом. С другой стороны, прекурсор в концентрации 7% масс. по нефти оказывает отрицательный эффект на вязкость нефти, увеличивая ее на 6%. Такой результат связан с превышением эффективной массовой концентрации переходного металла в реакционной смеси, в результате агрегирование частиц металла с образованием крупных комплексов с асфальтенами становится более интенсивным процессом относительно каталитического облагораживания нефти.

Дополнительно прекурсор катализатора на основе Ni (как второй по эффективности в ряду активности) был протестирован в реакционной смеси в концентрациях 1% и 3% масс. по нефти. Результаты представлены на рисунке 63.

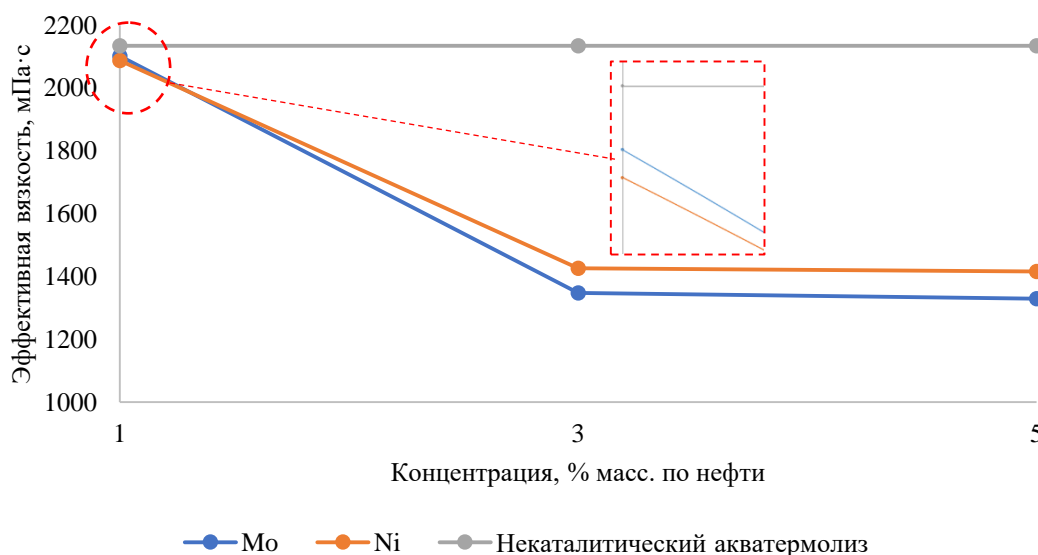


Рисунок 63 – Зависимость эффективной вязкости нефти после автоклавных тестов от концентрации прекурсоров на основе Mo и Ni в реакционной смеси
[составлено автором]

Необходимо отметить, что сульфат Ni в концентрации 1% масс. по нефти обеспечивает большее снижение вязкости относительно аммония молибденовокислого. Однако разница в эффекте составляет около 0,7%, что несущественно в масштабе промышленных работ.

Далее выполнялась оценка влияния предварительного механического перемешивания реакционной смеси на характер снижения вязкости нефти. При реализации процесса ПЦО закачиваемый пар продвигается в околоскважинном

пространстве продуктивного пласта по пути наименьшего сопротивления, то есть через наиболее крупные эффективные поры. В период пропитки инициируется интенсивное изменение насыщенности в зоне пласта, находящейся под воздействием пара, обусловленное капиллярными силами. В результате горячий конденсат за счет вытеснения меняется местами с тяжелой нефтью, что непосредственно является физической основой ПЦО. Таким образом, непрерывное перемешивание пара и нефти в процессе капиллярной пропитки не обеспечивается. В случае использования водорастворимых прекурсоров, предположительно, контакт пара, образованного непосредственно в пласте катализатора и нефти будет наблюдаться в следующих случаях (условное наименование – фазах):

- в процессе закачке теплоносителя в пласт (фаза 1);
- в процессе перераспределения насыщенности в результате вытеснения нефти конденсатом (фаза 2);
- после вытеснения нефти в поры большего размера, в которых на этапе закачке пара адсорбируются частицы катализатора (оксиды или сульфиды Mo) (фаза 3).

Чтобы приблизиться к пониманию, в каком состоянии находятся водная и нефтяная фазы в околоскважинном пространстве в процессе ПЦО, необходим комплекс стендового оборудования, способный воспроизводить условия, максимально приближенные к пластовым. В этой связи в рамках настоящего исследования был дополнительно рассмотрен вариант, предполагающий отсутствие смещения нефти и воды. Результаты измерения вязкости нефти после каталитического акватермолиза в присутствии аммония молибденовокислого без предварительного перемешивания нефти и воды представлены на рисунке 64.

Предварительное перемешивание реакционной смеси в случае прекурсоров на основе Mo и Ni обеспечивает дополнительный эффект по снижению вязкости (относительно эксперимента без перемешивания в присутствии прекурсора на основе Mo) 8% и 4% соответственно. Таким образом, каталитическое внутрипластовое облагораживание нефти будет осуществляться даже без

большееобъемного контакта частиц катализатора с тяжелой нефтью. Можно предполагать, что данный дополнительный эффект будет достигаться при переходе от фазы 1 до фазы 3, описанных ранее (условно показано на рисунке 65).

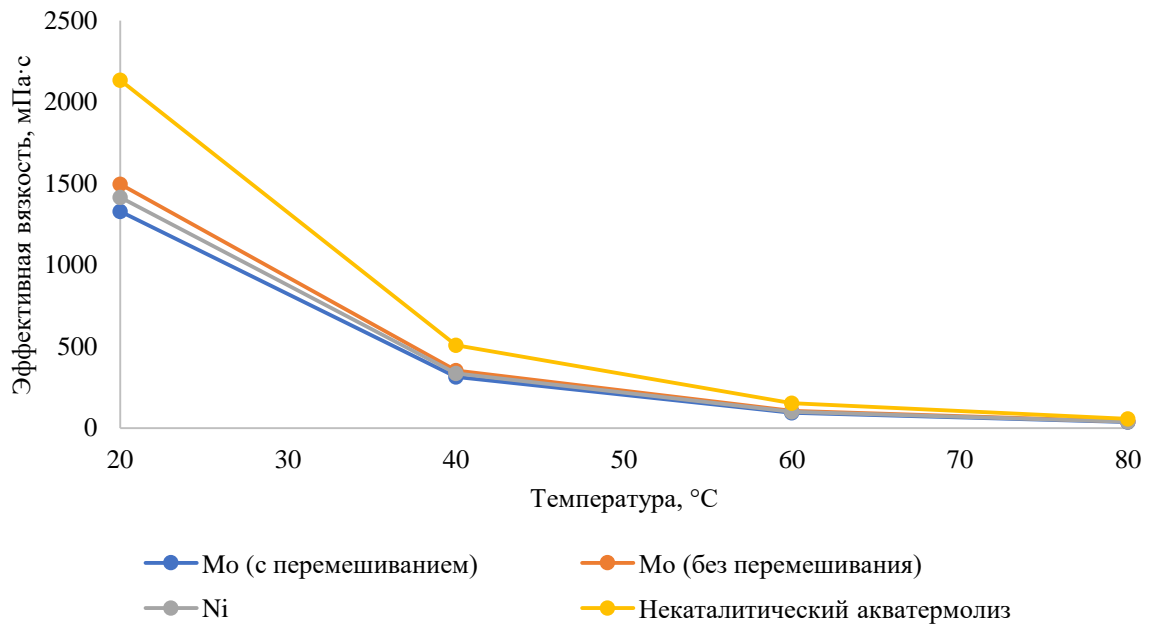


Рисунок 64 – Вязкостно-температурная характеристика нефти после каталитического акватермолиза без предварительного перемешивания [составлено автором]

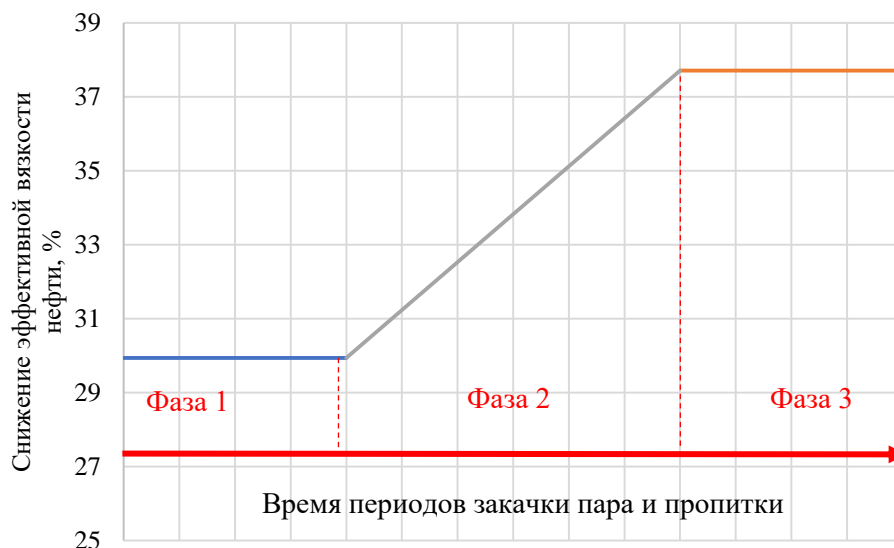


Рисунок 65 – Снижение эффективной вязкости нефти при реализации этапов закачки пара и пропитки цикла ПЦО [составлено автором]

Следующим шагом был проведен автоклавный тест с целью оценки возможности достижения дополнительного снижения вязкости относительно некаталитического воздействия при меньшем водонефтяном соотношении за счет

использования аммония молибденовокислого. Результаты представлены на рисунке 66.

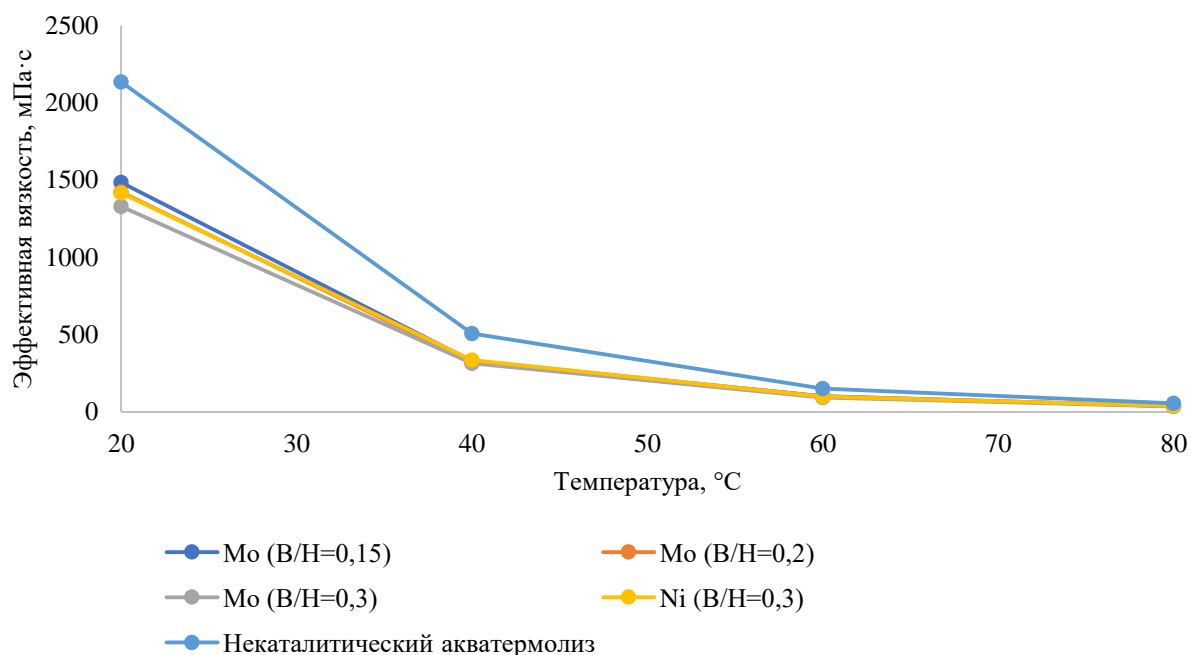


Рисунок 66 – Вязкостно-температурная характеристика нефти после каталитического акватермолиза при различных соотношениях воды к нефти [составлено автором]

Так, при соотношениях воды к нефти в реакционной смеси 0,2 и 0,15 потери в эффекте по снижению вязкости составляют 7% и 12% соответственно, при этом относительно некаталитического воздействия эффект для данных соотношений составляет 33% и 30% соответственно. Таким образом получается, что эффект от прекурсора на основе Мо в концентрации 5% масс. по нефти при соотношении воды к нефти равном 0,2 превышает эффект от прекурсора на основе Ni в концентрациях 1% и 3% масс. по нефти и на основе Мо в концентрации 1% масс. по нефти при соотношении воды к нефти равном 0,3. В свою очередь эффект от прекурсора на основе Мо в концентрации 5% масс. по нефти при соотношении воды к нефти равном 0,15 превышает эффект от этого же прекурсора в концентрации 1% масс. по нефти при соотношении воды к нефти равном 0,3. Это необходимо иметь ввиду при формировании технико-экономического обоснования дизайна ПЦО (с учетом стоимости электроэнергии в регионе,

условий подготовки воды для закачки, логистических условий, схемы обвязки устья скважины при проведении ПЦО).

В результате была установлена зависимость снижения вязкости нефти после акватермолиза в присутствии прекурсора на основе молибдена для различных соотношений воды к нефти (рисунок 67).

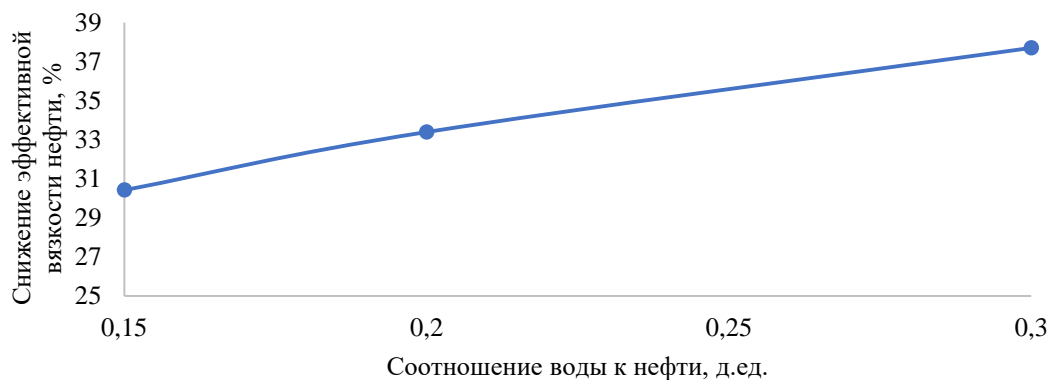


Рисунок 67 – Зависимость снижения эффективной вязкости нефти после акватермолиза с прекурсором на основе молибдена от соотношения воды к нефти [составлено автором]

Необходимо отметить, что практически сопоставимые вязкостные кривые наблюдаются в случае использования прекурсора на основе Mo при соотношении воды к нефти равном 0,2 и прекурсора на основе Ni и соотношении воды к нефти равном 0,3, что говорит о возможности Mo более эффективно влиять на паронефтяное соотношение. Аммоний молибденовокислый, добавленный в реакционную смесь в концентрации 5% масс. по нефти при соотношениях воды к нефти 0,15 и 0,2 относительно сульфата Ni в той же концентрации при соотношении воды к нефти равном 0,3 обеспечил дополнительное снижение вязкости при температурах 40 °С и 80 °С после акватермолиза до 5%, что может быть связано с погрешностью при измерении.

Следующим шагом была выполнена оценка возможности выхода за нижнюю границу реакций акватермолиза (200°С) за счет включения в реакционную смесь аммония молибденовокислого в установленной эффективной концентрации. Результаты представлены на рисунке 68.

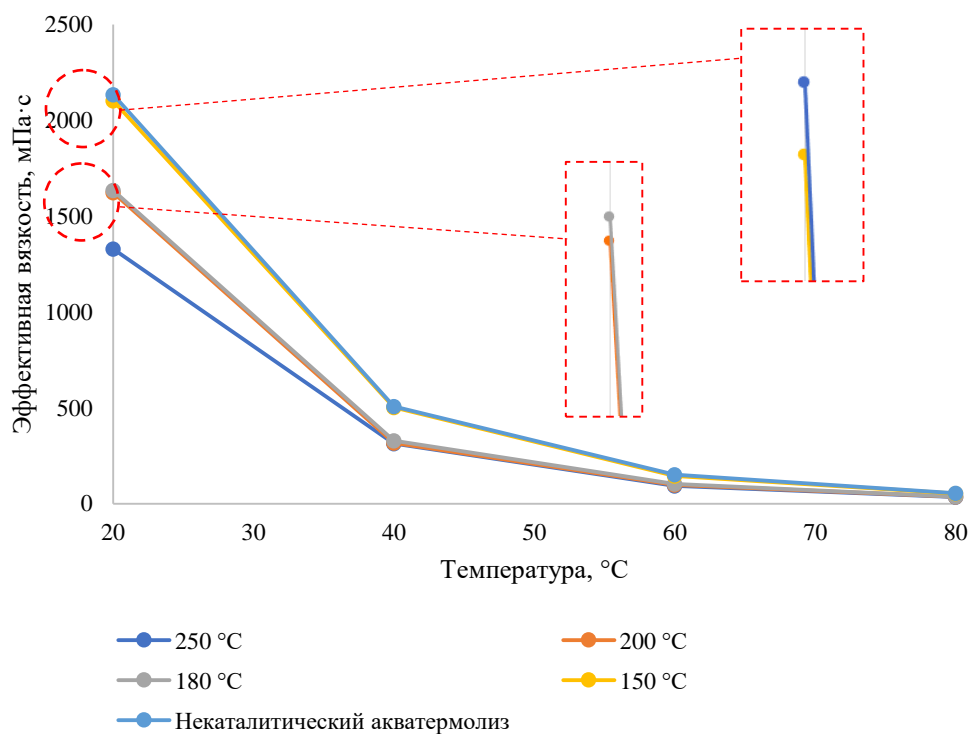


Рисунок 68 – Вязкостно-температурная характеристика нефти после каталитического акватермолиза при более низких температурах выдержки [составлено автором]

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что образуемый непосредственно в пласте в процессе облагораживания исследуемой нефти катализатор на основе молибдена позволяет расширить нижнюю границу реакций акватермолиза. Так, при температурах выдержки в автоклаве 200 °C и 180 °C было достигнуто снижение вязкости нефти 24% и 23% соответственно относительно некаталитического воздействия. После выдержки при температуре 150 °C вязкостная кривая практически сопоставима с кривой после некаталитического акватермолиза, при этом при температуре 20 °C снижение вязкости нефти находится в пределах погрешности вискозиметра и составляет до 2%.

Дополнительно в рамках настоящего исследования был проведен автоклавный тест с прекурсором на основе Mo в эффективной концентрации в течение 6 и 12 ч выдержки. Результат представлен на рисунке 69.

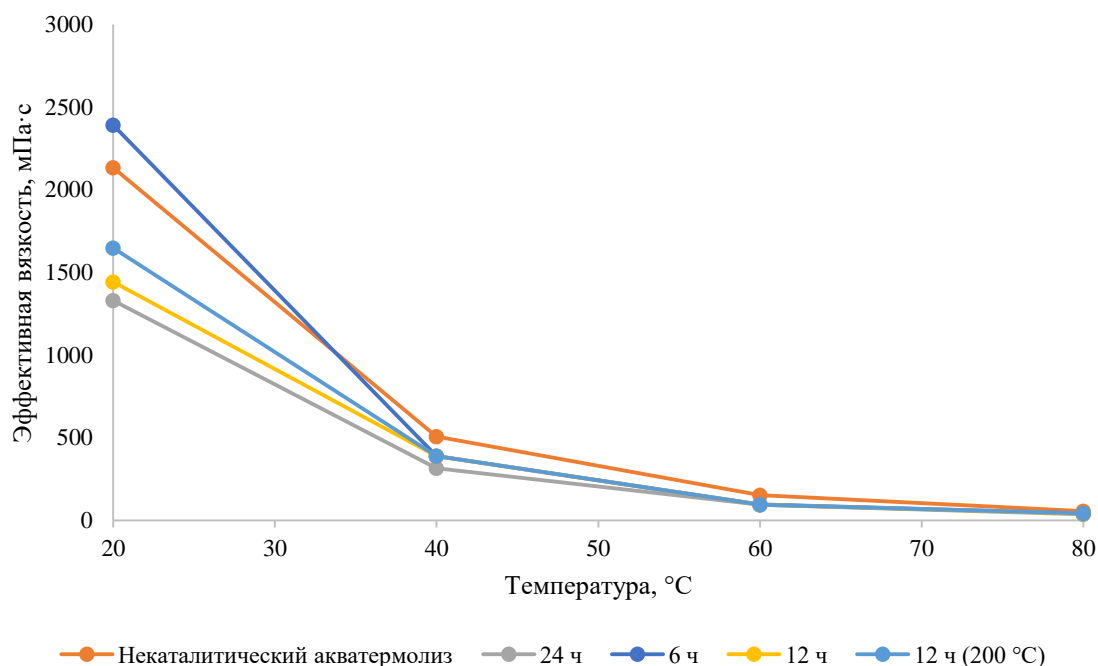


Рисунок 69 – Вязкостно-температурная характеристика нефти после каталитического акватермолиза при различном времени выдержки [составлено автором]

По полученному графику очевидно увеличение вязкости нефти при температуре 20 °С после выдержки в течение 6 ч относительно некаталитического воздействия, которое составляет 12%. Для данного времени реакции стоит отдельно рассмотреть изменения вязкости в диапазоне температур 40–80 °С. Наблюдается схожее поведение вязкостных кривых после каталитического акватермолиза для 24 ч, 12 ч и 6 ч выдержки. Помимо этого, после выдержки в течение 6 ч вязкость нефти при температурах 40 °С, 60 °С и 80 °С снижается на 23%, 37% и 24% соответственно относительно некаталитического воздействия. Таким образом, максимальный эффект по облагораживанию для выдержки 6 ч отмечается при температуре исследования вязкости равной 60 °С.

Предполагается, что за более короткое время выдержки катализатор на основе Мо проявляет как каталитические свойства, которые сильнее проявляются для нефти при температурах от 40 °С до 80 °С, так и связующие свойства, что сказывается на снижении эффекта акватермолиза для нефти при температуре 20 °С. Время выдержки 12 ч обеспечило снижение вязкости 32% относительно

некаталитического акватермолиза. Более точная оценка влияния времени выдержки на характер изменения вязкости нефти, а также установление фактической точки перехода к преобладанию каталитических свойств требует проведения дополнительных экспериментов в широких временных интервалах. Дополнительно с целью будущего расчета кинетических параметров реакции каталитического акватермолиза была построена вязкостная характеристика нефти после ее облагораживания при температуре 200 °С в течение 12 ч. Стоит отметить близость полученной кривой к кривой вязкости после акватермолиза при температуре 250 °С за то же время выдержки. Снижение вязкости составило 23% относительно некаталитического воздействия.

Руководствуясь программой экспериментов, был проведен автоклавный тест с включением в реакционную смесь 2 мл донора водорода этанола. Результаты по измерению вязкости после облагораживания представлены на рисунке 70.

Включение этанола в реакционную смесь способствовало дополнительному снижению вязкости нефти 39% относительно эксперимента с катализатором, при этом совокупный эффект относительно некаталитического воздействия составил 62%, что подтверждает значительную роль внесения дополнительного водорода в процесс облагораживания тяжелой нефти. В рамках настоящего исследования дополнительные концентрации донора водорода не тестировались, поскольку основное внимание уделялось подбору наиболее эффективных условий каталитического процесса.

По результатам вышеописанных экспериментов была проведена оценка влияния различных параметров на процесс каталитического акватермолиза исследуемой нефти в присутствии аммония молибденовокислого (рисунок 71).

Представленные зависимости показывают, как снижалась вязкость исследуемой нефти после каталитического акватермолиза при варьировании параметрами эксперимента: температура выдержки, концентрация прекурсора, водонефтяное соотношение.

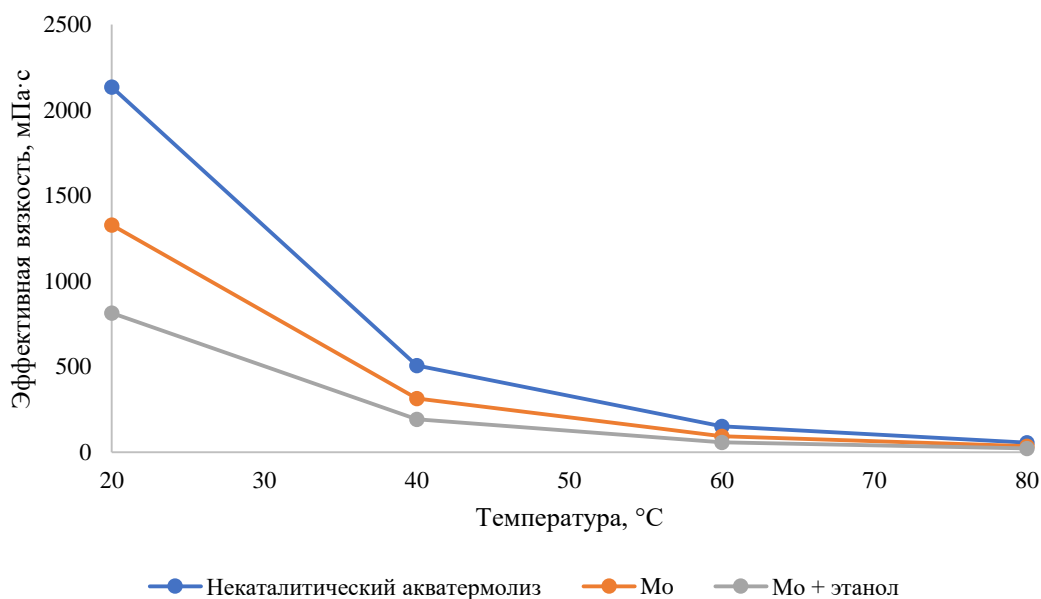


Рисунок 70 – Вязкостно-температурная характеристика нефти после каталитического акватермолиза в присутствии донора водорода [составлено автором]

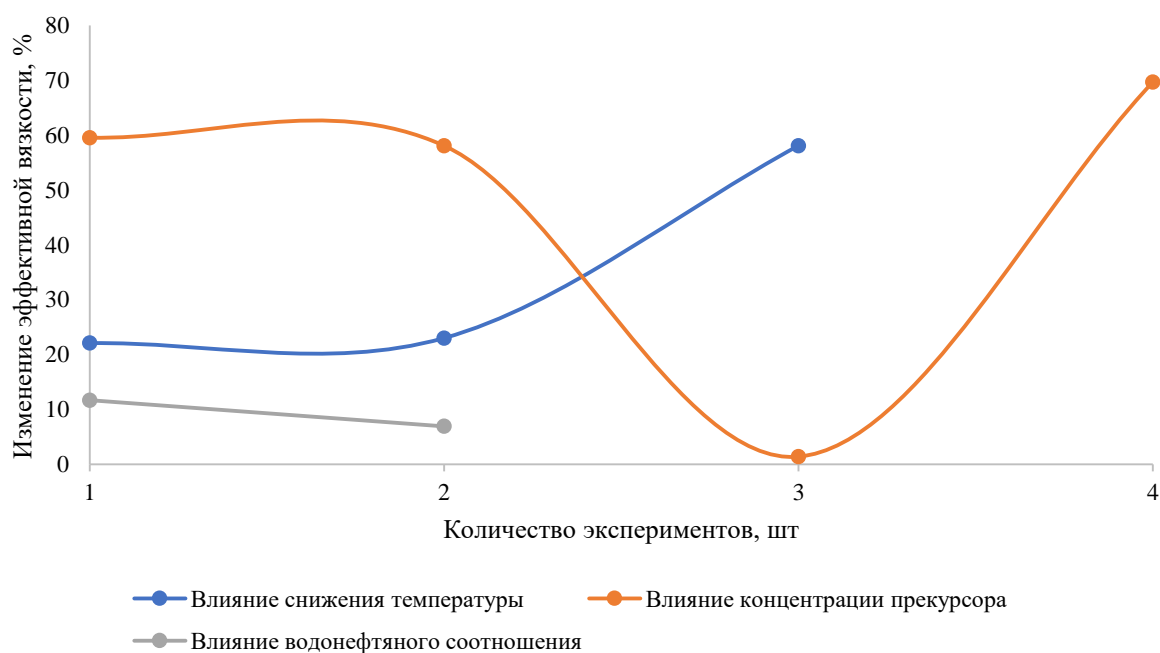


Рисунок 71 – Степень влияния различных параметров акватермолиза на снижение эффективной вязкости нефти [составлено автором]

Таким образом, указанные параметры для исследуемой нефти и наиболее эффективного прекурсора могут быть упорядочены следующим образом по степени влияния на вязкостную характеристику:

Концентрация прекурсора > Температура реакции > Водонефтяное соотношение.

Исследование группового состава нефти осуществлялось для образцов исходной нефти, нефти после некаталитического акватермолиза и нефти после каталитического акватермолиза в присутствии аммония молибденовокислого в эффективной концентрации. Результаты представлены на рисунке 72.

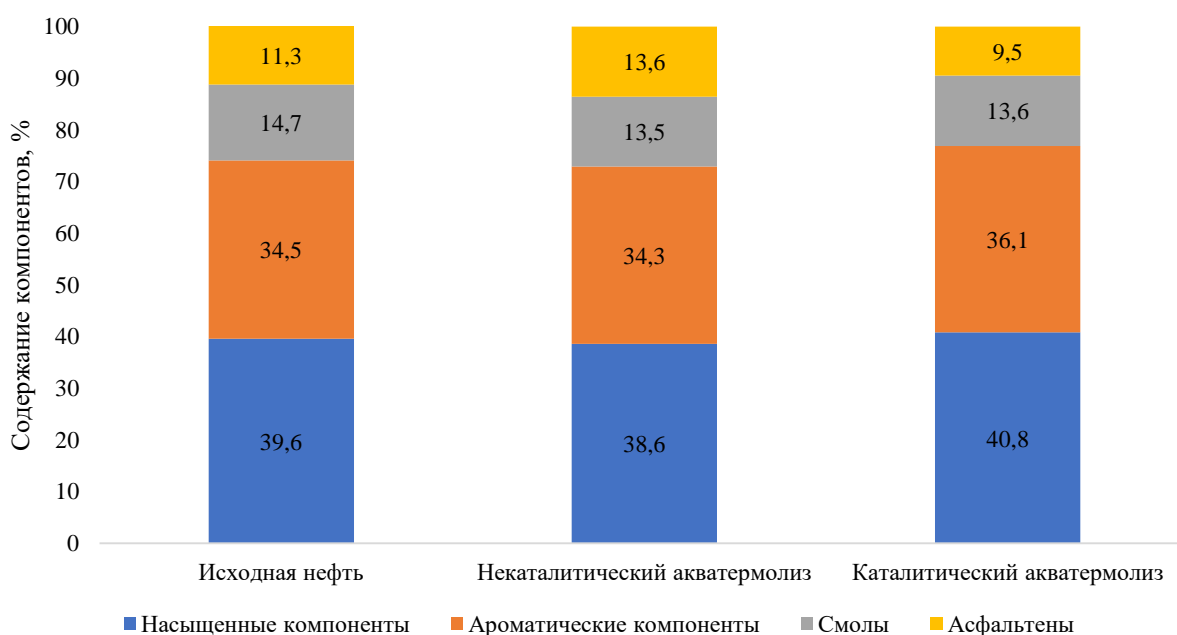


Рисунок 72 – Результаты определения группового состава нефти [составлено автором]

При некаталитическом акватермолизе наблюдается снижение количества насыщенных, ароматических углеводородов, а также смол в нефти на 3%, 1% и 8% соответственно, однако количество асфальтенов в нефти наоборот увеличивается на 20%, что подтверждает высокую вероятность кольматации призабойной зоны пласта при проведении большого числа циклов ПЦО. При этом, если проводить параллель с вязкостными характеристиками, можно говорить о том, что вязкость исследуемой нефти наиболее чувствительна к изменению количества смол в нефти. Включение в реакционную смесь аммония молибденовокислого подтверждает предположение о том, что катализатор на основе молибдена способствует увеличению выхода легких компонентов нефти:

увеличение насыщенных углеводородов на 3%, ароматических – на 5%. Содержание смол и асфальтенов снижается на 7% и 16% соответственно. Такое существенное снижение асфальтенов является дополнительным стимулом для сдвига вязкостной кривой вниз в результате более активного разрушения связей C-S.

В сравнении с некаталитическим воздействием в случае применения прекурсора на основе молибдена отмечается увеличение содержания насыщенных и ароматических компонентов на 6% и 5% соответственно, при этом содержание смол остается практически на том же уровне, увеличиваясь не более чем на 1%, а количество асфальтенов уменьшается на 30%. Необходимо также отметить изменение содержания парафинов в нефти для исходного образца, образцов после некаталитического и каталитического облагораживания (рисунок 73). В случае некаталитического воздействия содержание парафинов снижается незначительно, допускается, что отличие сопоставимо с погрешностью метода измерения. При этом включение в реакцию смесь аммония молибденовокислого способствовало снижению содержания парафинов на 22%. В этой связи можно утверждать, что образующиеся непосредственно в пласте катализаторы акватермолиза на основе молибдена позволяют снизить вероятность парафиноотложений в призабойной зоне пласта и внутрискважинном оборудовании.

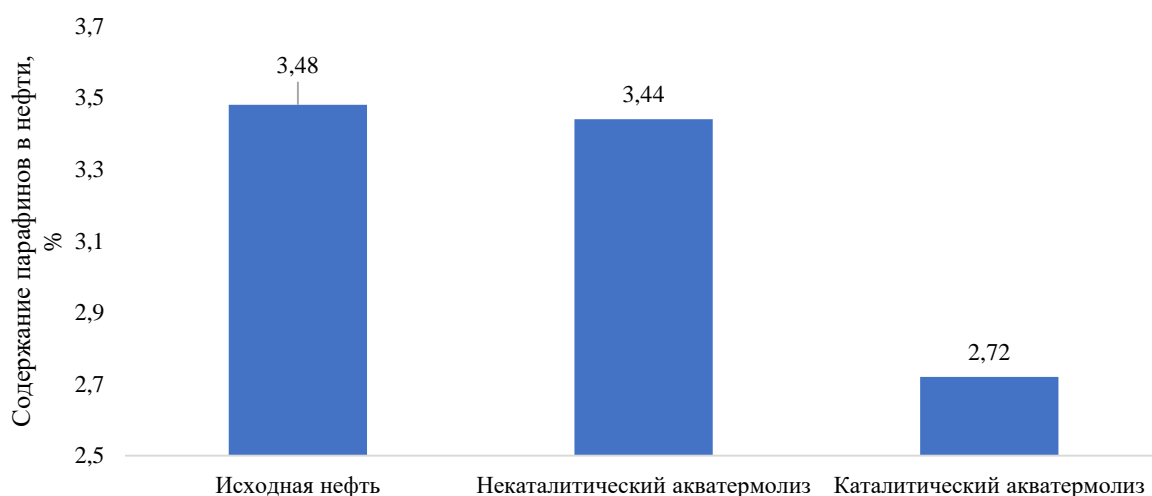


Рисунок 73 – Содержание парафинов в образцах исходной и облагороженной нефти [составлено автором]

В работе [110] отмечается, что в процессе акватермолиза длинные алкановые цепи подвергаются разложению, что приводит к изменению размера, плотности кристаллов парафина, а также изменению их структуры: до акватермолиза это плотная структура в форме «снежинки», после наблюдается их «игольчатая» укладка. Ученые [82] исследовали влияние донора водорода в реакциях акватермолиза на морфологию кристаллов парафина в нефти.

В результате форма кристаллов изменилась с «игольчатой» на «сфероидальную» с более слабой ассоциацией, что привело к улучшению текучести тяжелой нефти. Таким образом, можно говорить о снижении агрегации кристаллов парафина и увеличении степени их дисперсности, и, следовательно, преобразовании в более легкие фракции.

В завершении циклов «перекрестной проверки», определенных настоящим исследованием, была выполнена оценка повторяемости измеренных значений вязкости нефти, а также значений в рамках определения группового состава нефти после каталитического облагораживания в присутствии прекурсора на основе M_0 в эффективной концентрации. Для этого проводились два дополнительных эксперимента в идентичных условиях. После выполнялся расчет стандартных отклонений для измеренных величин по следующей формуле (4):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - M)^2}{n - 1}}, \quad (4)$$

где x_i – каждое измеренное значение признака;

M – среднее арифметическое значение;

n – количество измерений.

Результаты расчетов представлены в таблице 15.

Полученные значения стандартных отклонений подтверждают однородность данных и их близость к среднему значению, что говорит о надежности выполненной оценки результатов экспериментов.

Таблица 15 – Значения стандартных отклонений результатов измерений [составлено автором]

Стандартное отклонение по вязкости				
Температура измерения, °С	20	40	60	80
Стандартное отклонение	0,328	0,534	0,487	0,405
Стандартное отклонение по групповому составу				
Групповой состав нефти	Насыщенные компоненты	Ароматические компоненты	Смолы	Асфальтены
Стандартное отклонение	0,179	0,454	0,475	0,351

3.5 Результаты оценки группового состава нефти после фильтрационного эксперимента

Результаты оценки группового состава нефти, вытесненной из нефтенасыщенного образца горной породы, представлены на рисунке 74.

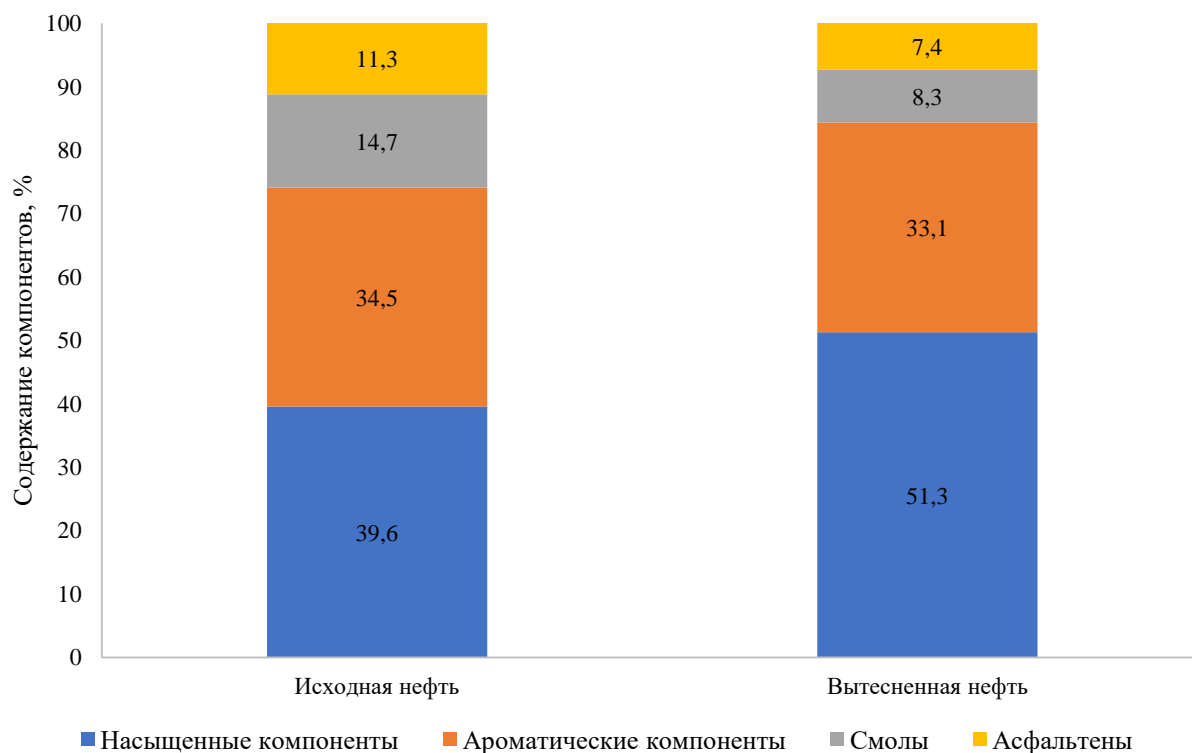


Рисунок 74 – Результаты определения группового состава нефти, вытесненной из керна [составлено автором]

В результате прокачки пара через нефтенасыщенный образец горной породы при температуре на входе в кернодержатель 250 °С (температура непосредственно в кернодержателе и на выходе из него не контролировалась) и расходе 2 см³/мин отмечается выход преимущественно легких фракций нефти: увеличение насыщенных компонентов относительно исходной нефти порядка 30%. При этом при небольшом снижении количества ароматических компонентов (4%) наблюдается значительное снижение тяжелых компонентов: уменьшение содержания смол и асфальтенов на 43% и 46% соответственно. Полученные значения косвенно подтверждают вероятность отложения высокомолекулярных компонентов нефти в образце породы после воздействия на нее высокотемпературным агентом. Это доказывает необходимость реализации каталитических процессов при проведении пароциклических обработок скважин, вскрывших коллектора, содержащие нефть с аналогичными характеристиками.

3.6 Выводы по Главе 3

1. На основании проведенных реологических исследований было установлено, что сверхвязкая нефть обладает неньютоновскими свойствами, связанными с высоким содержанием смол и асфальтенов, что подтверждается проведенной оценкой группового состава нефти. Схожее поведение реологических кривых идентифицируется также для некоторых тяжелых нефтей месторождений России и Египта.

2. В соответствии с рассмотренными в настоящей работе классификациями нефтей по групповому составу и содержанию парафинов, исследуемая нефть может быть отнесена к «асфальтеновым» и «парафинистым», что предопределяет необходимость организации технологических мер, направленных на предупреждение соответствующих отложений в системе «пласт-скважина», а также в наземном и внутрискважинном оборудовании при проведении ПЦО.

3. По результатам подготовки водных растворов солей на основе различных переходных металлов максимальная близость к нейтральной среде была достигнута за счет добавления аммония молибденовокислого $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а более кислая среда формировалась за счет добавления сульфата железа

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Это необходимо учитывать в рамках подготовки воды на промысле при проведении ПЦО для обеспечения оптимального показателя рН среды с целью минимизации органических и неорганических отложений.

4. Установлены зависимости вязкости нефти от температуры после некаталитического акватермолиза для различных соотношений вода – нефть. Максимальное снижение вязкости нефти 39% при температуре 20 °С достигается для водонефтяного соотношения 0,5. При этом при температурах от 40 °С и выше вязкостные кривые становятся практически сопоставимы, что определило водонефтяное соотношение 0,3 как базовое в рамках проведения дальнейших автоклавных тестов с прицелом на использование меньшего количества воды при проведении ПЦО.

5. Использование в процессе физического моделирования реакций акватермолиза водорастворимого прекурсора катализатора на основе молибдена, в сравнении с сульфатами железа, никеля, меди, а также катализаторной пылью обеспечило максимальное снижение вязкости нефти 37%. Присутствие катализаторной пыли в реакции акватермолиза исследуемой нефти формирует неоднозначное поведение реологической кривой после эксперимента. В результате вязкость нефти при температуре 60 °С снижена относительно вязкости нефти после некаталитического воздействия при той же температуре на 32%. При этом в текущем виде катализаторная пыль обладает рядом существенных ограничений и не может применяться на промысле.

6. По результатам физического моделирования каталитического акватермолиза был уточнен порядок активности переходных металлов в отношении исследуемой нефти: $\text{Mo} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Cu}$.

7. Установлена зависимость вязкости нефти от температуры после каталитического акватермолиза в присутствии прекурсора на основе молибдена в различных концентрациях. Максимальное снижение вязкости нефти 37% достигается при концентрации 5%.

8. Было доказано, что предварительное перемешивание нефти и воды с растворенным прекурсором катализатора акватермолиза способствует большему

снижению вязкости, что, предположительно, связано с увеличением площади контакта нефти и частиц катализатора.

9. Установлены зависимости вязкости нефти от температуры после каталитического акватермолиза в присутствии прекурсора на основе молибдена при различных водонефтяных соотношениях. Доказано, что при соотношениях воды к нефти 0,15 и 0,2 эффект относительно некаталитического воздействия при соотношении 0,3 сохраняется, что подтверждает возможность использования меньшего количества воды при проведении ПЦО и, соответственно, потенциальной экономии.

10. Установлены зависимости вязкости нефти от температуры после каталитического акватермолиза в присутствии прекурсора на основе молибдена при различных температурах. Доказана возможность выхода за нижнюю границу общепринятого температурного диапазона реакций акватермолиза за счет катализатора на основе молибдена с сохранением эффекта относительно некаталитического воздействия.

11. Установлена зависимость вязкости нефти от температуры после каталитического акватермолиза в присутствии прекурсора на основе молибдена и донора водорода этанола. Дополнительный эффект по снижению вязкости нефти составил 39%.

12. На основании полученных зависимостей параметры акватермолиза с использованием прекурсора на основе молибдена в части влияния на вязкость нефти были упорядочены следующим образом: *Концентрация прекурсора > Температура реакции > Водонефтяное соотношение.*

13. По результатам оценки группового состава нефти после каталитического акватермолиза в присутствии прекурсора на основе молибдена установлено значительное снижение содержания асфальтенов 30% при одновременном увеличении выхода легких фракций. Дополнительно отмечено снижение содержания парафинов в нефти на 22%

14. Оценка группового состава нефти после фильтрационного эксперимента подтвердила высокую вероятность отложения высокомолекулярных компонентов нефти в околоскважинном пространстве после ПЦО.

ГЛАВА 4 ОБОСНОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ СКВАЖИНЫ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ НЕФТИ ПОСРЕДСТВОМ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

4.1 Определение эффективной геометрии многозабойной скважины для проведения ПЦО

Программные продукты для геолого-гидродинамического моделирования на сегодняшний день являются неотъемлемым инструментом для оценки различных дизайнов ПЦО ввиду необходимости обоснования вложений в реализацию технологии и минимизации возможных рисков. В рамках настоящего диссертационного исследования была проведена серия численных экспериментов с целью подбора геометрии многозабойной скважины, обеспечивающей максимальный технологический эффект.

Моделирование ПЦО осуществлялось в программном продукте для геолого-гидродинамического моделирования на основании параметров, представленных в таблицах 16 и 17.

Таблица 16 – Параметры моделируемого объекта [составлено автором]

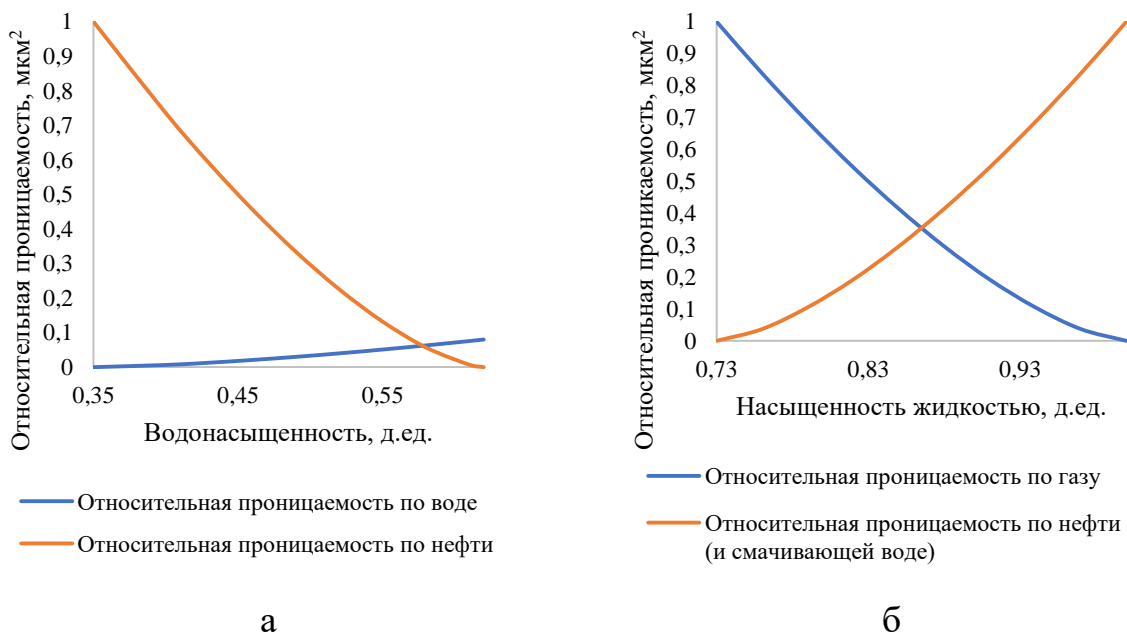
Параметры коллектора					
Параметр	Пористость, д. ед.	Проницаемость, мкм ²	Пластовое давление, МПа	Пластовая температура, °С	Эффективная толщина пласта, м
Значение	0,18	0,67	7	28	28
Параметры нефти					
Параметр	Динамическая вязкость при 28 °С, мПа·с		Плотность, кг/м ³		
Значение	2000		980		

Таблица 17 – Параметры ПЦО [составлено авторами]

Параметр	Скорость закачки пара, м ³ /сут	Температура закачиваемого пара, °С	Сухость пара, д.ед.	Схема реализации ПЦО
Значение	50	для обеспечения в целевой зоне температуры 200-320 °С	0,7	<pre> graph TD A[Закачка пара (14 суток)] --> B[Пропитка (10 суток)] B --> C[Добыча (90 суток)] C --> A </pre>

Фильтрационно-емкостные характеристики были определены по результатам исследований керна в соответствии с п.п. 2.9. Динамическая вязкость нефти при ожидаемой пластовой температуре задавалась на основании ранее проведенных реологических исследований. Теплофизические параметры пласта коллектора и нефти были взяты из открытых справочных источников. Время закачки пара, пропитки и добычи выбиралось как усредненное в соответствии с опытом работ на схожих объектах. Основной акцент в модели делался на изменении дебита и накопленной добычи, а не на подборе дизайна ПЦО.

ОФП породы коллектора, закладываемые в модель, были взяты из открытых литературных источников и представлены на рисунке 75.



а – вода-нефть; б – жидкость-газ

Рисунок 75 – Относительные фазовые проницаемости породы коллектора, закладываемые в модель [составлено автором]

Граничными условиями модели являются отсутствие теплообмена между объектом и окружающей средой, а также одинаковые начальные свойства в каждом из блоков. Построенная модель не учитывает возможную геологическую неоднородность, фактическую траекторию скважины, возможные потери тепла. Построение полноценной модели является важной задачей будущих исследований, требующей подробной проработки геологических структур целевого объекта, включение всех необходимых циклов закачки пара и

химической композиции, включения всех необходимых химических реакций и их кинетических параметров.

Серия численных экспериментов была выполнена на моделях размерностью 40x40x20. В силу того, что процесс реализации ПЦО подразумевает поэтапные действия в рамках одной скважины, в модели задавались одинаковые координаты нагнетательных и добывающих скважин. Анализу подвергались результаты первого цикла ПЦО. Под ответвлениями в настоящей модели подразумеваются тонкие перфорационные каналы 60 мм в диаметре и заданной длины. В промышленной практике строительство таких каналов сверхмалого диаметра осуществляется посредством механического радиального бурения, что обеспечивает адресность воздействия, и является более дешевым решением относительно классической многозабойной скважины. В рамках исследования рассматривались профили скважин, представленные на рисунке 76, где а – вертикальная скважина (ВС); б – два ответвления с одной стороны в верхней и нижней трети объекта (2О); в – два ответвления с каждой стороны в верхней и нижней трети объекта (2О13); г – горизонтальная скважина (ГС); д – одно ответвление с каждой стороны в центральной части объекта (1ОЦ); е – одно ответвление с каждой стороны в верхней и нижней трети объекта (1О13); ж – многозабойная горизонтальная скважина (fishbone). Для случаев «а, б, в, д, е» вертикальная скважина (основной ствол) располагается в центре модели по всей толщине моделируемого объекта. Окончания горизонтальных ответвлений для этих сценариев располагаются в крайних ячейках объекта. При этом для случая «е» ответвления расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях. Для случаев «г, ж» горизонтальная скважина (основной ствол) располагается в середине моделируемого объекта по всей его ширине. Для случая «ж» сдвоенные ответвления расположены под углом 45° через каждые 10 ячеек объекта.

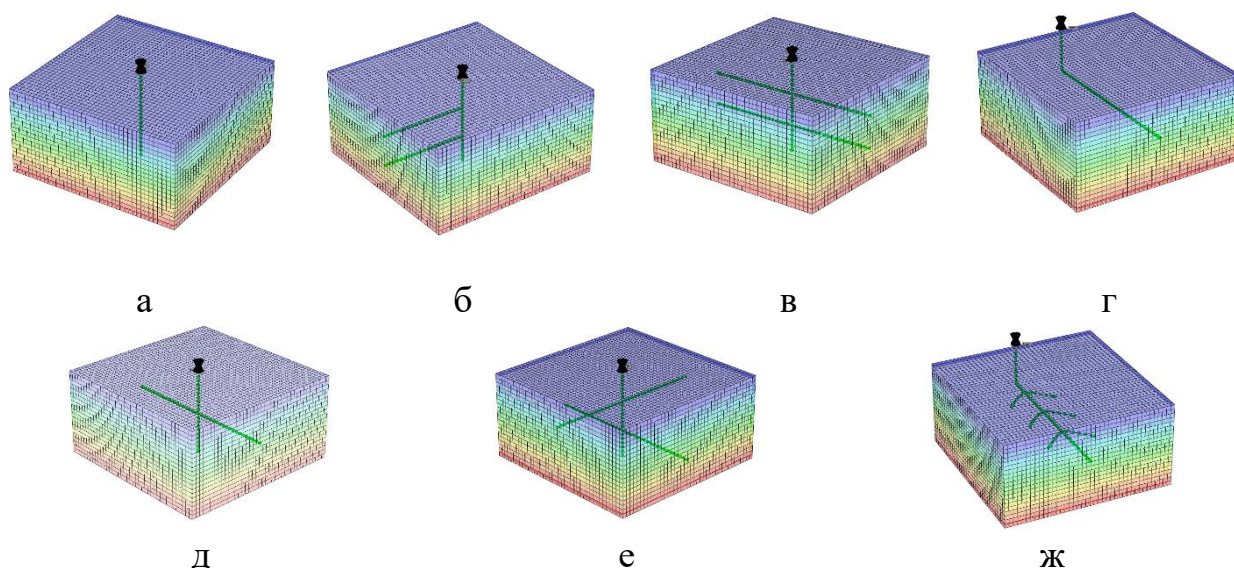


Рисунок 76 – Варианты геометрий скважин в модели (цветовая заливка определяет индекс слоя) [составлено автором]

Накопленная добыча нефти для каждого из семи моделируемых сценариев представлена на рисунке 77. Вариант заканчивания «fishbone» позволяет достичь максимального увеличения накопленной добычи нефти относительно случая с вертикальной скважиной (таблица 18).

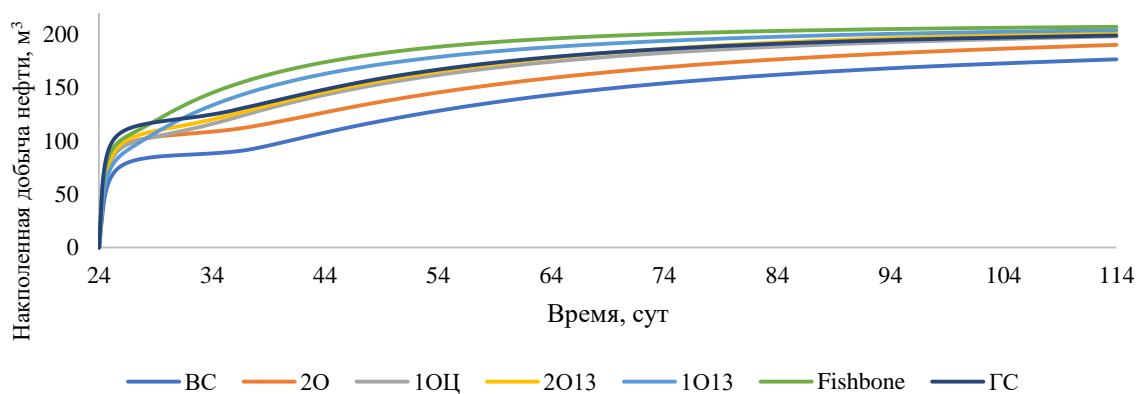
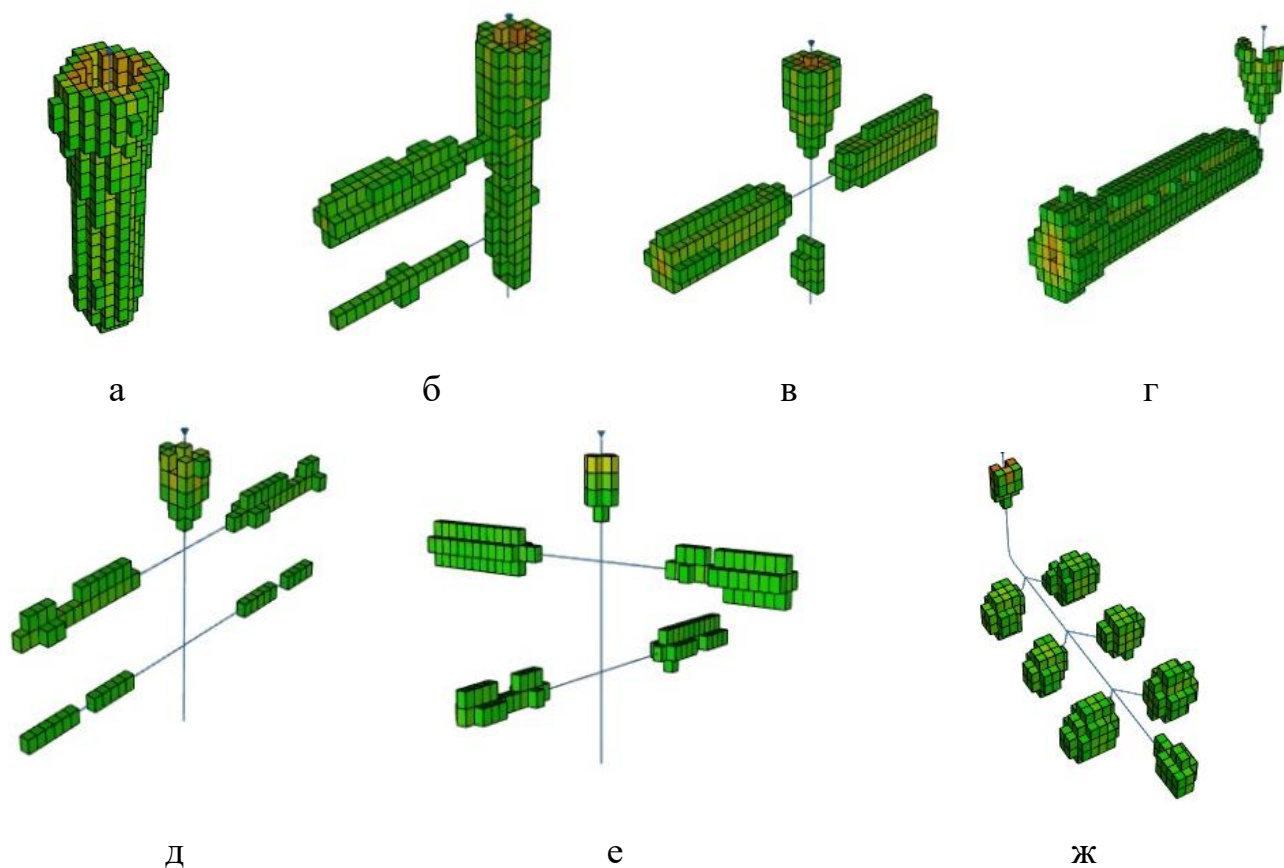


Рисунок 77 – Накопленная добыча нефти для моделируемых сценариев [составлено автором]

Таблица 18 – Сравнение накопленной добычи нефти для моделируемых сценариев [составлено автором]

Профиль скважины	BC	20	10Ц	2013	1013	ГС	Fishbone
Эффект относительно BC, %	-	12	20	23	28	23	34

Обоснование полученного эффекта лежит в создаваемых скважинных температурах после одного цикла ПЦО. Каждый из моделируемых вариантов геометрий скважин продемонстрировал различные размеры паровых камер в диапазоне температур реакций акватермолиза. Результаты представлены на рисунке 78, где изменение цвета от зеленого к красному соответствует изменению температуры от минимальной до максимальной.



а – ВС; б – 2О; в – 1ОЦ; г – ГС; д – 2О13; е – 1О13; ж - fishbone

Рисунок 78 – Паровые камеры в температурном диапазоне реакций акватермолиза для смоделированных сценариев [составлено автором]

Очевидно, что скважинные ответвления позволяют формировать зоны реакций акватермолиза в удаленных участках объекта, что стимулирует большую выработку запасов. При этом наибольший размер паровых камер для пяти сценариев многозабойного заканчивания идентифицируется для случая «fishbone», что обуславливает полученный технологический эффект. Стоит отметить, что эффективность применения горизонтальной скважины превышает эффективность всех сценариев многозабойного заканчивания, где ответвления

располагаются в одной плоскости (за исключением «fishbone»). Это в очередной раз подтверждает актуальность горизонтальных скважин для разработки месторождений высоковязких и сверхвязких нефтей, в том числе методом парогравитационного дренажа. Такая скважина может оказаться экономически оправданной для некоторых эксплуатационных объектов ввиду отсутствия необходимости бурения дополнительных ответвлений в разных сегментах продуктивного интервала (2013). Тем не менее, диагональные ответвления от основного горизонтального ствола («fishbone») способствуют повышению эффективности применения горизонтальной скважины на 8%. Сценарий с расположением скважинных ответвлений в верхней и нижней трети объекта в перпендикулярных плоскостях (1013) обеспечивает эффект по накопленной добыче близкий к «fishbone». При этом окончательный выбор геометрии скважины будет зависеть от экономической целесообразности увеличения этапов строительства по отношению к получаемому технологическому эффекту.

Дополнительно в рамках настоящего исследования были рассмотрены модификации показавшего лучший технологический эффект сценария «fishbone». Так, ориентация ответвлений от основного горизонтального участка под углом 45° имеет незначительное преимущество в технологическом эффекте (0,4%) относительно ориентации 90° . Увеличение длины ответвлений в 2 раза способствовало росту технологического эффекта на 4%. Такое незначительное изменение требует формирования финансово-экономической модели при обосновании внедрения на промысле.

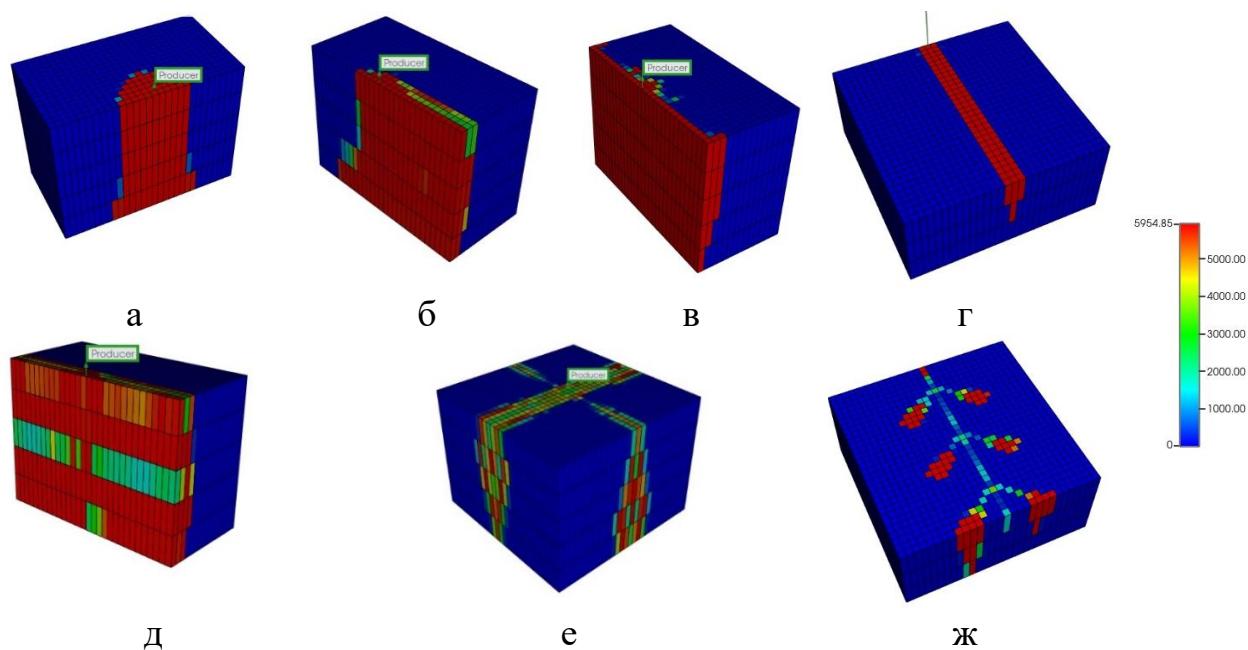
4.2 Оценка характера распределения высокомолекулярных компонентов нефти после ПЦО

С целью оценки характера распределения высокомолекулярных компонентов нефти в околоскважинном пространстве после проведения ПЦО численная модель была дополнена реакционной взаимосвязью компонентов (химических веществ), вовлеченных в процесс внутрислоевого облагораживания. В результате была определена следующая реакция (рисунок 79):



Рисунок 79 – Условная схема реакции акватермолиза, использованная в модели
[составлено автором]

Представленная реакция не отражает полной картины взаимодействия нефти, горной породы, пара и закачиваемых реагентов, но является достаточной для оценки распределения высокомолекулярных компонентов нефти в призабойной зоне пласта. Количество ячеек моделируемого объекта было сокращено с целью ускорения расчетов модели. Результаты моделирования для каждой из ранее рассмотренных геометрий скважин представлены на рисунке 80.



а – ВС; б – 2O; в – 1OЦ; г – ГС; д – 2O13; е – 1O13; ж - fishbone

Рисунок 80 – Характер распределения высокомолекулярных компонентов нефти в околоскважинном пространстве после одного цикла ПЦО (значения на шкале в моль/м³) [составлено автором]

На основании полученных результатов можно утверждать, что даже один цикл ПЦО способствует значительным отложениям высокомолекулярных компонентов нефти в околоскважинном пространстве. В случае с относительно

простыми геометриями скважины (а, б, в, г) отмечается самая большая площадь отложений с максимальным значением мольной плотности.

При этом начиная с профиля скважины, представленного вертикальным материнским стволом и двумя боковыми ответвлениями в верхней и нижней трети обрабатываемого интервала (д), наблюдается постепенное снижение площади охвата органическими отложениями. Меньшему негативному воздействию подвергается скважина с геометрией «fishbone» (ж). Такой эффект, предположительно, связан с тем, что пар, закачиваемый в одном и том же объеме для каждого из сценариев, в случаях с более разветвленной геометрией концентрирует свою активность в более удаленных участках в относительно меньших объемах. Поэтому максимальные значения мольных плотностей отложений отмечаются в крайних точках ответвлений. Нельзя исключать погрешность программного продукта при выполнении объемных расчетов движения теплоносителя по нестандартным траекториям с дополнительной необходимостью учета закладываемых упрощенных реакционных схем, способствующих росту ошибок материального баланса. В случае задания ячеек модели меньшего размера, вероятно, цветовая гамма распределения была бы не такой однородной, но это в значительной степени повышает время расчета. Тем не менее, полученные результаты формируют понимание потенциала кольматации призабойной зоны скважины после ПЦО и могут использоваться инженерами при планировании дизайна ПЦО. Необходимо подчеркнуть, что меньший охват площади исследуемого интервала тяжелыми углеводородными компонентами для геометрии скважины «ж» не гарантирует стабильно меньшего снижения дебита скважины от цикла к циклу ПЦО и требует проведения дополнительных мер по снижению органических отложений. Ввиду того, что боковые ответвления из материнского горизонтального ствола могут быть пробурены техническими средствами малого диаметра в целях достижения экономически оправданных сроков строительства скважины, возрастает риск быстрой потери продуктивности ответвлений и снижения эффективности до уровня горизонтальной скважины. В этой связи в рамках численной модели была

выполнена доработка дизайна ПЦО и реакционной взаимосвязи компонентов с учетом применения аммония молибденовокислого в качестве водорастворимого прекурсора катализатора акватермолиза (рисунок 81).

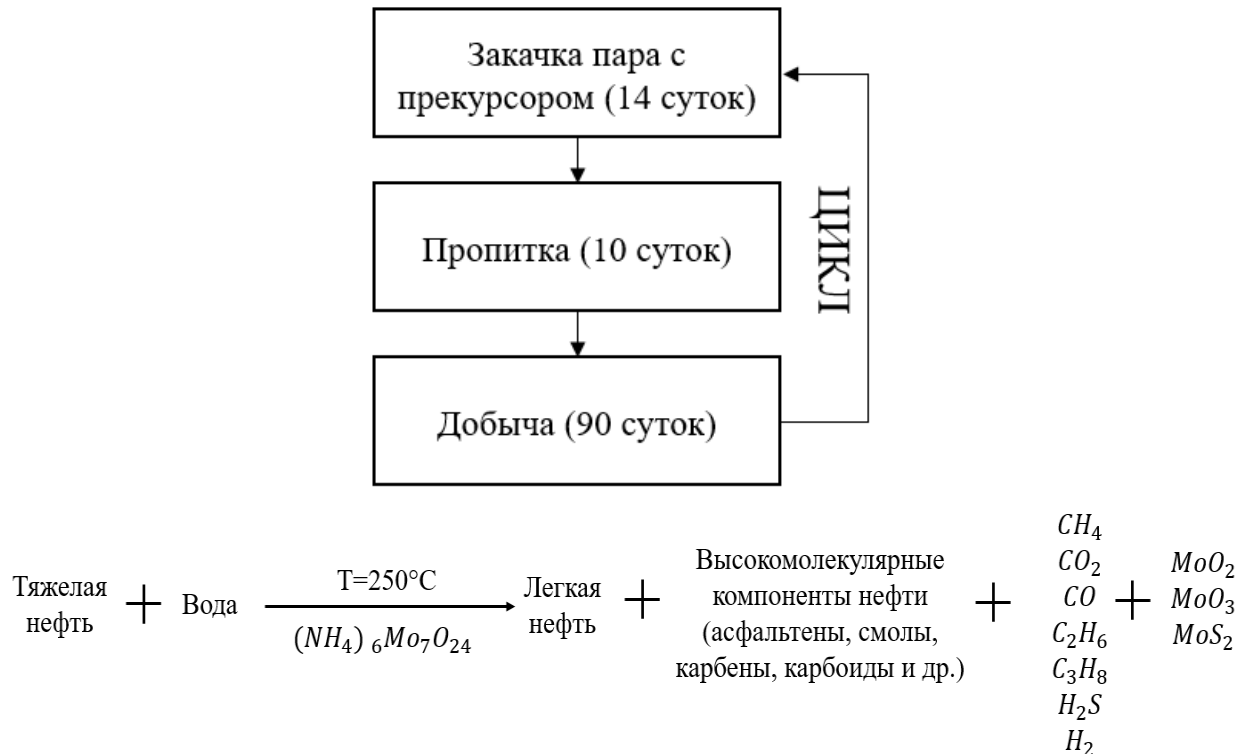


Рисунок 81 – Обновленный дизайн ПЦО и реакционная взаимосвязь [составлено автором]

Количество прекурсора катализатора задавалось из расчета содержания молибдена в реакционной смеси 0,0087 моль на основании проведенных лабораторных исследований. Продукты реакции были дополнены потенциальными к образованию непосредственно в пласте катализаторами (оксиды и сульфиды молибдена). Расчет кинетических параметров реакции определялся по методу Фридмана на основании ранее проведенных лабораторных тестов. В работе [19] метод был адаптирован для реакций акватермолиза, определенная последовательность действий была применена в рамках настоящей работы. В таблице 19 представлены результаты расчета исходных данных для определения кинетических параметров реакции. Процесс каталитического облагораживания исходной нефти представлен переходом компонента «тяжелая нефть» в компонент «легкая нефть». Молярное соотношение компонентов определялось на основании измеренных значений вязкости нефти при различных температурах (200 °С, 250 °С) и времени выдержки (12 ч, 24 ч) по следующей формуле (5):

$$(\ln(\mu_i) - \ln(\mu_{лн})) / (\ln(\mu_{тн}) - \ln(\mu_{лн})) \quad (5)$$

где $\ln(\mu_i)$ – динамическая вязкость нефти для конкретной температуры и времени выдержки, мПа·с;

$\ln(\mu_{тн})$ – динамическая вязкость исходной нефти, мПа·с;

$\ln(\mu_{лн})$ – динамическая вязкость с максимальной степенью преобразования, мПа·с.

Таблица 19 – Исходные данные для определения кинетических параметров реакции [составлено автором]

Условия Параметр	Исходная нефть	12 ч, 200 °С	12 ч, 250 °С	24 ч, 200 °С	24 ч, 250 °С
Доля компонента «тяжелая нефть»	1	0,26	0,24	0,1	0
Доля компонента «легкая нефть»	0	0,74	0,76	0,9	1
Динамическая вязкость, мПа·с	1648,19	1623,46	1442,17	1329,7	1648,19
Концентрация компонента «легкая нефть», моль/л	0	1,37	1,42	1,76	2,02

Следующим шагом строилась зависимость концентрации компонента «легкая нефть» от времени выдержки. Скорость реакции определялась как угол наклона прямой к оси абсцисс (рисунок 82).

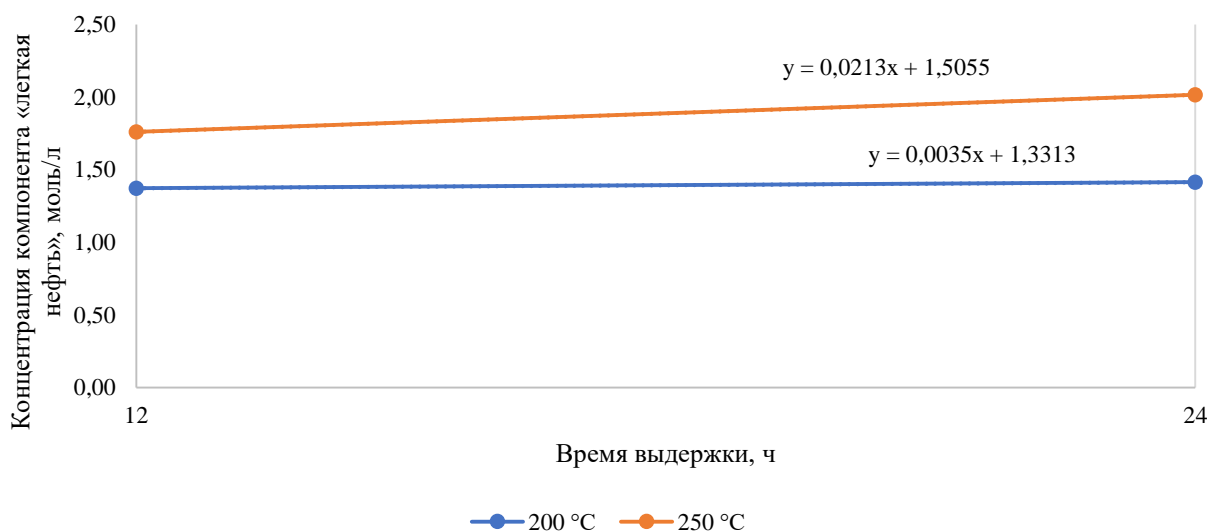


Рисунок 82 – Зависимость концентрации компонента «легкая нефть» от времени выдержки [составлено автором]

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель определялись посредством построения зависимости скорости реакции от $1/T$, где T – температура выдержки реакционной смеси в автоклаве (рисунок 83).

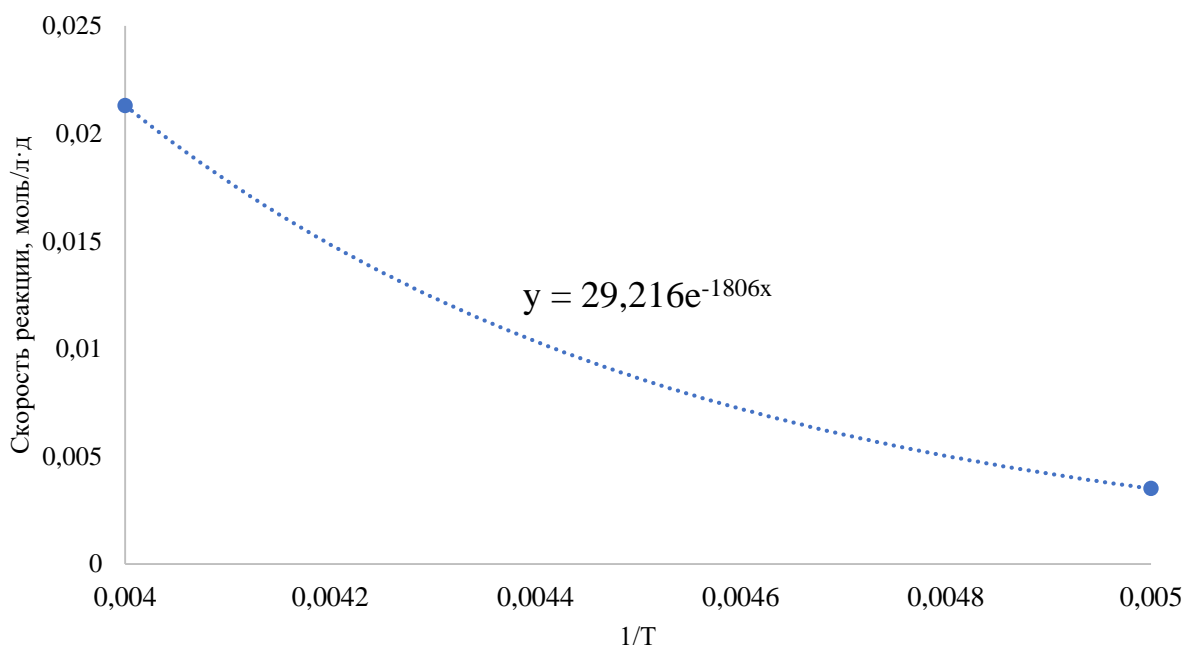


Рисунок 83 – Зависимость скорости реакции от $1/T$ [составлено автором]

Зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса (6):

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (6)$$

где k – скорость реакции, моль/л·д;

A – предэкспоненциальный множитель;

E_a – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);

T – температура реакции, °С,

На основании уравнения 6 и зависимости на рисунке 84 определяются кинетические параметры реакции (таблица 20), использованные далее в численной модели.

Таблица 20 – Кинетические параметры реакции [составлено автором]

Предэкспоненциальный множитель (A)	Энергия активации, Дж/моль (E_a)
29,21	15015,08

На основе исходных данных было выполнено моделирование 3-х циклов некаталитического и каталитического ПЦО. Результат изменения характера распределения высокомолекулярных компонентов нефти в околоскважинном пространстве представлен на рисунке 84.

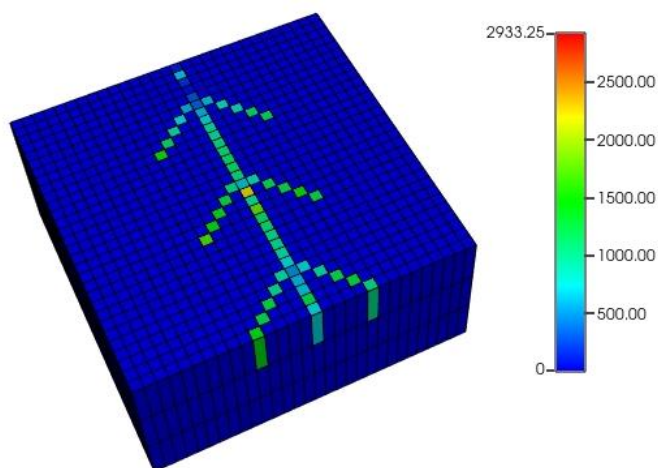


Рисунок 84 – Характер распределения высокомолекулярных компонентов нефти в околоскважинном пространстве после трех циклов ПЦО с прекурсором на основе Мо (значения на шкале в моль/м³) [составлено автором]

Стоит отметить более равномерное распределение органических отложений в материнском стволе и в ответвлениях с одновременным снижением плотности порядка 50% относительно некаталитического воздействия даже через три цикла ПЦО.

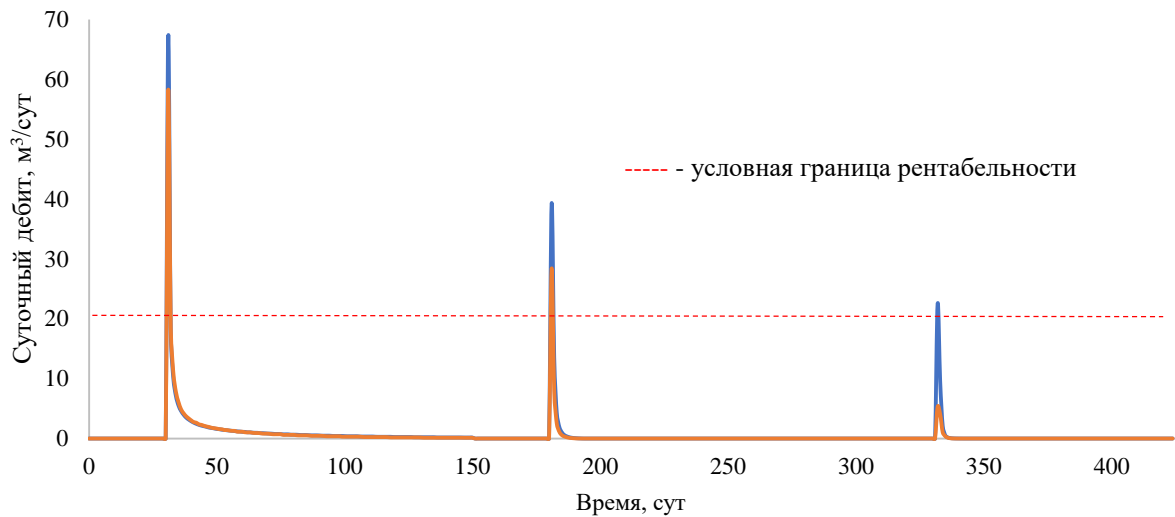


Рисунок 86 – Суточный дебит скважин после некаталитического и каталитического ПЦО [составлено автором]

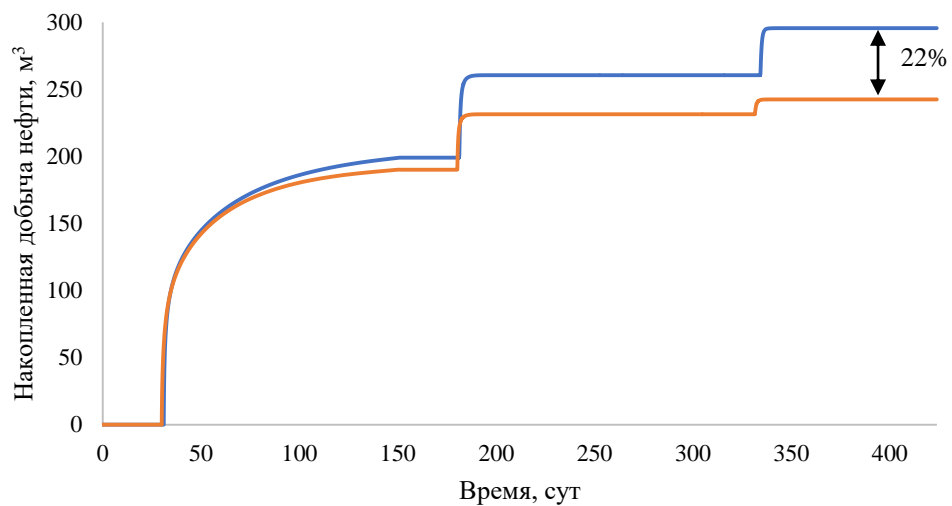


Рисунок 87 – Сравнение накопленной добычи нефти после некаталитического и каталитического ПЦО [составлено автором]

Увеличение накопленной добычи нефти по результатам трех циклов ПЦО составило 22%, что в условиях роста цен на нефть может стать достаточным эффектом для перекрытия затрат на строительство многозайбойной скважины и закупку вспомогательных химических реагентов.

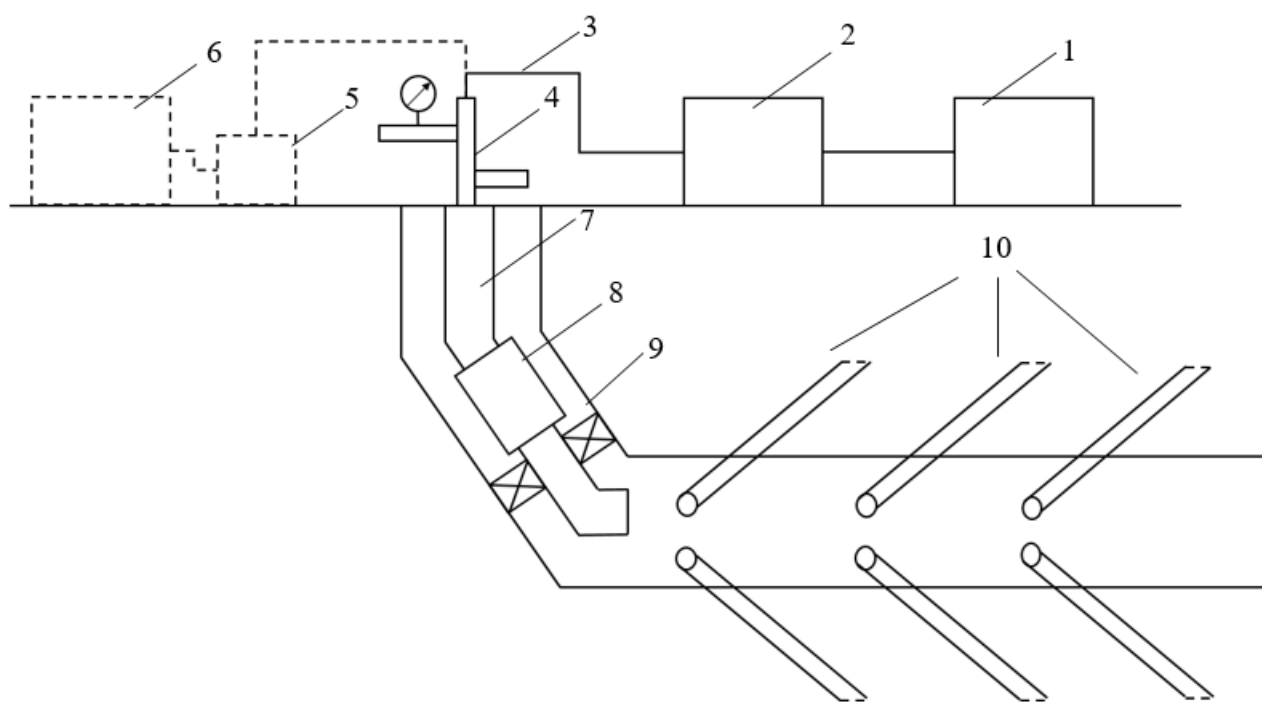
4.3 Технологические особенности дизайна ПЦО с учетом предлагаемой комплексной технологии

Ключевые особенности предлагаемой комплексной технологии зарегистрированы в патенте на изобретение «Способ разработки залежи сверхвязкой нефти пароциклическим воздействием» RU 2839154 C1 [18].

Строительство горизонтальной многозабойной скважины осуществляется с использованием современного оборудования посредством винтовых забойных двигателей с углом перекоса или роторно-управляемых систем с применением телеметрии в процессе бурения. Верхние интервалы до момента набора угла могут быть пробурены непосредственно на обсадных трубах с применением систем спуска обсадных колонн и прорабатывающих башмаков в целях ускорения срока строительства, минимизации риска прихвата оборудования и обвалов при проходке слабощементированных интервалов, что в свою очередь может негативно повлиять на качество цементирования, что неприемлемо при закачке в скважину высокотемпературных агентов. Необходимо отметить, что циклическая закачка теплоносителя в пласт обеспечивает постоянное изменение геометрических параметров обсадных колонн и внутрискважинного оборудования, а также их динамическое перемещение, что должно учитываться при проектировании таких скважин. В этой связи применяемые тампонажные смеси должны быть стойкими к высоким температурам, а также обладать пластичностью. Применение набухающих высокотемпературных пакеров может способствовать повышению изоляционной способности [15]. Строительство ответвлений предлагается реализовывать с использованием технологии механического радиального бурения посредством малогабаритного винтового забойного двигателя [7]. Так могут быть пробурены каналы сверхмалого диаметра 50 – 70 мм, что может обеспечить адресное попадание в ранее недоступные интервалы, а также обойти поврежденные зоны, что имеет значение в условиях низкой толщины пропластков. Длина ответвления зависит от размеров разрабатываемой залежи, расположения водонефтяных и газонефтяных контактов (ВНК, ГНК) и может достигать 25 м. Данный вариант строительства ответвлений

фактически является глубокопроникающей перфорацией, более прост и экономически выгоден относительно строительства полноценных скважин-ответвлений.

Принципиальная схема технологической оснастки устья скважины и комплекса внутрискважинного оборудования в процессе ПЦО представлена на рисунке 88.



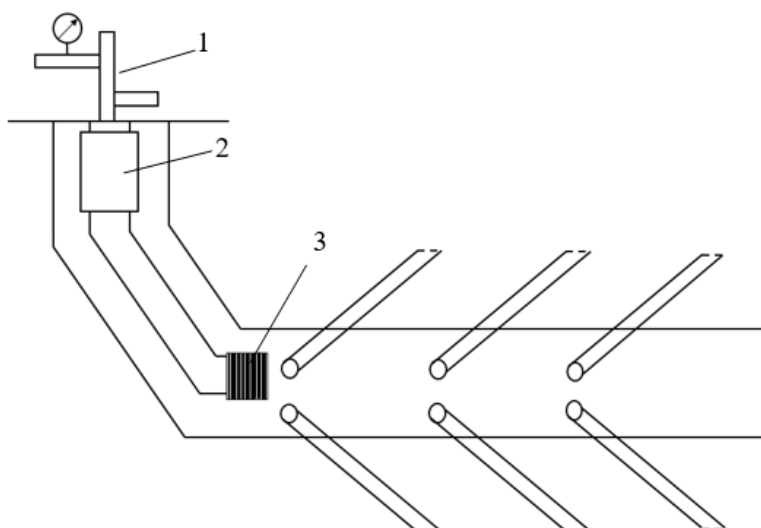
1 – емкость для подготовки воды с катализатором (в случае водорастворимого прекурсора); 2 – парогенераторная установка; 3 – технологический трубопровод; 4 – устьевая арматура для ПЦО; 5 – насосный агрегат; 6 – емкость с нефтерастворимым прекурсором; 7 – вакуумно-экранированные НКТ; 8 – термокомпенсатор; 9 – пакер высокого давления и температуры; 10 – тонкие перфорационные каналы

Рисунок 88 – Принципиальная схема внутрискважинного оборудования в периоды закачки пара и пропитки [составлено автором]

В период закачки пара в скважину необходимо минимизировать риски возможных осложнений при работе с высокотемпературным агентом. Использование вакуумно-экранированных НКТ позволит значительно снизить потери тепла. Термокомпенсатор обеспечивает компенсацию удлинения насосно-компрессорных труб, которое может достигать 5 м, что в свою очередь может

привести к заклинку оборудования, что требует проведения ловильных работ и, в некоторых случаях, операций фрезерования. Пакер высокого давления и температуры устанавливается в верхней части продуктивного пропластка, исключая движение теплоносителя в нецелевые зоны. НКТ ниже пакера может быть представлена хвостовиком меньшего диаметра (в зависимости от конструкции скважины) с направляющей воронкой для подачи пара в целевую зону. Устье скважины обвязывается специальной арматурой, емкостным оборудованием и насосным оборудованием, а также парогенераторными системами.

В период добычи (рисунок 89) из скважины извлекается оснастка для закачки пара, спускается глубинно-насосное оборудование, представленное компоновкой электроцентробежного насоса (ЭЦН).



1 – устьевая арматура для УЭЦН; 2 – ЭЦН; 3 – скважинный фильтр

Рисунок 89 – Принципиальная схема внутрискважинного оборудования в период добычи [составлено автором]

Перед нижней секцией ЭЦН рекомендуется установка скважинного фильтра для исключения повреждения насосного оборудования ввиду возможного частичного разрушения коллектора за счет закачки пара. На сегодняшний день отечественными производителями также предлагается вариант установки фильтра между гидрозащитой и газосепаратором. Выбор типа фильтра (щелевой, сетчатый, проволочный, гравийный, комбинированный) определяется по

результатам проведения гранулометрических исследований и численного моделирования.

Отмеченные рекомендации по технологическому обеспечению предлагаемого комплексного решения позволят минимизировать возможные риски во время скважинной эксплуатации, увеличить межремонтный период.

4.4 Выводы по Главе 4

1. На основании проведенного численного моделирования установлено, что многозабойная горизонтальная скважина по типу «fishbone» в сравнении с горизонтальной скважиной, а также различными конфигурациями вертикальных многозабойных скважин в сравнении с вертикальной скважиной обеспечивает максимальный эффект в части накопленной добычи 34% при реализации технологии ПЦО. Также доказано, что горизонтальная многозабойная скважина по типу «fishbone» в сравнении с ранее упомянутыми способствует увеличению размеров паровой камеры, а также минимальной площади охвата органическими отложениями.

2. Построенная геолого-гидродинамическая модель показала, что включение в процесс ПЦО горизонтальной скважины по типу «fishbone» водорастворимого прекурсора катализатора на основе молибдена способствовало снижению плотности отложений высокомолекулярных компонентов нефти на 50%, их более равномерному распределению, увеличению суточного дебита для трех циклов ПЦО на 16%, 38% и более 300% соответственно, увеличению накопленной добычи нефти на 22%. Это доказало обеспечение поддержания рентабельного уровня добычи нефти за счет предлагаемой комплексной технологии в рамках трех циклов ПЦО.

3. Сформированы предложения по использованию наземного и внутрискважинного оборудования в рамках предлагаемой комплексной технологии, указаны рекомендации относительно конструкции скважины, способные обеспечить безопасность проведения работ, увеличить полезный срок эксплуатации скважин, минимизировать риски, связанные с потерями тепла и повреждением внутрискважинного оборудования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационного исследования решена научно-практическая задача, направленная на повышение эффективности пароциклических обработок скважин при добыче сверхвязкой нефти посредством комбинированной закачки в призабойную зону продуктивного пласта пара и прекурсоров катализаторов акватермолиза на основе молибдена – для внутрипластового облагораживания нефти, осуществляемой через специально пробуренные из материнского ствола добывающей скважины перфорационные каналы выбранной геометрии и протяженности – для увеличения зоны охвата околоскважинного пространства тепловым воздействием. По результатам диссертационного исследования можно сделать следующие основные выводы:

1. Проведенный анализ позволил установить, что наряду с другими возможными осложнениями при реализации ПЦО высокомолекулярные органические отложения являются ключевой и малоизученной проблемой, применение каталитических химических систем в процессе ПЦО отмечено как наиболее эффективный способ борьбы с такими отложениями.

2. На основе сформированной экспериментальной матрицы установлены переходные металлы и доноры водорода, способствующие достижению максимальной степени облагораживания нефти в рамках реакций акватермолиза.

3. Среди существующих технологий повышения эффективности ПЦО наряду с дополнительной закачкой химических композиций строительство многозабойных скважин является малоизученным и перспективным решением.

4. На основании проведенных лабораторных исследований в соответствии с сформированной программой экспериментов установлено, что максимальная степень облагораживания исследуемой нефти в процессе акватермолиза достигается за счет применения аммония молибденовокислого $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в сравнении с $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Полученный эффект находит свое подтверждение в значительном снижении содержания асфальтенов в каталитически облагороженной нефти.

5. По результатам лабораторных исследований установлены зависимости вязкости исследуемой тяжелой сверхвязкой нефти от температуры после каталитического акватермолиза в присутствии $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ для различных концентраций прекурсора, водонефтяных соотношений, температур и времени проведения реакции, для случая включения в реакцию смесь донора водорода. На основании полученных зависимостей определены наиболее эффективные условия применения $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ для каталитического облагораживания тяжелых сверхвязких нефтей со схожими с исследуемой нефтью составом и свойствами.

6. На основании численного моделирования пароциклической обработки нефтяных скважин горизонтальная добывающая скважина с перфорационными каналами выбранной геометрии и протяженности была определена как наиболее эффективная в части обеспечения накопленной добычи нефти в сравнении с горизонтальной добывающей скважиной и различными конфигурациями многозбойных вертикальных скважин. В совокупности с применением $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в качестве прекурсора катализатора был достигнут максимальный технологический эффект в соответствии с условиями настоящей работы. С учетом описания технологических особенностей реализации предложенной технологии был обоснован и запатентован «Способ разработки залежи сверхвязкой нефти пароциклическим воздействием» (патент РФ № 2839154).

Перспективы дальнейшего развития темы диссертационного исследования связаны с разработкой различных видов прекурсоров катализаторов на основе молибдена, совершенствованием подходов проведения фильтрационных экспериментов, созданием новых комплексных решений для повышения эффективности ПЦО на уровне физико-химических процессов, а также технических средств.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- Fishbone – многозабойная горизонтальная скважина;
- SARA – Saturated, Aromatics, Resins, Asphaltenes;
- ВНК – водонефтяной контакт;
- ВС – вертикальная скважина;
- ГНК – газонефтяной контакт;
- ГС – горизонтальная скважина;
- НКТ – насосно-компрессорные трубы;
- НТО – низкотемпературное окисление;
- ОФП – относительные фазовые проницаемости;
- ПАВ – поверхностно-активные вещества;
- ПЗП – призабойная зона пласта;
- ПК – прекурсор катализатора;
- ППП – потери в массе при прокаливании;
- ПЦО – пароциклическая обработка;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ТРИЗ – трудноизвлекаемые запасы;
- УЭЦН – установка электроцентробежного насоса;
- 1ОЦ – одно ответвление с каждой стороны в центральной части объекта;
- 1О13 – одно ответвление с каждой стороны в верхней и нижней трети объекта;
- 2О – два ответвления с одной стороны в верхней и нижней трети объекта;
- 2О13 – два ответвления с каждой стороны в верхней и нижней трети объекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахимова, З. Т. Исследование влияния нефтерастворимого прекурсора катализатора на внутрипластовое преобразование высоковязкой нефти Туйметкинского месторождения РТ / З. Т. Абдрахимова, И. И. Мухаматдинов // Пятый Международный молодежный научно-практический форум «Нефтяная столица»: сборник материалов. – Сургут: 2022. – С. 16–20.

2. Абдрахимова, З. Т. Каталитический акватермолиз высоковязкой нефти с использованием таллатов никеля и кобальта применительно к нефти Туйметкинского месторождения РТ / З. Т. Абдрахимова // 76-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ-2022»: сборник тезисов. – Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2022. – С. 4–5.

3. Алиев, Ф. А. Каталитический акватермолиз битуминозной нефти месторождения Бока Де Харуко / Ф.А. Алиев, А.В. Шарифуллин, С.И. Кудряшов, И.С. Афанасьев, О.В. Петрашов, А.В. Вахин // Вестник технологического университета. — 2020. — Т. 23, № 6. — С. 24–28.

4. Байгильдин Э. Р. Изучение влияния биметаллического катализатора на основе железа и кобальта на процесс акватермолиза при паротепловом воздействии на залежь сверхвязкой нефти / Э.Р. Байгильдин, С.А. Ситнов, А.В. Вахин, Д.К. Нургалиев // Экспозиция Нефть Газ. – 2021. – №. 5 (84). – С. 46-51.

5. Байгильдин, Э. Р. Акватермолиз высоковязкой нефти с использованием биметаллических катализаторов на основе железа и кобальта, образованных *in situ* из смеси нефтерастворимых прекурсоров / Э. Р. Байгильдин и др. // Георесурсы. – 2019. – Т. 21, № 3. – С. 62–67.

6. **Бондаренко, А. А.** Подбор эффективной геометрии скважины для проведения пароциклической обработки / А. А. Бондаренко, М. К. Рогачев // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2025. – № 8. – С. 71–74.

7. **Бондаренко, А.А.** Глубоко проникающая пароциклическая обработка призабойной зоны карбонатных коллекторов со сверхвязкой нефтью как метод стимуляции скважин / **А.А. Бондаренко**, И.А. Лягов, М.К. Рогачев, А.Н. Александров // Нефть. Газ. Новации. – 2023. – № 5(270). – С. 60-65.

8. Вахин, А. В. Акватермолиз высоковязкой нефти терригенных отложений в присутствии оксида железа (II, III) / А. В. Вахин, С. А. Ситнов, И. И. Мухаматдинов // Вестник нефтегазовой отрасли Казахстана. – 2021. – Т. 3, № 3. – С. 75–81.

9. Вахин, А. В. Каталитическая активность сульфидов никеля и железа при деструкции смолисто-асфальтеновых веществ высоковязкой нефти в присутствии карбонатной породы в гидротермальных условиях / А. В. Вахин, И. И. Мухаматдинов // Кинетика и катализ. – 2022. – Т. 63, № 5. – С. 643–651. – DOI: 10.31857/S0453881122050148.

10. Ганеева, Ю.М. К вопросу о классификации асфальтосмоло-парафиновых отложений / Ю. М. Ганеева, Д. А. Халикова, Т. Н. Юсупова // Технологии нефти и газа. – 2008. – № 1. – С. 10–13.

11. Дияров, И. Н. Композиционные неионогенные ПАВ для комплексной интенсификации процессов добычи, подготовки и транспортировки высоковязких нефтей / И. Н. Дияров, Н. Ю. Башкирцева // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 4. – С. 141–157.

12. Зарипова, Р. Д. Влияние температуры на трансформацию смешанных оксидов железа (II, III) в гидротермально-каталитических процессах / Р.Д. Зарипова и др. // Экспозиция Нефть Газ. – 2019. – №. 4 (71). – С. 72-75.

13. Киекбаев, А. А. Акватермолиз высоковязкой нефти Ярегского месторождения в присутствии компонентов породообразующих минералов / А. А. Киекбаев, А. В. Вахин // НефтеГазоХимия. – 2021. – № 1–2. – С. 37–42.

14. Киекбаев, А. А. Результаты исследования высоковязкой нефти при паротепловом воздействии в присутствии катализаторов акватермолиза и породообразующих минералов / А. А. Киекбаев, Ф. А. Алиев, А. В. Вахин // Вестник Технологического университета. – 2021. – Т. 24, № 8. – С. 31–36.

15. Лопарев, Д. С. Совершенствование конструкций скважин для пароциклических методов добычи высоковязкой нефти и природных битумов (на примере Ярегского и Усинского месторождений) : дис. ... канд. техн. наук /

Д. С. Лопарев. – Ухта: Ухтинский государственный технический университет, 2011. – 137 с.

16. Овчинников, В. А. Перспективы строительства высокотехнологичных скважин бионического профиля на месторождениях с трудноизвлекаемыми запасами // Инновации в науке и практике. – 2023. – С. 155-167.

17. Патент № 2035223 Российская Федерация. Способ реактивации отработанного катализатора гидроочистки нефтяных фракций : заявл. 07.12.1992: опубл. 20.05.1995 / Геллерман М.М., Алиев Р.Р., Туровская Л.В., Осокина Н.А., Баннов П.Г., Варшавский О.М., Феркель Е.В., Вязков В.А.

18. Патент № 2839154 Российская Федерация, МПК С09К 8/592 (2006.01); СПК С09К 8/592 (2024.08). Способ разработки залежи сверхвязкой нефти пароциклическим воздействием. Заявка № 2024120476: заявл. 19.07.2024: опубл. 28.04.2025 / **А.А. Бондаренко**, М.К. Рогачев, А.Н. Александров; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 19 с..

19. Сафина, Р. Э. Оценка эффективности добычи сверхвязкой нефти методом внутрипластового каталитического облагораживания при пароциклической стимуляции: от лабораторного скрининга до гидродинамического моделирования / Р. Э. Сафина и др. // Георесурсы. – 2023. – Т. 25, № 4. – С. 106–114.

20. Сувейд, М. Внутрипластовое облагораживание сверхвязкой нефти при паротепловом воздействии с применением органических солей переходных металлов: влияние типа металла, органического лиганда и добавок нафтеновых углеводородов / М. Сувейд и др./Актуальные проблемы нефтетехники. – 2021.

21. Туманян, Б. П. Акватермолиз нефтей и природных битумов: химизм процесса, катализаторы, перспективы промышленной реализации / Б. П. Туманян, Н. Н. Петрухина, Г. П. Каюкова, Д. К. Нургалиев, Л. Е. Фосс, Г. В. Романов // Успехи химии. – 2015. – Т. 84, № 11. – С. 1145–1175.

22. Шарифов, А. Р. Обоснование технологии интенсификации добычи сверхвязкой нефти из трещинно-поровых карбонатных коллекторов : дис. ... канд. техн. наук : 25.00.17 / А. Р. Шарифов. – Санкт-Петербург, 2021. – 161 с.

23. Abdelsalam, Y. I. I. Comparative Study of the Effect of Aluminum Oleate in CO₂ and N₂ Environments on the Aquathermolysis of Heavy Oil / Y. I. I. Abdelsalam, E. A. Emelyanycheva, L. Kh. Galiakhmetova et al. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2025. – Vol. 191. – Art. 107151. – DOI: 10.1016/j.jaap.2025.107151.

24. Abdelsalam, Y. I. I. Mechanisms of CO₂ and Water Soluble Sodium-Based Catalysts in the Aquathermolysis of Heavy Oil / Y. I. I. Abdelsalam, L. Kh. Galiakhmetova, V. E. Katnov et al. // Energy Conversion and Management. – 2025. – Vol. 340. – 119981. – DOI: 10.1016/j.enconman.2025.119981.

25. Abdelsalam, Y. I. I. The Catalytic Upgrading Performance of NiSO₄ and FeSO₄ in the Case of Ashal'cha Heavy Oil Reservoir / Y. I. I. Abdelsalam et al. // Processes. – 2023. – Vol. 11, № 8. – Art. 2426.

26. Aiyejina, A. Wax formation in oil pipelines: A critical review / A. Aiyejina, D. Chakrabarti, A. Pilgrim, M. K. S. Sastry // International Journal of Multiphase Flow. – 2011. – Vol. 37, № 7. – P. 671–694.

27. Akhunov, A. In-Situ Partial Upgrading of Extra Heavy Crude Oil with Amphiphilic Aluminum Catalyst Precursor / A. Akhunov, F. Aliev, A. Tajik et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2026. – Vol. 736. – Art. 139509. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2026.139509.

28. Al-Attas, T. A. Recent Advances in Heavy Oil Upgrading Using Dispersed Catalysts / T. A. Al-Attas, S. A. Ali, M. H. Zahir et al. // Energy & Fuels. – 2019. – Vol. 33. – P. 7917–7949.

29. Al-Marshed, A. Optimization of Heavy Oil Upgrading Using Dispersed Nanoparticulate Iron Oxide as a Catalyst / A. Al-Marshed, A. Hart, G. Leeke et al. // Energy & Fuels. – 2015. – Vol. 29. – P. 6306–6316.

30. Al-Marshed, A. Optimization of Heavy Oil Upgrading Using Dispersed Nanoparticulate Iron Oxide as a Catalyst / A. Al-Marshed, A. Hart, G. Leeke et al. // Energy & Fuels. – 2015. – Vol. 29. – P. 6306–6316.

31. Al-Mishaal, O. F. Octahedral Cluster Complex of Molybdenum as Oil-Soluble Catalyst for Improving In Situ Upgrading of Heavy Crude Oil: Synthesis and Application / O. F. Al-Mishaal, M. A. Suwaid, A. A. Al-Muntaser et al. // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12, № 10. – 1125. – DOI: 10.3390/catal12101125.

32. Al-Muntaser, A. A. Hydrogen Donating Capacity of Water in Catalytic and Non-Catalytic Aquathermolysis of Extra-Heavy Oil: Deuterium Tracing Study / A. A. Al-Muntaser et al. // *Fuel*. – 2021. – Vol. 283. – 118957.

33. Al-Muntaser, A. A. Hydrothermal Upgrading of Heavy Oil in the Presence of Water at Sub-Critical, Near-Critical and Supercritical Conditions / A. A. Al-Muntaser, M. A. Varfolomeev, M. A. Suwaid et al. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 184. – 106592.

34. Al-Rubaye, A. H. Intensification of the Steam Stimulation Process Using Bimetallic Oxide Catalysts of MFe_2O_4 ($M = Cu, Co, Ni$) for In-Situ Upgrading and Recovery of Heavy Oil / A. H. Al-Rubaye, M. A. Suwaid, A. A. Al-Muntaser et al. // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2022. – Vol. 12. – P. 577–587. – DOI: 10.1007/s13202-021-01311-1.

35. Alharthy, R. D. Laboratory Experiments on the In Situ Upgrading of Heavy Crude Oil Using Catalytic Aquathermolysis by Acidic Ionic Liquid / R. D. Alharthy, R. A. El-Nagar, A. Ghanem // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, № 17. – Art. 5959. – DOI: 10.3390/ma15175959.

36. Aliev, F. A. In-Situ Heavy Oil Aquathermolysis in the Presence of Nanodispersed Catalysts Based on Transition Metals / F. A. Aliev, I. I. Mukhamatdinov, S. A. Sitnov, M. R. Ziganshina, Y. V. Onishchenko, A. V. Sharifullin, A. V. Vakhin // *Processes*. – 2021. – Vol. 9, № 1. – Art. 127. – DOI: 10.3390/pr9010127.

37. Aliev, F. The Effect of Clay Minerals on Conversion of Yarega Heavy Oil During Catalytic Aquathermolysis Process / F. Aliev et al. // *SOCAR Proceedings*. – 2021. – P. 41–47. – DOI: 10.5510/OGP2021SI200572.

38. Aliev, F. Utilizing an Oil-Soluble Iron and Sodium-Based Catalyst for Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide in Heavy Oil / F. Aliev, A. Vakhin, O.

Mirzaev, A. Dengaev, E. Safiullina, D. Efremenko, E. Gorelkina // *International Journal of Engineering, Transactions B: Applications*. – 2025. – Vol. 38, № 2. – P. 321–329. – DOI: 10.5829/ije.2025.38.02b.06.

39. Alomair, O. A. A Novel Experimental Nanofluid-Assisted Steam Flooding (NASF) Approach for Enhanced Heavy Oil Recovery / O. A. Alomair, A. F. Alajmi // *Fuel*. – 2022. – Vol. 313. – 122691.

40. Anderson, W. G. Wettability Literature Survey—Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability / W. G. Anderson // *Journal of Petroleum Technology*. – 1986. – Vol. 38. – P. 1125–1144.

41. Angeles, M. J. A Review of Experimental Procedures for Heavy Oil Hydrocracking with Dispersed Catalyst / M. J. Angeles, C. Leyva, J. Ancheyta, S. Ramírez // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 220–222. – P. 274–294.

42. Arcelus-Arrillaga, P. Application of Water in Hydrothermal Conditions for Upgrading Heavy Oils: A Review / P. Arcelus-Arrillaga, J. L. Pinilla, K. Hellgardt, M. Millan // *Energy & Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – P. 4571–4587.

43. Babu, D. R. Effect of low-temperature oxidation on the composition of Athabasca bitumen / D. R. Babu, D. E. Cormack // *Fuel*. – 1984. – Vol. 63, № 6. – P. 858–861. – DOI: 10.1016/0016-2361(84)90080-2.

44. Baimukhametov, G. F. Relaxation Process in Crude Oil after Ultrasonic Treatment / G. F. Baimukhametov et al. // *International Journal of Engineering*. – 2024. – Vol. 37, № 5. – P. 896–903.

45. Balasubramanian, P. Model Discrimination in Hydrocracking of Vacuum Gas Oil Using Discrete Lumped Kinetics / P. Balasubramanian, S. Pushpavanam // *Fuel*. – 2008. – Vol. 87. – P. 1660–1672.

46. Barbaro, P. Heterogeneous Bifunctional Metal/Acid Catalysts for Selective Chemical Processes / P. Barbaro, F. Liguori, N. Linares, C. Moreno Marrodan // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 2012, № 24. – P. 3807–3823.

47. Behbahani, T. J. Experimental Study and Mathematical Modeling of Asphaltene Deposition Mechanism in Core Samples / T. J. Behbahani et al. // *Oil & Gas*

Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles. – 2015. – Vol. 70, № 6. – P. 1051–1074. – DOI:10.2516/ogst/2013128

48. Belgrave, J. D. M. Gas Evolution from the Aquathermolysis of Heavy Oils / J. D. M. Belgrave, R. G. Moore, M. G. Ursenbach // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1994. – Vol. 72. – P. 511–516.

49. Bell, E. Experimental Investigation of Active Heating in Removal of Wax Deposits / E. Bell, Y. Lu, N. Daraboina, C. Sarica // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2021. – Vol. 200. – 108346. – DOI: 10.1016/j.petrol.2021.108346.

50. Bennion, D. B. An Overview of Formation Damage Mechanisms Causing a Reduction in the Productivity and Injectivity of Oil and Gas Producing Formations / D. B. Bennion // Journal of Canadian Petroleum Technology. – 2002. – Vol. 41, № 11. – DOI:10.2118/02-11-DAS.

51. Bennion, D. B. Underbalanced Drilling of Horizontal Wells: Does It Really Eliminate Formation Damage? / D. B. Bennion, F. B. Thomas // SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control: proceedings. – Richardson: Society of Petroleum Engineers, 1994. – Paper SPE-27396-MS. – DOI: 10.2118/27396-MS.

52. **Bondarenko, A. A.** Catalytic Conversion of Heavy Oil Using Molybdenum Based Water-Soluble Catalyst / **A. A. Bondarenko**, M. K. Rogachev, A. S. Skvortsov, K. V. Dmitriev // International Journal of Engineering, Transactions B: Applications. – 2026. – Vol. 39, № 8. – P. 1821–1828. – DOI: 10.5829/ije.2026.39.08b.04.

53. **Bondarenko, A. A.** Increasing Efficiency of Solvent Assisted Cyclic Steam Stimulation of the Bottomhole Formation Zone of a Carbonate Reservoir Using Aquathermolysis Catalysts / **A. A. Bondarenko**, M. K. Rogachev, A. R. Sharifov, D. V. Mardashov // International Journal of Engineering, Transactions A: Basics. – 2025. – Vol. 38, № 4. – P. 758–766. – DOI: 10.5829/ije.2025.38.04a.08.

54. Brown, E. P. Effect of wax/anti-agglomerant interactions on hydrate depositing systems / E. P. Brown, D. Turner, G. Grasso, C. Koh // Fuel. – 2020. – Vol. 264. – Art. 116573. – DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116573.

55. Canbolat, S. Asphaltene Deposition During Steam-Assisted Gravity Drainage: Effect of Non-Condensable Gases / S. Canbolat, S. Akin, A. R. Kavscek // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2006. – Vol. 24, № 1. – P. 69–92. – DOI:10.1081/LFT-200041109.

56. Canıaz, R. O. Process Intensification for Heavy Oil Upgrading Using Supercritical Water / R. O. Canıaz, C. Erkey // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2014. – Vol. 92. – P. 1845–1863.

57. Castro, L. U. Demulsification Treatment and Removal of In-Situ Emulsion in Heavy-Oil Reservoirs / L. U. Castro // *SPE Western Regional Meeting: proceedings*. – Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2001. – 19 p.

58. Chen, G. Synergism of Ex-Situ and In-Situ Catalysts in Heavy Oil Aquathermolysis Reaction / G. Chen et al. // *SSRN Electronic Journal*. – 2023. – DOI: 10.2139/ssrn.4395725.

59. Chen, M. In Situ Preparation of Well-Dispersed CuO Nanocatalysts in Heavy Oil for Catalytic Aquathermolysis / M. Chen, C. Li, G. R. Li et al. // *Petroleum Science*. – 2019. – Vol. 16. – P. 439–446. – DOI: 10.1007/s12182-019-0300-3.

60. Chen, W.-H. Water Gas Shift Reaction for Hydrogen Production and Carbon Dioxide Capture: A Review / W.-H. Chen, C.-Y. Chen // *Applied Energy*. – 2020. – Vol. 258. – 114078.

61. Chen, X. Developing Offshore Natural Gas Hydrate from Existing Oil & Gas Platform Based on a Novel Multilateral Wells System: Depressurization Combined with Thermal Flooding by Utilizing Geothermal Heat from Existing Oil & Gas Wellbore / X. Chen, X. Du, J. Yang, D. Gao, Y. Zou, Q. He // *Energy*. – 2022. – Vol. 258. – Art. 124870. – DOI: 10.1016/j.energy.2022.124870.

62. Civan, F. Reservoir Formation Damage: Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation / F. Civan. – Amsterdam: Elsevier, 2015. – 800 p.

63. Clark, P. D. Chemistry of Organosulphur Compound Types Occurring in Heavy Oil Sands: 1. High Temperature Hydrolysis and Thermolysis of Tetrahydrothiophene in Relation to Steam Stimulation Processes / P. D. Clark, J. B. Hyne, J. D. Tyrer // *Fuel*. – 1983. – Vol. 62. – P. 959–962.

64. Clark, P. D. Studies on the Chemical Reactions of Heavy Oils under Steam Stimulation Conditions / P. D. Clark, R. A. Clarke, J. B. Hyne // AOSTRA Journal of Research. – 1990. – Vol. 6. – P. 29–39.

65. Das, S. K. Vapex: An Efficient Process for the Recovery of Heavy Oil and Bitumen / S. K. Das // SPE Journal. – 1998. – Vol. 3. – P. 232–237.

66. Deng, Q. Water-Soluble Complexes Catalyzed Coupling Aquathermolysis of Water-Heavy Oil-Methanol at Low Temperature / Q. Deng, Y. Li, G. Chen et al. // Petroleum Chemistry. – 2018. – Vol. 58. – P. 727–732. – DOI: 10.1134/S0965544118050067.

67. Dong, X. Experimental Investigation on the Recovery Performance and Steam Chamber Expansion of Multi-Lateral Well SAGD Process / X. Dong et al. // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2022. – Vol. 214. – 110597. – DOI: 10.1016/j.petrol.2022.110597.

68. Du, H. Study of CO₂ Injection to Enhance Gas Hydrate Production in Multilateral Wells / H. Du, Y. Zhang, B. Zhang, S. Tian, G. Li, P. Zhang // Energy. – 2023. – Vol. 283. – Art. 129078. – DOI: 10.1016/j.energy.2023.129078.

69. Du, Y. Aquathermolysis of Heavy Oil Catalyzed by Transition Metal Salts and Clay / Y. Du, L. Zhang, R. Jing, Y. Li, B. Yang, G. Chen // Comptes Rendus. Chimie. – 2023. – Vol. 26. – P. 145–155. – DOI: 10.5802/crchim.237.

70. Elahi, S. M. In-Situ Upgrading and Enhanced Recovery of Heavy Oil from Carbonate Reservoirs Using Nano-Catalysts: Upgrading Reactions Analysis / S. M. Elahi et al. // Fuel. – 2019. – Vol. 252. – P. 262–271. – DOI: 10.1016/j.fuel.2019.04.094.

71. Eletsii, P. M. Heavy Oil Upgrading in the Presence of Water / P. M. Eletsii, G. A. Sosnina, O. O. Zaikina et al. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2017. – Vol. 10, № 4. – P. 545–572.

72. Escrochi, M. Wettability Alteration at Elevated Temperatures: The Consequences of Asphaltene Precipitation / M. Escrochi, M. Nabipour, S. Ayatollahi, N. Mehranbod // SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage

Control : proceedings. – Richardson : Society of Petroleum Engineers, 2008. – Paper SPE-112428-MS. – DOI: 10.2118/112428-MS.

73. Eslami, M. Influence of CO₂ partial pressure on electrochemical behavior of corrosion-resistant alloys for CO₂ injection tubing of carbon capture and storage system / M. Eslami, X. Wang, Y. S. Choi // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2026. – Vol. 149. – 104564.

74. Fan, J. Experimental Study on the Mechanism of Enhanced Oil Recovery by Air-Assisted Cyclic Steam Stimulation Process in Extra-Heavy Oil Reservoirs / J. Fan, J. Shi, J. Yang, B. Jin // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2019. – 16 p.

75. Fan, J. Experimental study on the mechanism of enhanced oil recovery by non-condensable gas-assisted steam flooding process in extra-heavy oil reservoir / J. Fan, J. Yang, X. Fan, L. Wu // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2019. – Vol. 43. – P. 444–460. – DOI:10.1080/15567036.2019.1624894.

76. Félix, G. Chemical and Structural Changes of Resins During the Catalytic and Non-Catalytic Aquathermolysis of Heavy Crude Oils / G. Félix, A. Tirado, M. A. Varfolomeev, A. Al-Muntaser, M. Suwaid, C. Yuan, J. Ancheyta // *Geoenergy Science and Engineering*. – 2023. – Vol. 230. – 212242. – DOI: 10.1016/j.geoen.2023.212242.

77. Ferworn, K. A. Thermodynamic and Kinetic Modeling of Asphaltene Precipitation from Heavy Oil and Bitumens: Ph.D. thesis / K. A. Ferworn. – Calgary: University of Calgary, 1995. – 104 p.

78. Fukuyama, H. Kinetic Study on the Hydrocracking Reaction of Vacuum Residue Using a Lumping Model / H. Fukuyama, S. Terai // *Petroleum Science and Technology*. – 2007. – Vol. 25. – P. 277–287.

79. Ghanem, A. Synthesis and Characterization of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Evaluating Their Performance as Asphaltene Dispersants / A. Ghanem, R. D. Alharthy, S. M. Desouky, R. A. El-Nagar // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – Art. 1600. – DOI: 10.3390/ma15071600.

80. Gray, M. R. Role of Catalyst in Hydrocracking of Residues from Alberta Bitumens / M. R. Gray, F. Khorasheh, S. E. Wanke // *Energy & Fuels*. – 1992. – Vol. 6. – P. 478–485.

81. Gunter, W. D. Modeling Formation Damage Caused by Kaolinite from 25 to 300 °C in the Oil Sand Reservoirs of Alberta / W. D. Gunter, Z. Zhou, E. H. Perkins // *SPE Advanced Technology Series*. – 1994. – Vol. 2. – P. 206–213.

82. Guo, R. Methanol-Enhanced Fe(III) Oleate-Catalyzed Aquathermolysis of Heavy Oil / R. Guo, W. Fu, L. Qu, Y. Li, W. Yuan, G. Chen // *Processes*. – 2022. – Vol. 10, № 10. – 1956. – DOI: 10.3390/pr10101956.

83. Hamadou, R. Permeability Reduction by Asphaltenes and Resins Deposition in Porous Media / R. Hamadou et al. // *Fuel*. – 2008. – Vol. 87, № 10–11. – P. 2178–2185. – DOI:10.1016/j.fuel.2007.12.009.

84. Hart, A. Downhole Heavy Crude Oil Upgrading Using CAPRI: Effect of Steam upon Upgrading and Coke Formation / A. Hart et al. // *Energy & Fuels*. – 2014. – Vol. 28, № 3. – P. 1811–1819. – DOI: 10.1021/ef402300k.

85. Hyne, J. B. Aquathermolysis of Heavy Oils / J. B. Hyne, P. Clark, J. K. Clarke et al. // *Second International Conference on Heavy Crudes and Tar Sands: proceedings*. – Caracas, 1982. – P. 25.

86. Hyne, J. B. Aquathermolysis: A Synopsis of Work on the Chemical Reaction Between Water (Steam) and Heavy Oil Sands During Simulated Steam Stimulation / J. B. Hyne. – Edmonton : AOSTRA, 1986. – Publication Series 55. – 27 p.

87. Jalili Darbandi Sofla, M. Experimental study of asphaltene deposition during CO₂ and flue gas injection EOR methods employing a long core / M. Jalili Darbandi Sofla et al. // *Scientific Reports*. – 2024. – Vol. 14, № 1. – 3772. – DOI: 10.1038/s41598-024-54322-9.

88. Jiang, S. J. Experimental Study and Application of Air-Assisted Steam Flooding in Qi40 Block / S. J. Jiang // *Special Oil & Gas Reservoirs*. – 2012. – Vol. 19, № 3. – P. 117–120.

89. Jin, G. Enhancement of Gas Production from Hydrate Reservoir Using a Novel Deployment of Multilateral Horizontal Well / G. Jin et al. // *Energy*. – 2023. – Vol. 270. – 126867. – DOI: 10.1016/j.energy.2023.126867

90. Kadiev, K. Novel Technologies for Upgrading Heavy and Extra-Heavy Oil / K. Kadiev, A. L. Maximov, J. Ancheyta // *Catalytic In-Situ Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils* / ed. J. Ancheyta, M. A. Varfolomeev. – Hoboken: Wiley, 2023. – P. 489–520. – DOI: 10.1002/9781119871507.ch11.

91. Kar, T. The Impact of Asphaltene Precipitation and Clay Migration on Wettability Alteration for Steam Assisted Gravity Drainage (SAGD) and Expanding Solvent-SAGD (ES-SAGD) / T. Kar, J. J. Yeoh, C. Ovalles et al. // *SPE Canada Heavy Oil Conference : proceedings*. – Richardson : Society of Petroleum Engineers, 2015. – Paper SPE-174447-MS. – DOI: 10.2118/174447-MS.

92. Katnov, V. E. Influence of Sodium Metal Nanoparticles on the Efficiency of Heavy Oil Aquathermolysis / V. E. Katnov et al. // *Catalysts*. – 2023. – Vol. 13, № 3. – 609. – DOI: 10.3390/catal13030609.

93. Kayukova, G. P. Catalytic Hydrothermal Conversion of Heavy Oil in the Porous Media / G. P. Kayukova et al. // *Energy & Fuels*. – 2021. – Vol. 35, № 2. – P. 1297–1307. – DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03546.

94. Kholmurodov, T. Hydrothermal In-Reservoir Upgrading of Heavy Oil in the Presence of Non-Ionic Surfactants / T. Kholmurodov, F. Aliev, O. Mirzaev, A. Dengaev, A. Tajik, A. Vakhin // *Processes*. – 2022. – Vol. 10, № 11. – Art. 2176. – DOI: 10.3390/pr10112176.

95. Kholmurodov, T. Thermochemical Upgrading of Heavy Crude Oil in Reservoir Conditions / T. Kholmurodov et al. // *Processes*. – 2023. – Vol. 11, № 7. – Art. 2156.

96. Kokal, S. L. Asphaltenes: The cholesterol of petroleum: paper presented at the Middle East Oil Show / S. L. Kokal, S. G. Sayegh // *OnePetro*. – 1995.

97. Kondrasheva, N. K. Influence of Parameters of Delayed Asphalt Coking Process on Yield and Quality of Liquid and Solid-Phase Products / N. K. Kondrasheva

et al. // Journal of Mining Institute. – 2020. – Vol. 241. – P. 97–104. – DOI: 10.31897/pmi.2020.1.97.

98. Lei, H. An Evaluation of Air Injection as a Follow-Up Process to Cyclic Steam Stimulation in a Heavy Oil Reservoir / H. Lei, J. Y. Wang, I. D. Gates // SPE Heavy Oil Conference Canada: proceedings. – Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2012. – Paper SPE-150703-MS. – P. 124–133. – DOI: 10.2118/150703-MS.

99. Leontaritis, K. J. A Systematic Approach for the Prevention and Treatment of Formation Damage Caused by Asphaltene Deposition / K. J. Leontaritis, J. O. Amaefule, R. E. Charles // SPE Production & Facilities. – 1994. – Vol. 9, № 3. – P. 157–164.

100. Leontaritis, K. J. A Systematic Approach for the Prevention and Treatment of Formation Damage Caused by Asphaltene Deposition / K. J. Leontaritis, J. O. Amaefule, R. E. Charles // SPE Production & Facilities. – 1994. – Vol. 9, № 3. – P. 157–164.

101. Leyva-Gomez, H. Efficiency of Heavy Oil/Bitumen Recovery from Fractured Carbonates by Hot-Solvent Injection / H. Leyva-Gomez, T. Babadagli // SPE International Heavy Oil Conference and Exhibition : proceedings. – Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2016. – Paper SPE-184095-MS. – DOI: 10.2118/184095-MS.

102. Li, J. Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil by Nickel Ferrite Nanoparticles Prepared via Solvothermal Method / J. Li, S. Wang, G. Deng et al. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2025. – Vol. 186. – Art. 106929. – DOI: 10.1016/j.jaap.2024.106929.

103. Li, J. Experimental Study on Catalytic Aquathermolysis of Bio-Oil Model Compound Guaiacol in Heavy Oil / J. Li, C. Cao, D. Qing, G. Deng, X. Tang, X. Kong, P. Zhou // Journal of the Energy Institute. – 2025. – Vol. 122. – Art. 102230. – DOI: 10.1016/j.joei.2025.102230.

104. Li, K. Application of Carbon Nanocatalysts in Upgrading Heavy Crude Oil Assisted with Microwave Heating / K. Li, B. Hou, L. Wang, Y. Cui // Nano Letters. – 2014. – Vol. 14. – P. 3002–3008.

105. Li, L. A New Production String for Improving the Thermal Recovery of Offshore Heavy Oil in Small Block Reservoirs / L. Li, J. Yang, X. Zou et al. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 211. – Art. 110131. – DOI: 10.1016/j.petrol.2022.110131.

106. Li, R. Investigation of Delayed Formation of Wax Deposits in Polyethylene Pipe Using a Flow-Loop / R. Li, Q. Huang, X. Zhu et al. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2021. – Vol. 198. – 108104. – DOI: 10.1016/j.petrol.2020.108104.

107. Li, R. Study of Novel Steam Assisted Gravity Drainage Multilateral Wells with Dynamic Gridding / R. Li, J. Fu, R. Munoz, R. McLennan, Z. Li, Z. Chen // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 216. – 110789. – DOI: 10.1016/j.petrol.2022.110789.

108. Li, W. Influence of Pour Point Depressants (PPDs) on Wax Deposition: A Study on Wax Deposit Characteristics and Pipeline Pigging / W. Li, H. Li, H. Da et al. // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Vol. 221. – 106817. – DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.106817.

109. Li, X. Synthesis and Evaluation of Bifunctional Catalysts for Heavy Oil Aquathermolysis / X. Li, H. Zhao, S. Ma et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2026. – Vol. 733. – 139285. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2025.139285.

110. Li, Y. Oil-Soluble Exogenous Catalysts and Reservoir Minerals Synergistically Catalyze the Aquathermolysis of Heavy Oil / Y. Li, S. Zhang, Y. Wang, G. Qi, T. Yu, X. Xin, B. Zhao, G. Chen // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28, № 19. – 6766. – DOI: 10.3390/molecules28196766.

111. Lin, D. Morphological Insights into the Catalytic Aquathermolysis of Crude Oil with an Easily Prepared High-Efficiency Fe₃O₄-Containing Catalyst / D. Lin et al. // *Fuel*. – 2019. – Vol. 245. – P. 420–428. – DOI: 10.1016/j.fuel.2019.02.063.

112. Liu, H. Development and Prospect of Separated Zone Oil Production Technology / H. Liu, L. Zheng, Q. Yang et al. // *Petroleum Exploration and Development*. – 2020. – Vol. 47, № 5. – P. 1103–1116. – DOI: 10.1016/S1876-3804(20)60121-5.

113. Liu, P. Numerical Study of Herringbone Injector-Horizontal Producer Steam Assisted Gravity Drainage (HI-SAGD) for Extra-Heavy Oil Recovery / P. Liu et al. // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – Vol. 181. – 106227. – DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106227.

114. Liu, R.-Q. Study on the In Situ Desulfurization and Viscosity Reduction of Heavy Oil over $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ Catalyst / R.-Q. Liu, L.-Q. Zhang, H.-D. Pan, Y.-Y. Wang, J.-Y. Li, X.-W. Wang, Z.-D. Yang, X.-L. Han, R.-Y. Lin // Petroleum Science. – 2023. – Vol. 20, № 6. – P. 3887–3896. – DOI: 10.1016/j.petsci.2023.08.005.

115. Lyagov, I. A. Selection of the Required Number of Circulating Subs in a Special Assembly and Investigation of Their Performance During Drilling of Radial Branching Channels by Sectional Positive Displacement Motors / I. A. Lyagov, A. V. Lyagov, D. R. Isangulov, A. A. Lyagova // Journal of Mining Institute. – 2024. – № 265. – P. 78–86.

116. Ma, L. Enhanced Aquathermolysis of Heavy Oil Catalysed by Bentonite Supported Fe(III) Complex in the Presence of Ethanol / L. Ma, S. Zhang, X. Zhang, S. Dong, T. Yu, M. Slaný, G. Chen // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2022. – Vol. 97. – P. 1128–1137. – DOI: 10.1002/jctb.6997.

117. McWhinney, R. Oil Sands Environmental Impacts: Study No. 143 / R. McWhinney. – Calgary: Canadian Energy Research Institute, 2014. – 85 p.

118. Meldau, R. F. Cyclic Gas/Steam Stimulation of Heavy-Oil Wells / R. F. Meldau, R. G. Shipley, K. H. Coats // Journal of Petroleum Technology. – 1981. – Vol. 33, № 10. – P. 1990–1998.

119. Miki, Y. Role of Catalyst in Hydrocracking of Heavy Oil / Y. Miki, S. Yamadaya, M. Oba, Y. Sugimoto // Journal of Catalysis. – 1983. – Vol. 83. – P. 371–383.

120. Moore, R. G. New insights into enriched-air in-situ combustion / R. G. Moore, D. W. Bennion, J. D. M. Belgrave, D. N. Gie, M. G. Ursenbach // Journal of Petroleum Technology. – 1990. – Vol. 42, № 7. – P. 916–923. – DOI: 10.2118/16740-PA.

121. Moreno, L. Multilayer Organic Deposition on the Rock Surface with Different Wettabilities During Solvent Injection for Heavy-Oil Recovery / L. Moreno, T. Babadagli // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – Vol. 93. – P. 664–677. – DOI:10.1002/cjce.22165.

122. Moschopedis, S. E. The effect of air blowing on the properties and constitution of a natural bitumen / S. E. Moschopedis, J. G. Speight // *Journal of Materials Science*. – 1977. – Vol. 12, № 5. – P. 990–998. – DOI: 10.1007/BF00540983.

123. Muecke, T. W. Formation Fines and Factors Controlling Their Movement in Porous Media / T. W. Muecke // *Journal of Petroleum Technology*. – 1979. – Vol. 31. – P. 144–150. – DOI:10.2118/7007-pa.

124. Mukhamatdinov, I. I. Influence of Co-Based Catalyst on Subfractional Composition of Heavy Oil Asphaltenes During Aquathermolysis / I. I. Mukhamatdinov et al. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 186. – 106721. – DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106721.

125. Mukhamatdinov, I. I. Optimization of Thermal Steam Treatment Technology Applied to Strelovskoye Field Using Aquathermolysis Catalysts / I. I. Mukhamatdinov, M. Ali, R. E. Mukhamatdinova et al. // *Fuel*. – 2024. – Vol. 359. – 130389. – DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130389.

126. Mukhamatdinov, I. I. The Aquathermolysis of Heavy Oil from Riphean-Vendian Complex with Iron-Based Catalyst: FT-IR Spectroscopy Data / I. I. Mukhamatdinov, S. A. Sitnov, O. V. Slavkina, K. A. Bugaev, A. V. Laikov, A. V. Vakhin // *Petroleum Science and Technology*. – 2019. – Vol. 37, № 12. – P. 1410–1416. – DOI: 10.1080/10916466.2019.1587464.

127. Mukhametshina, A. Asphaltene Precipitation During Bitumen Extraction with Expanding-Solvent Steam-Assisted Gravity Drainage: Effects on Pore-Scale Displacement / A. Mukhametshina, T. Kar, B. Hascakir // *SPE Journal*. – 2016. – Vol. 21, № 2. – P. 380–392.

128. Nabil, E. A. Application of Hyper-Short Radius Mechanical Radial Drilling for the Enhanced Production of Heavy Oil in a Carbonate Reservoir in Egypt / E. A. Nabil et al. // *SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia : proceedings*. –

Richardson : Society of Petroleum Engineers, 2024. – Paper SPE-D021S023R002. – DOI: 10.2118/218895-MS.

129. Nguyen, M. T. A Review on the Oil-Soluble Dispersed Catalyst for Slurry-Phase Hydrocracking of Heavy Oil / M. T. Nguyen, N. T. Nguyen, J. Cho et al. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2016. – Vol. 43. – P. 1–12.

130. Ning, F. Enhanced Gas Production of Silty Clay Hydrate Reservoirs Using Multilateral Wells and Reservoir Reformation Techniques: Numerical Simulations / F. Ning et al. // Energy. – 2022. – Vol. 254. – Art. 124220.

131. Niu, B. L. Low-Temperature Oxidation of Oil Components in an Air Injection Process for Improved Oil Recovery / B. L. Niu, S. R. Ren, Y. H. Liu et al. // Energy & Fuels. – 2011. – Vol. 25. – P. 4299–4304. – DOI: 10.1021/ef200891u.

132. Okoye, C. U. Characterization of Formation Damage in Heavy Oil Formation During Steam Injection / C. U. Okoye et al. // SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control: proceedings. – Richardson: Society of Petroleum Engineers, 1990. – Paper SPE-19417-MS. – DOI: 10.2118/19417-MS.

133. Okoye, C. U. Characterization of Formation Damage in Heavy Oil Formation During Steam Injection / C. U. Okoye, N. L. Onuba, A. Ghalambor, A. Hayatdavoudi // SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control: proceedings. – Richardson: Society of Petroleum Engineers, 1990. – Paper SPE-19417-MS. – DOI: 10.2118/19417-MS.

134. Okoye, C. U. Formation Damage in Heavy-Oil Formation During Steamflooding / C. U. Okoye, N. L. Onuba, A. Ghalambor, A. Hayatdavoudi // SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition : proceedings. – Richardson : Society of Petroleum Engineers, 1991. – Paper SPE-23815-MS. – DOI: 10.2118/23815-MS.

135. Omar, S. A Review on Catalytic and Non-Catalytic Bio-Oil Upgrading in Supercritical Fluids / S. Omar, Y. Yang, J. Wang // Frontiers of Chemical Science and Engineering. – 2020. – Vol. 15, № 1. – P. 4–17. – DOI: 10.1007/s11705-020-1933-x.

136. Ouadi, H. Numerical Investigation of Fishbone Well Design Impact on Geothermal System Enhancement in North Dakota / H. Ouadi, A. Laalam, O.

Tomomewo, M. Alamooti, A. Dehdouh, A. Kareb, E. Gyimah // Geothermal Rising Conference. – 2024. – № 47.

137. Pang, Z. X. Characteristics of Formation Damage and Variations of Reservoir Properties During Steam Injection in Heavy Oil Reservoir / Z. X. Pang, H. Q. Liu, X. L. Liu // Petroleum Science and Technology. – 2010. – Vol. 28, № 5. – P. 477–493. – DOI:10.1080/10916460902780335.

138. Permadi, A. K. Formation Damage and Permeability Impairment Associated with Chemical and Thermal Treatments: Future Challenges in EOR Applications / A. K. Permadi et al. // The Contribution of Geosciences to Human Security. – Kyoto: Kyoto University GCOE Program of HSE, 2012. – P. 103–126.

139. Petrakov, D. G. Experimental Evaluation of Effective Chemical Composition on Reservoir Quality of Bottomhole Zone of Low Permeability Terrigenous Reservoirs / D. G. Petrakov et al. // International Journal of Engineering. – 2024. – Vol. 37, № 8. – P. 1547–1555. – DOI: 10.5829/IJE.2024.37.08B.08.

140. Qin, W. L. The Researches on Upgrading of Heavy Crude Oil by Catalytic Aquathermolysis Treatment Using a New Oil-Soluble Catalyst / W. L. Qin, Z. L. Xiao // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 608. – P. 1428–1432.

141. Qu, X. Catalytic Aquathermolysis of Mackay River Bitumen with Different Types of Mo-Based Catalysts / X. Qu et al. // Fuel. – 2022. – Vol. 326. – 125134. – DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125134.

142. Razavian, M. Catalytic Evaluation of Metal Azolate Framework-6 in Pristine and Metal Doped Modes in Upgrading Heavy Residual Fuel Oil / M. Razavian, S. Fatemi // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2021. – Vol. 156. – 105093. – DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105093.

143. Rengifo Barbosa, F. Experimental Evaluation of Residual Oil Saturation in Solvent-Assisted SAGD Using Single-Component Solvents / F. Rengifo Barbosa, A. Kordestany, B. Maini // Energies. – 2025. – Vol. 18, № 13. – 3362. – DOI: 10.3390/en18133362.

144. Rengifo Barbosa, F. Formation Damage in SAGD: A Review of Experimental Modelling Techniques / F. Rengifo Barbosa, R. Miri, A. Nouri // *Energies*. – 2025. – Vol. 18, № 4. – Art. 871. – DOI: 10.3390/en18040871.

145. Romanova, U. G. An Investigation of the Plugging Mechanisms in a Slotted Liner from Steam Assisted Gravity Drainage Operations / U. G. Romanova, T. Ma // *SPE European Formation Damage Conference and Exhibition: proceedings*. – Richardson : Society of Petroleum Engineers, 2013. – Paper SPE-165138-MS. – DOI: 10.2118/165138-MS.

146. Romanova, U. G. Thermal Formation Damage and Relative Permeability of Oil Sands of the Lower Cretaceous Formations in Western Canada / U. G. Romanova, T. Ma, M. Piwowar et al. // *SPE Canada Heavy Oil Technical Conference : proceedings*. – Richardson : Society of Petroleum Engineers, 2015. – Paper SPE-174448-MS. – DOI: 10.2118/174448-MS.

147. Saeed, A. Q. Zn/HY-Zeolite as a Catalyst for Upgrading Iraqi Heavy Crude Oil Using Aquathermolysis Method / A. Q. Saeed, A. S. Hamadi, B. Y. Sherhan // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 579, № 1. – 012010. – DOI: 10.1088/1757-899X/579/1/012010.

148. Schacht, E. Pathways for H₂ Activation on (Ni)-MoS₂ Catalysts / E. Schacht, E. Kondratieva, O. Y. Gutiérrez, J. A. Lercher // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2015. – Vol. 6, № 15. – P. 2929–2932. – DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b01217.

149. Schembre, J. M. Mechanism of Formation Damage at Elevated Temperature / J. M. Schembre, A. R. Kavscek // *Journal of Energy Resources Technology*. – 2005. – Vol. 127. – P. 171–180. – DOI:10.1115/1.1924398.

150. Scott, C. E. In Situ Upgrading via Hot Fluid and Nanocatalyst Injection / C. E. Scott, L. Carbognani, P. Pereira // *Advanced Catalytic Materials: Current Status and Future Progress* / ed. J. M. Domínguez-Esquivel, M. Ramos. – Cham: Springer, 2019. – P. 129–149.

151. Shah, A. A. Experimental Optimization of Catalytic Process In Situ for Heavy-Oil and Bitumen Upgrading / A. A. Shah, R. P. Fishwick, G. A. Leeke et al. // *Journal of Canadian Petroleum Technology*. – 2011. – Vol. 50. – P. 33–47.

152. Shen, Z. Enhanced Aquathermolysis of Water–Heavy Oil–Ethanol Catalyzed by B@Zn(II)L at Low Temperature / Z. Shen, X. Fang, W. He et al. // *Molecules*. – 2024. – Vol. 29, № 9. – 2057. – DOI: 10.3390/molecules29092057.

153. Shiraishi, T. Non-Catalytic Liquefaction of Bitumen with Hydrothermal/Solvothermal Process / T. Shiraishi, M. Sasaki, M. Goto // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2011. – Vol. 60. – P. 127–136.

154. Shu, Z. Study on Aquathermolysis of Heavy Oil Catalyzed by Simulated Internal and External Sources / Z. Shu et al. // *Journal of Petrochemical Universities*. – 2023. – Vol. 36, № 3. – P. 11. – DOI: 10.12422/j.issn.1006-396X.2023.03.002.

155. Sitnov, S. A. Effects of Calcite and Dolomite on Conversion of Heavy Oil under Subcritical Condition / S. A. Sitnov, A. V. Vakhin, I. I. Mukhamatdinov et al. // *Petroleum Science and Technology*. – 2019. – Vol. 37, № 6. – P. 1–7.

156. Sitnov, S. A. Iron Oxide Nanoparticles Impact on Improving Reservoir Rock Minerals Catalytic Effect on Heavy Oil Aquathermolysis / S. A. Sitnov, M. A. Khelkhal, I. I. Mukhamatdinov, D. A. Feoktistov, A. V. Vakhin // *Fuel*. – 2022. – Vol. 327. – 124956. – DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124956.

157. Sitnov, S. A. Underground Upgrading of the Heavy Crude Oil in Content-Saturated Sandstone with Aquathermolysis in the Presence of an Iron Based Catalyst / S. A. Sitnov, I. I. Mukhamatdinov, D. A. Feoktistov et al. // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – Art. 1255. – DOI: 10.3390/catal11101255.

158. Sitnov, S. Investigating the Effect of Iron Oxide (II, III) Nanoparticles on Aquathermolysis of Heavy Oil / S. Sitnov et al. // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2019. – Vol. 282, № 1. – 012006. – DOI: 10.1088/1755-1315/282/1/012006.

159. Song, X. Production Performance of Oil Shale In-Situ Conversion with Multilateral Wells / X. Song et al. // *Energy*. – 2019. – Vol. 189. – 116145. – DOI: 10.1016/j.energy.2019.116145

160. Suwaid, M. A. In-Situ Catalytic Upgrading of Heavy Oil Using Oil-Soluble Transition Metal-Based Catalysts / M. A. Suwaid, M. A. Varfolomeev, A. A. Al-Muntaser et al. // *Fuel*. – 2020. – Vol. 281. – Art. 118753.

161. Tajik, S. Silica-Graphene Nanohybrid Supported MoS₂ Nanocatalyst for Hydrogenation Reaction and Upgrading Heavy Oil / S. Tajik, A. Shahrabadi, A. Rashidi // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 177. – P. 822–828. – DOI: 10.1016/j.petrol.2019.02.085.

162. Telmadarreie, A. Dynamic Behavior of Asphaltene Precipitation and Distribution Pattern in Carbonate Reservoirs During Solvent Injection: Pore-Scale Observations / A. Telmadarreie, J. Trivedi // *SPE Canada Heavy Oil Conference : proceedings*. – Richardson : Society of Petroleum Engineers, 2017. – Paper SPE-184970-MS. – DOI: 10.2118/184970-MS.

163. Timko, M. T. Upgrading and Desulfurization of Heavy Oils by Supercritical Water / M. T. Timko, A. F. Ghoniem, W. H. Green // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – Vol. 96. – P. 114–123.

164. Trevisan, O. V. Laboratory study on steam and flue gas co-injection for heavy oil recovery / O. V. Trevisan, P. Laboissiere, L. S. Monte-Mor // *SPE Paper 165523*. – 2013. – 7 p. – DOI: 10.2118/165523-MS.

165. Varfolomeev, M. A. Catalytic In-Situ Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils / ed. M. A. Varfolomeev, C. Yuan, J. Ancheyta. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2023. – 450 p.

166. Villa, N. Paraffin Wax Assisted Chemical Vapor Deposited Graphene Transfer Method / N. Villa, J. D. Zapata, D. Ramirez // *Thin Solid Films*. – 2021. – Vol. 721. – 138556. – DOI: 10.1016/j.tsf.2021.138556.

167. Wang, H. A Combined GCMC and LBM Simulation Method for CH₄ Capture in Cu-BTC Particle Adsorption Bed / H. Wang, Z. G. Qu, L. Zhou // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. – 2017. – Vol. 88. – P. 48–53.

168. Wang, J. In-Situ Formation of Molybdenum Disulfide Nanoparticle and Its Catalytic Performance in Heavy Oil Long-Term Aquathermolysis / J. Wang, K. Gao, Y. Zhong, J. Nan, X. Li, H. Zhao, C. Ma, Z. Zhou, B. Li, Y. Chai // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2025. – Vol. 707. – Art. 135861. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.135861.

169. Wang, J. Sawdust Biomass Promotes Aquathermolysis of Extra-Heavy Oil / J. Wang, X. Tang, J. Li, L. Dai, G. Deng, Z. Zhang // Fuel Processing Technology. – 2022. – Vol. 238. – 107522. – DOI: 10.1016/j.fuproc.2022.107522.

170. Wang, Y. Coke Deposition during Air Injection Assisted Cyclic Steam Stimulation Process: Mechanism Study and Field Impact Analysis / Y. Wang, L. Zhang, S. Ren // SPE Western Regional Meeting: proceedings. – Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2019. – Paper SPE-195360-MS. – DOI: 10.2118/195360-MS.

171. Wang, Y. Experimental Investigation and Field Pilot Testing of Air Assisted Cyclic Steam Stimulation Technique for Enhanced Heavy Oil Recovery / Y. Wang et al. // International Journal of Oil, Gas and Coal Technology. – 2019. – Vol. 21, № 4. – P. 407–434. – DOI: DOI:10.1504/IJOGCT.2019.10022823.

172. Wang, Y. Numerical Study of Air Assisted Cyclic Steam Stimulation Process for Heavy Oil Reservoirs: Recovery Performance and Energy Efficiency Analysis / Y. Wang et al. // Fuel. – 2018. – Vol. 211. – P. 471–483. – DOI: 10.1016/j.fuel.2017.09.079.

173. Wang, Y. ZrO₂–MoO₃/Modified Lotus Stem Biochar Catalysts for Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil at Low-Temperature / Y. Wang, R. Lin, L. Zhang et al. // Fuel. – 2024. – Vol. 357, Part A. – 129597. – DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129597.

174. Wang, Z. Experimental investigation on precipitation damage during water alternating flue gas injection / Z. Wang, Y. Zhang, H. Liao // Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles. – 2020. – Vol. 75. – 45.

175. Wu, C. In Situ Upgrading Extra-Heavy Oil by Catalytic Aquathermolysis Treatment Using a New Catalyst Based on Amphiphilic Molybdenum Chelate / C. Wu et al. // SPE International Oil and Gas Conference and Exhibition in China : proceedings. – Richardson : Society of Petroleum Engineers, 2010. – Paper SPE-130333-MS. – DOI: 10.2118/130333-MS.

176. Wu, C. Mechanism for Reducing the Viscosity of Extra-Heavy Oil by Aquathermolysis with an Amphiphilic Catalyst / C. Wu et al. // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2010. – Vol. 38, № 6. – P. 684–690.

177. Xu, A. Mechanism of Heavy Oil Recovery by Cyclic Superheated Steam Stimulation / A. Xu, L. Mu, Z. Fan et al. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2013. – Vol. 111. – P. 197–207. – DOI:10.1016/j.petrol.2013.09.007.

178. Yang, J. A productivity model for cyclic steam stimulation for heavy oil with non-Newtonian flow behavior / J. Yang, X. Li // *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*. – 2018. – Vol. 17, № 3. – P. 257–283.

179. Yang, S. An Innovative In Situ Solvent Generation Enhanced SAGD Technique: Mechanism Analysis Based on Numerical Simulation / S. Yang, S. Huang, Q. Jiang, G. Jiang, X. Zhou, C. Yu // *Fuel*. – 2024. – Vol. 364. – Art. 131020. – DOI: 10.1016/j.fuel.2024.131020.

180. Yang, Y. A Mini-Review of the Solvent Steam Co-Injection Process: Solvent Selection Criterion and Phase Behavior / Y. Yang et al. // *Energy & Fuels*. – 2025. – Vol. 39, № 18. – P. 8391–8406.

181. Yi, P. Research status and development direction of gas assisted cyclic steam stimulation in heavy oil reservoirs / P. Yi, F. Hongtao, Y. Daiyin, Y. Erlong, H. Ying // *Oil Drilling & Production Technology*. – 2018. – P. 19–29.

182. Yuan, B. Formation Damage During Improved Oil Recovery / B. Yuan, D. A. Wood // *Formation Damage During Improved Oil Recovery: Fundamentals and Applications* / ed. B. Yuan, D. A. Wood. – Oxford: Gulf Professional Publishing, 2018. – P. 361–379.

183. Yuan, R. Potential Analysis of Enhanced Oil Recovery by Superheated Steam during Steam-Assisted Gravity Drainage / R. Yuan et al. // *Energy Technology*. – 2021. – Vol. 9, № 7. – Art. 2100135. – DOI: 10.1002/ente.202100135.

184. Yunus, N. M. M. Studies on the Effect of Sulfonate-Based Ionic Liquids on Asphaltenes / N. M. M. Yunus, S. Dhevarajan, C. D. Wilfred // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – Vol. 360. – 119567.

185. Zakirova, G. Modern Bitumen Oil Mixture Models in Ashalchinsky Field with Low-Viscosity Solvent at Various Temperatures and Solvent Concentrations / G. Zakirova et al. // *Energies*. – 2022. – Vol. 16, № 1. – Art. 395. – DOI: 10.3390/en16010395.

186. Zamani, A. Flow of Nanodispersed Catalyst Particles Through Porous Media: Effect of Permeability and Temperature / A. Zamani, B. Maini, P. Pereira-Almao // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2012. – Vol. 90. – P. 304–314.

187. Zamani, A. Propagation of Nanocatalyst Particles Through Athabasca Sands / A. Zamani, B. Maini, P. P. Almao // *Journal of Canadian Petroleum Technology*. – 2013. – Vol. 52, № 4. – P. 279–288. – Paper SPE-148855-PA. – DOI: 10.2118/148855-PA.

188. Zang, Y. Synergistic Catalysis of Reservoir Minerals and Exogenous Catalysts on Aquathermolysis of Heavy Oil / Y. Zang, H. Liu, D. Chen, S. Zhang, S. Li, G. Chen // *Processes*. – 2023. – Vol. 11, № 9. – 2635. – DOI: 10.3390/pr11092635.

189. Zekri, A. Y. Biodegradation of Oil Spills under United Arab Emirates Conditions / A. Y. Zekri, O. Chaalal // *SPE International Conference and Exhibition on Health, Safety, Environment, and Sustainability : proceedings*. – Richardson : Society of Petroleum Engineers, 2000. – Paper SPE-61475-MS. – DOI: 10.2118/61475-MS.

190. Zekri, A. Y. Steam/Bacteria Treatment of Asphaltene Deposition in Carbonate Rocks / A. Y. Zekri, R. El-Mehaideb // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2003. – Vol. 37, № 1–2. – P. 123–133. – DOI: 10.1016/S0920-4105(02)00315-7.

191. Zhai, H. Parametric Study of the Geothermal Exploitation Performance from a HDR Reservoir Through Multilateral Horizontal Wells: The Qiabuqia Geothermal Area, Gonghe Basin / H. Zhai et al. // *Energy*. – 2023. – Vol. 275. – 127370.

192. Zhang, L. Mechanistic Simulation Study of Air Injection Assisted Cyclic Steam Stimulation Through Horizontal Wells for Ultra Heavy Oil Reservoirs / L. Zhang, S. Ren, Y. Wang // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 172. – P. 209–216.

193. Zhang, L. Mechanistic simulation study of air injection assisted cyclic steam stimulation through horizontal wells for ultra heavy oil reservoirs / L. Zhang, S. Ren, Y. Wang // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 172. – P. 209–216.

194. Zhang, S. A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology / S. Zhang, D. Liu, W. Deng, G. Que // *Energy & Fuels*. – 2007. – Vol. 21. – P. 3057–3062.

195. Zhang, S. J. Experimental Study on Oil Production by Air Injection for Extra Heavy Oil Reservoirs and Its Field Application / S. J. Zhang // *Special Oil & Gas Reservoirs*. – 2012. – Vol. 19, № 5. – P. 143–145.

196. Zhang, W. Viscosity Reduction and Mechanism of Aquathermolysis of Heavy Oil Co-Catalyzed by Bentonite and Transition Metal Complexes / W. Zhang, Q. Li, Y. Li, S. Dong, S. Peng, G. Chen // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12, № 11. – Art. 1383. – DOI: 10.3390/catal12111383.

197. Zhang, Y. P. Laboratory investigation of enhanced light-oil recovery by CO₂/flue gas huff-n-puff process / Y. P. Zhang, S. G. Sayegh, S. Huang // *Journal of Canadian Petroleum Technology*. – 2006. – Vol. 45, № 2. – P. 24–30. – DOI: 10.2118/06-02-01.

198. Zhang, Z. Experimental Study of In-Situ Upgrading for Heavy Oil Using Hydrogen Donors and Catalyst under Steam Injection Condition / Z. Zhang et al. // *SPE Canada Heavy Oil Conference : proceedings*. – Richardson : Society of Petroleum Engineers, 2012. – Paper SPE-157981-MS. – DOI: 10.2118/157981-MS.

199. Zhao, D. F. The Optimization of CO₂ Huff and Puff Well Location in Ultra-low Permeability Reservoir / D. F. Zhao, X. W. Liao, S. P. Wang // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 690–693. – P. 3086–3089. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.690-693.3086

200. Zhao, F. A Review on Upgrading and Viscosity Reduction of Heavy Oil and Bitumen by Underground Catalytic Cracking / F. Zhao, Y. Liu, N. Lu et al. // *Energy Reports*. – 2021. – Vol. 7. – P. 4249–4272. – DOI: 10.1016/j.egy.2021.06.094.

201. Zhong, L. G. Liaohe Extra-Heavy Crude Oil Underground Aquathermolytic Treatments Using Catalyst and Hydrogen Donors under Steam Injection Conditions / L. G. Zhong et al. // *SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific: proceedings*. – Richardson : Society of Petroleum Engineers, 2003. – Paper SPE-84863-MS. – DOI: 10.2118/84863-MS.

202. Zhou, C. Heat Extraction Performance Analysis of a Multilateral Wells Exploitation System with Super-Long Gravity Heat Pipe / C. Zhou, G. Liu, S. Liao // Applied Thermal Engineering. – 2024. – Vol. 241. – 122337. – DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2024.122337.

203. Zhou, L. Lattice Boltzmann Simulation of Gas–Solid Adsorption Processes at Pore Scale Level / L. Zhou, Z. G. Qu, L. Chen, W.-Q. Tao // Journal of Computational Physics. – 2015. – Vol. 300. – P. 800–813.

204. Zhou, X. Improving Steam-Assisted Gravity Drainage Performance in Oil Sands with a Top Water Zone Using Polymer Injection and the Fishbone Well Pattern / X. Zhou, F. Zeng, L. Zhang // Fuel. – 2016. – Vol. 184. – P. 449–465.

205. Zhou, Y. Heavy Oil Upgrading Using NaOH/CuSO₄ Composite Catalyst in Aquathermolysis / Y. Zhou, Q. Zhao, Y. Miao, X. Wang, Y. Zhang, Y. Wang, L. Guo // SSRN Electronic Journal. – 2022. – DOI: 10.2139/ssrn.4244674.

206. Zhou, Z. Influence of Reservoir Minerals and Ethanol on Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil / Z. Zhou, M. Slaný, E. Kuzielová, W. Zhang, L. Ma, S. Dong, J. Zhang, G. Chen // Fuel. – 2022. – Vol. 307. – 121871. – DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121871.

207. Zou, C. Catalytic Degradation of Macromolecule Constituents of Asphaltic Sand in Ionic Liquids / C. Zou, C. Liu, P. Luo // Journal of Chemical Industry and Engineering (China). – 2004. – Vol. 55. – P. 2095–2098.

208. Zou, R. Spherical Poly(Vinyl Imidazole) Brushes Loading Nickel Cations as Nanocatalysts for Aquathermolysis of Heavy Crude Oil / R. Zou et al. // Energy & Fuels. – 2019. – Vol. 33, № 2. – P. 998–1006. – DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b03964.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Экспериментальная матрица

Таблица А.1 – Экспериментальная матрица [составлено автором]

№	Нефть		Катализатор	Донор водорода	Условия эксперимента			Изменения группового состава, раз							Снижение вязкости, %	Ссылка
	Происхождение	Элементный состав, %						Т, °С	t, ч	P, МПа	Насыщенные (увеличение)	Ароматические (увеличение)	Смолы (уменьшение)	Асфальтены (уменьшение)		
1	м-е Ляохэ, Китай	-	Олеат молибдена	-	240	24	-	1,4	1,1	1,55	1,4	+	1,5 - 1,7	снижение	-	[21]
2	м-е Джобо, Венесуэла	-	Ацетилацетонат железа 5% масс нефти (кат.+донор+песчаная смесь)	Тетралин, декалин	300	72	-	-	-	-	-	1,08	-	снижение V, Ni 34-36%	73	[198]
3	м-е Шенли, Китай	C 57,645 H 17,495 S 0,619 N 5,743 O 18,498	Арилсульфонат молибдена (0,2%-ый раствор по металлу)	-	200	24	-	1,15	1,1	1,21	1,08	1,15	-	снижение S в 1,94 раза снижение N в 1,63 раза увеличение O в 1,24 раз	97	[175]
4	м-е Ляохэ, Китай	-	Нафтенат никеля	Муравьиная кислота (7 масс. % нефть)	280	24	-	-	-	относительно без муравьиной: 4,15%	относительно без муравьиной: 4,03%	-	-	относительно без муравьиной снижение S на 0,26% масс.	относительно без муравьиной: 22,3	[21]
5	м-е Шенли, Китай	C 78,37 H 10,88 S 1,39 N 0,86	Арилсульфонат никеля (0,5%-ый раствор по металлу)	-	200	24	-	1,39	1,19	1,25	1,77	1,11	1,35	снижение S в 2,84 раза увеличение N в 1,05 раза	96,26	[176]

Продолжение таблицы А.1

6	Не указано 3716 мПа·с	-	Формиат никеля	Муравьиная кислота (7 масс. % раств.)	240	24	-	Рост содержания при увеличении концентрации муравьиной кислоты с 1 до 7 %		-	-	-	-	-	55,4	[21]
7	м-е Шенли, Китай	C 81,2 H 13,7 S 0,28 N 0,95 O 1,26	Олеат железа (0,3%-ый раствор по металлу)	-	200	24	-	1,23	1,12	1,27	1,29	1,25	-	снижение S в 5,6 раза снижение N в 1,04 раза увеличение O в 3 раза	75	[140]
8	м-е Бока де Харуко	C 75,47 H 10,12 S 5,6 N 0,41 O 8,40	прекурсор с содержанием Ni 10% масс кат.+донор (суммарно) 4% масс в расчете на содержание битумоида в дезинтегрирова нной породе	+	250	12	9	1,21	1,3	1,26	1,47	1,04	-	снижение S в 1,7 раза содержани е N без изменений увеличение O в 1,7 раза	48,5	[3]
9	Ашальчин ское месторож дение	-	смесь таллатов железа и кобальта 1:1 вводилась в среде донора водорода из расчета 2 масс.% на навеску нефти. Атмосфера азота	+	250	24	3	1,19	1,37	1,83	1,09	-	-	-	32	[5]

Продолжение таблицы А.1

10	Ярегская нефть (Лыяельская площадь) 933 кг/м ³ (пласт) 12 000 мПа·с (8 °С, пласт)	-	нефть:вода 70:30 (масс.), минеральная часть горной породы, нефтерастворимый прекурсор катализатора (Ni), донор водорода (5,5% масс., 0,4% масс. по металлу, 4% масс. на нефть) горная порода (порошок 63-100 мкм)	+	300	24	до 9	1,03	1,1	1,15	увеличение в 1,1	-	-	-	75	[13]
11	Ашальчинское месторождение (анализировался нефтяной экстракт из породы)	-	наноразмерный оксид железа (II, III) 0,3 масс. % дезинтегрированная нефтенасыщенная порода + вода 10:1 донор водорода 3 масс. % нефти	+	250	24	-	1,7	уменьшение в 1,2	2,8	3,7	-	-	-	98,8	[8]
12	Туйметкинское месторождение	-	таллат кобальта	-	150	24	-	-	-	-	-	-	-	-	62	[2]
13	Туйметкинское месторождение	-	нефть:вода 70:30, таллат никеля и нефрас С4-155/205 0,2 масс.% по металлу и 2% масс. по нефти соответственно	нефрас С4-155/205	300	24	+	-	-	-	-	-	-	-	50	[1]
14	Ашальчинское месторождение	-	смесь оксидов и сульфидов железа и кобальта (феррошпинелей) соотношение металлов 50:50	+	200	24	1	1,04	1,43	1,55	1,09	-	-	-	42	[4]

Продолжение таблицы А.1

15	м-е Бока де Харуко	-	перемолотая неэкстрагированная порода (фракция 0,1-1 мм) в соотношении нефть:вода 3:1 (в соответствии с нефтенасыщенностью); катализатор акватермолиза на основе никеля и железа в виде нефтерастворимого прекурсора – раствора таллатов никеля и железа в нефрасе С4-150/200 в массовом соотношении 1:1 (ТУ 20.59.59.000-007-02066730-2018). Соотношение между железом и никелем 75:25	нефрас С4-150/200	300	96	9	снижение в 1,3	1,55	увеличение в 1,03	1,67	-	1,32	-	97,5	[19]
16	Ашальчинское месторождение 959,7 кг/м ³ (при 20 °С) 2676 мПа·с (при 20 °С)	С 83,88 Н 11,35 S 3,2 N 0,37 O 1,20	0,3% масс. катализатора по металлу (II,III-Fe ₃ O ₄ (Fe ₂ O ₃ ·FeO) ультрадисперсного размера, 1% масс. донора водорода на навеску нефти	жидкие алифатические ароматические углеводороды	300	24	-	1,2	1,13	1,3	1,67	-	-	-	30	[12]
17	Тяжелая нефть HN67 (нефтяное месторождение Хэнань)	С 80,68 Н 9,25 S 0,91 N 1,53	нефть:вода=2:1 натриевая глина	метанол, как наиболее доступный	180	6	-	1,26	1,4	3,53	2,11	1,1	-	снижение S в 1,57 снижение N в 1,25 раза	87,32	[206]

Продолжение таблицы А.1

18	Тяжелая нефть Шенли, Китай	-	нефть:вода=8:2 (100 г) 3 мл микроэмульсии (частицы 106-122 нм) микроэмульсия, содержащая $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который переходит при акватермолизе в CuO	-	240	24	2,5	1,23	1,01	увеличение в 1,01	1,29	-	-	-	94,6	[59]
19	Ашальчинское месторождение	-	наночастицы Fe_3O_4 (100 нм после акватермолиза)	+	250	-	-	1,5	1	2,2	3,4	-	-	-	в 30 раз снижение (экстракт)	[156]
20	Тяжелая нефть Шенли, Китай	C 83,2 H 10,8 S 4,94 N 0,27	2,5 г катализатора + 10 г деионизированной воды + 40 г нефти + интенсивное перемешивание в течение всего эксперимента Fe_3O_4 /гейландит	-	280	6	3	1,15	1,03	1,36	1,2	1,02	-	снижение S в 1,04 N без изменений	85	[111]
21	м-е Ляохэ, Китай	-	опилки:сверхтяжелая нефть:вода = 1:50:50	-	280	24	-	-	-	-	-	1,14	-	увеличение O в 2,73	92,8	[169]
22	Ашальчинское месторождение	C 81,49 H 12,08 S 4,60 N 0	нефть:вода = 70:30 50% металлического натрия (6,5 нм), диспергированного в инертном органическом жидком парафине - 2% в объеме нефти	-	250	24	1	1,07	1,04	1,15	1,09	1,05	-	снижение S в 1,05 увеличение N на 0,04	51,2	[92]

Продолжение таблицы А.1

23	Ашальчинское месторождение	-	в пробу нефти вводят прекурсор катализатора 2% масс. по нефти и донор водорода 2% масс. по нефти нефтерастворимые карбоксилаты Со	+	250	6	-	1,15	уменьшение в 1,18	увеличение в 1,09	1,18	-	-	-	43,5	[124]
24	Тяжелая нефть Байкоцуоань с месторождения Синьцзян	-	вода:нефть = 0,3 олеат железа	метанол	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	91,23	[82]
25	-	-	0,5% катализатора и 10% этанола комплекс Fe(III) на бентонитовом носителе BeFeCl ₃	этанол	250	4	-	-	-	-	-	-	-	-	84,5	[116]
26	нефть месторождения Хэнань	C 86,22 H 10,10 S 0,45 N 2,25	Нефтерастворимый прекурсор на основе Zn в присутствии минералов горной породы	изопропанол	180	4	-	1,08	1,02	1	1,21	1,05	-	снижение S в 1,61 снижение N на 1,86	91,22	[110]
27	нефть месторождения Хэнань	C 86,26 H 9,90 S 0,53 N 0,91	нефть:вода = 70:30 катализатор 0,1% масс. по нефти ZnCl ₂ + бентонит Na	этанол	200	4	-	1,08	1,1	1,2	1,11	1,06	-	снижение S в 1,29 снижение N на 1,2	84,59	[196]

Продолжение таблицы А.1

28	GPC, Египет	-	нефть:вода = 70:30 концентрация кат. 0,09 масс. % модифицированная ионная жидкость на основе имидазолия (C ₁₀ H ₂₁)	-	200	36	до 10	1,46	1,09	1,11	1,55	-	-	снижение S в 1,61 снижение N на 1,2	94,3	[35]
29	Нефтенасыщенная порода рифей-вендских отложений (Волго-Урал)	-	нефтерастворимый таллат железа (C ₁₇ H ₃₃ COO) ₂ Fe	-	200	6	0,3	уменьшение в 1,23	1,06	увеличение в 1,23	1,06	-	-	-	-	[126]
30	Тяжелая нефть Байкоцунь с месторождения Синьцзян	-	нефть:вода = 70:30 CuCl ₂ на кальциевом бентоните	-	250	6	-	-	-	-	-	-	-	-	61,5	[69]
31	Месторождение Синьцзян 953,8 кг/м ³ 35000 мПа·с	C 84,71 H 7,09 S 3,96 N 1,32 O 2,91	нефть:вода = 70:30 Полимерный сферический катализатор с Ni (0,6% масс.) донор водорода 3% масс. по нефти	тетралин	240	24	2 (увеличилось до 6 при достижении 240 °C)	1,15	1,04	1,95	1,16	-	-	увеличение S в 1,08 увеличение N в 1,02 уменьшение O в 6,33	90	[208]
32	Восточный Багдад	-	Zn/HY цеолит	толуол	250	24	4,5	-	-	-	-	-	-	-	63,69	[147]
33	Нефть месторождения Хэнань	-	монтмориллонит (0,5% масс.) + цитрат цинка донор водорода с массовой долей 20%	этанол	250	4	-	-	-	-	-	-	-	-	80,1	[154]

Продолжение таблицы А.1

34	Месторождение Наньян, Хэнань	C 86,20 H 10,02 S 0,65 N 1,88	нефть:вода = 70:30 этанол:нефть = 0,4 монтмориллонит натрия катехин+железо С-Fe	этанол	200	4	0,2-0,3	1,41	1,21	2,82	1,24	уменьшени е в 1,05	-	уменьшени е S в 1,48 уменьшени е N в 1,45	75,3	[188]
35	Ашальчинское месторождение	-	нефть:вода = 70:30 наночастицы Fe (II, III) (0,3% масс.) донор водорода (3% масс.)	+	300	24	-	1,03	1,18	1,34	1,17	-	-	-	68,3	[158]
36	Ярегская нефть 948 кг/м ³	-	таллат никеля растворенный в доноре водорода 1:1 (2% масс. по нефти)	+	300	24	9	1,36	1,34	2,3	увеличение в 1,36	-	-	-	75	[37]
37	Тяжелая нефть L8401, Хэнань 961 кг/м ³ (30 °C)	C 86,12 H 10,48 S 0,50 N 1,51	вода:нефть = 0,3 бентонит:нефть = 1:200 натриевый бентонит + олеат хрома 0,5 % масс. катализатора, донор водорода 0,1% масс. по нефти	н-пропаноловый спирт	250	4	-	-	-	-	-	-	-	уменьшени е S в 1,22 уменьшени е N в 1,48	84	[58]
38	Тяжелая нефть Шенли, Китай 119975 мПа·с (50 °C)	-	нефть:вода = 1:1 CuSO ₄ 1,25% масс. + NaOH 0,125% масс.	-	300	8	8 (сначала вакуумирование до начального давления - 0,09 МПа)	уменьшение в 1,02	1,06	1,33	увеличение в 1,08	-	-	-	81,43	[205]
39	Месторождение Танхэ, Китай	C 75,93 H 9,05 S 1,48 N 1,54 O 12,00	вода:нефть = 0,2 0,2% масс. бentonитовый комплекс с Zn, 30% донор водорода	этанол	180	4	-	1,61	1,28	2,3	2,1	1,17	-	уменьшени е S в 3,22 уменьшени е N в 1,56 увеличение O в 1,77	88,3	[152]

Продолжение таблицы А.1

40	Ашальчинское месторождение	C 83,68 H 11,44 S 4,52 N 0,36	нефть:вода = 70:30 2% масс. катализатор стеарат никеля	-	300	24	7,6	1,39	уменьшение в 1,06	1,27	3,97	1,03	-	уменьшение S в 1,09 уменьшение N в 1,38	50,3	[160]
41	Ашальчинское месторождение	C 83,31 H 11,11 S 5,05 N 0,38	нефть:вода:катализатор = 70:30:0,42 (г) CoFe ₂ O ₄	-	300	24	7,4	1,69	уменьшение в 1,39	1,17	1,5	-	-	уменьшение S в 1,06 уменьшение N в 1,06	52,4	[34]
42	Ашальчинское месторождение	C 83,48 H 11,41 S 4,61 N 0,38	нефть:вода = 70:30 массовая концентрация катализатора 0,2% масс. по металлу порошок октаэдрического кластерного комплекса молибдена [DDA ₂ (Mo ₆ Br ₈)Br ₆]	-	300	24	7,5	1,78	уменьшение в 1,33	1,68	1,43	1,05	-	уменьшение S в 1,35 уменьшение N в 1,36 увеличение O в 2,36	63,3	[31]
43	Тяжелая нефть Шенли, Китай 38200 мПа·с (50 °С)	C 86,24 H 9,13 S 1,45 N 1,11	MoO ₃ -ZrO ₂ /HZSM-5 (цеолит), 20 % масс. по металлам 1% масс. по нефти 30 г нефти, 0,5 г донор водорода	1,2,3,4-тетрагидронафталин	280	24	-	1,13	1,16	1,1	1,37	1,06	-	уменьшение S в 1,41 уменьшение N в 1,11	82,26	[114]
44	Ашальчинское месторождение 965 кг/м ³ (20 °С) 3000 мПа·с (20 °С)	C 79,01 H 8,74 S 4,85 N 0,45	ПАВ SA-3 («Миррико») нефть 69,7%, ПАВ 0,3%, вода 30%	-	200	48	1	1,21	1,09	1,35	1,2	2,14	-	уменьшение S в 1,35 уменьшение N до нуля увеличение O в 2,5	37	[94]

Продолжение таблицы А.1

45	Ашальчинское месторождение 977 кг/м ³ (20 °С)	C 81,03 H 11,83 S 2,71 N 0,5	нефть:каолин = 1:3 30% воды нефтерастворимые карбоксилаты металлов (Fe, Co, Cu)	-	300	5	10	1,69	1,003	2,42	1,46	уменьшение в 1,11	-	уменьшение S в 1,4 уменьшение N до нуля	-	[93]
46	Нефтяное месторождение Ирана 8,65 мПа·с (60 °С)	-	вода:нефть = 1:1 катализатор (10% масс. по металлу) 0,1% масс. по нефти Нанокатализатор MoS ₂ на основе диоксида кремния-графена (кремнезем-графен/MoS ₂)	0,2% масс. фенантрен в декалине	200	24	3	-	-	-	-	-	-	-	80,8	[161]
47	м-е Шенли, Китай вязкость 68,794 Па·с (при 50 °С)	C 87,21 H 10,63 S 1,09 N 1,07	Бифункциональный катализатор на основе Cu	тетралин 1% масс. по нефти	250	8	3,5	1,13	1,08	1,18	1,03	1,03	1,18	C без изменений увеличение N в 1,03 N без изменений уменьшение S в 1,4	74	[109]
48	Ашальчинское месторождение	C 81,98 H 11,12 S 5,54 N 0,38	Ортованадат натрия (Na ₃ VO ₄)	тетралин 2% масс. по нефти	300	24	4	1,4	1,2	1,7	1,6	1,18	-	увеличение C в 1,01 увеличение N в 1,2 снижение S в 1,8 снижение N в 3,45	79,5	[24]
49	м-е Шенли, Китай	-	Биоуголь из стебля лотоса модифицированный ZrO ₂ /MoO ₃	тетрагидрофталат н 3,3% масс. по нефти	200	24	-	1,3	1,1	1,12	1,7	1,06	-	-	86,1	[173]

Продолжение таблицы А.1

50	Стреловское месторождение	-	Таллат железа	нефрас С4-155/205	300	96	0,8	2,3	уменьшение в 2,7	увеличение в 1,03	2,7	-	-	-	87,5	[125]
51	Апальчинское месторождение	C 81,98 H 11,12 S 5,54 N 0,38	Алюминиевый олеат	-	300	24	8-11	1,3	1,23	1,43	1,4	1,17	-	увеличение С в 1,02 увеличение Н в 1,2 снижение S в 1,7 снижение N в 2,7	74,8	[23]
52	-	-	NiFe ₂ O ₄ (наночастицы)	-	240	24	-	1,07	1,2	1,25	1,5	1,12	-	С без изменений увеличение Н в 1,11 снижение S в 1,54 снижение N в 1,03	76,3	[102]
53	Месторождение тяжелой нефти в регионе Тяньцзинь, Китай	C 84,66 H 11,26 S 0,29 N 0,63	Fe ₂ O ₃ (наночастицы)	4% масс. по нефти гваякол (2-метоксифенол)	240	24	-	1,08	1,04	1,12	увеличение в 1,03	уменьшение в 1,01	-	увеличение С в 1,02 Н без изменений снижение S в 1,1 снижение N в 1,07	84,5	[36]
54	Месторождение сверхвязкой нефти и битума Янги	C 75,92 H 11,22 S 7,24 N 3,45	Сульфонат алкилбензола алюминия	-	300	48	-	2,125	1,2	1,8	1	-	-	-	90	[27]
55	Битумы МакКей-Ривер, Канада	-	Полиоксометаллат типа Андерсона с Ni и Mo	3% масс. по нефти тетрагидронафталин	250	24	-	1,15	1,08	1,13	1,3	1,09	-	-	95,1	[141]
56	Месторождение Хуабэй,	C 80,55 H 10,56 S 2,03 N 0,85	Водорастворимый катализатор на основе Со	15% масс. по нефти метанол	180	24	-	1,26	1,32	2,95	2,84	1,07	-	увеличение С в 1,04 увеличение Н в 1,12 снижение S в 2,3 снижение N в 2,1	85,3	[66]

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Патент на изобретение № 2839154

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2839154

**СПОСОБ РАЗРАБОТКИ ЗАЛЕЖИ СВЕРХВЯЗКОЙ
НЕФТИ ПАРОЦИКЛИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Бондаренко Алексей Александрович (RU), Рогачев Михаил Константинович (RU), Александров Александр Николаевич (RU)*

Заявка № 2024120476

Приоритет изобретения **19 июля 2024 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **28 апреля 2025 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **19 июля 2044 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт внедрения

Утверждаю
 Генеральный директор
 _____ Кузнецов Н.Г.
 Дата «07» апреля 2026 г.
 Печать организации



АКТ

о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертации

Бондаренко Алексея Александровича «Обоснование комплексной технологии пароциклического воздействия на призабойную зону пласта при скважинной добыче сверхвязкой нефти»
по научной специальности 2.8.4. Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

Рабочая комиссия в составе:

Председатель: Яковлев А.С. (Директор по разведке и добыче нефти и газа)

Члены комиссии: Курылев С.А. (Руководитель направления), Артемьев Р.В. (Технический эксперт)

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Обоснование комплексной технологии пароциклического воздействия на продуктивный пласт при скважинной добыче сверхвязкой нефти», представленной на соискание ученой степени кандидата наук, планируются к использованию в производственной деятельности АНО «Институт нефтегазовых технологических инициатив»:

- при формировании нормативно-технических документов, определяющих минимальные требования к лабораторным испытаниям прекурсоров катализаторов акватермолиза сверхвязких нефтей;
- при планировании сопровождения лабораторных и опытно-промышленных испытаний прекурсоров катализаторов акватермолиза под месторождения сверхвязких нефтей.

Использование указанных результатов позволяет повысить уровень нормативно-технических документов, охватывающих подходы к проведению физического моделирования реакций каталитического акватермолиза в рамках оценки соответствия прекурсоров катализаторов, рекомендаций по проектированию дизайна ПЦО на месторождениях сверхвязких нефтей.

Председатель комиссии

Директор по разведке и добыче
нефти и газа



Яковлев А.С.

Члены комиссии:

Руководитель направления
Блока технической экспертизы



Курылев С.А.

Технический эксперт
Центра управления качеством



Артемьев Р.В.