

Каталитическое окисление легких углеводородов для термохимического метода увеличения нефтеотдачи

Темраз Б., Ситнов С.А., Мухаматдинов И.И., Шагеев А.Ф., Вахин А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
sers11@mail.ru

Аннотация

В работе рассмотрена возможность осуществления термогазохимического воздействия на карбонатный коллектор продуктами окисления легких углеводородов во внутрискважинном реакторе. На примере окисления н-гексана в присутствии нефтерастворимых катализаторов на основе переходных металлов показано формирование органических карбоновых кислот (уксусная до 50 %, пропионовая, валериановая), спиртов и эфиров, что подтверждается ИК-спектроскопией и газовой хроматографией-масс-спектрометрией (ГХ-МС). Карбоновые кислоты будут обеспечивать пролонгированную термокислотную обработку карбонатного коллектора, а углеводородные растворители — извлечение нефти из труднодоступных мест разрабатываемого пласта.

Материалы и методы

В качестве модельного соединения широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) использовали н-гексан. Окисление проводили в реакторе при 180 °С и 50 бар при непрерывном пропускании воздуха в присутствии силикагеля и нефтерастворимых катализаторов в количестве 0,5% масс. по металлу (Fe, Cr и Ni), а также в их отсутствии (контрольный опыт). Соотношение н-гексана и силикагеля составляло 1:2 по объему. Газообразные продукты охлаждались в холодильнике — змеевике и азотной ловушке, которая охлаждалась жидким азотом с температурой –197 °С.

С применением ИК-спектроскопии и ГХ-МС анализа были исследованы полученные после экспериментов продукты окисления — конденсированная водная фаза из азотной ловушки, а также экстракт после экстрагирования силикагеля в горячем растворителе.

Ключевые слова

трудноизвлекаемая нефть, карбонатный коллектор, окисление ШФЛУ, продукты окисления, повышение нефтеизвлечения, термогазохимическое воздействие

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

Для цитирования

Темраз Б., Ситнов С.А., Мухаматдинов И.И., Шагеев А.Ф., Вахин А.В. Каталитическое окисление легких углеводородов для термохимического метода увеличения нефтеотдачи // Экспозиция Нефть Газ. 2025. № 2. С. 81–87. DOI: 10.24412/2076-6785-2025-2-81-87

Поступила в редакцию: 17.02.2025

OIL PRODUCTION

UDC 622.276.6 | Original Paper

Catalytic oxidation of light hydrocarbons for EOR thermochemical method

Temraz B., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Shageev A.F., Vakhin A.V.

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Kazan (Volga Region) Federal University", Kazan, Russia
sers11@mail.ru

Abstract

The paper considers the possibility of implementing thermogas-chemical effects on a carbonate reservoir with oxidation products of light hydrocarbons in a downhole reactor. Using the example of n-hexane oxidation in the presence of oil-soluble catalysts based on transition metals, the formation of organic carboxylic acids (acetic up to 50 %, propionic, valerianic), alcohols and esters is shown, which is confirmed by the spectra of IR and GCMS analysis. Carboxylic acids will provide prolonged thermal acid treatment of the carbonate reservoir, and hydrocarbon solvents will extract oil from hard-to-reach places of the developed formation.

Materials and methods

N-hexane was used as a model compound of NGL. Oxidation was carried out in a reactor at 180 °C and 50 bar with continuous air flow in the presence of silica gel and oil-soluble catalysts in an amount of 0,5 % by weight of metal (Fe, Cr and Ni), as well as in their absence (control experiment). The ratio of n-hexane and silica gel was 1:2 by volume. Gaseous products were cooled in a refrigerator — a coil and a nitrogen trap, which was cooled with liquid nitrogen at a temperature of –197 °C.

Using IR spectroscopy and GCMS analysis, the oxidation products obtained after the experiments were studied — the condensed aqueous phase from the nitrogen trap, as well as the extract after extracting silica gel in a hot solvent.

Keywords

unconventional oil, carbonate reservoir, natural gas liquids (NGL), oxidation products, EOR, thermo-gas-chemical treatment

For citation

Temraz B., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Shageev A.F., Vakhin A.V. Catalytic oxidation of light hydrocarbons for EOR thermochemical method. Exposition Oil Gas, 2025, issue 2, P. 81–87. (In Russ). DOI: 10.24412/2076-6785-2025-2-81-87

Received: 17.02.2025

Из более 200 млрд тонн мировых запасов углеводородов более 60 % нефти находится в карбонатных коллекторах, и большая часть из них дополнительно осложнена наличием высоковязких нефтей [1]. В связи с этим особый интерес приобретают научные исследования, направленные на создание новых высокоэффективных и адаптацию существующих технологий повышения нефтеизвлечения на таких месторождениях [2–4]. Добыча осложняется наличием низкой проницаемости и пористости, неоднородностью системы трещин и каналов, высоким содержанием отложений смолисто-асфальтеновых и парафиновых углеводородов, обуславливающих высокую вязкость добываемой нефти. Фильтрационно-емкостные свойства (ФЕС) можно улучшить применением кислотных обработок [3, 4], а решить проблему асфальтосмолапарафиновых отложений (АСПО) и низкой подвижности нефти можно закачкой в пласт различных растворителей и перегретого пара [2].

Окисление широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) в термобарических условиях непосредственно в пласте с использованием внутрискважинного реактора может обеспечить протекание комбинированной термогазохимической технологии добычи — продукты окисления представляют собой смесь органических кислот, углеводородных растворителей высокой температуры, что совмещает в себе кислотную обработку и закачку органических растворителей, а также термическое воздействие на пласт. Для ускорения процесса окисления легких углеводородов катализаторами могут выступать различного рода соединения металлов переменной валентности, например оксиды [5, 6] и соли марганца, кобальта, никеля, железа, меди и др. Соли металлов могут быть как водорастворимы, так и органические с анионом, представляющие собой остаток органической кислоты с длинным алифатическим «хвостом» [7–10].

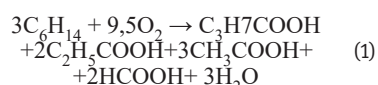
В данной работе проводили апробацию процесса жидкофазного окисления *n*-гексана как модельной системы ШФЛУ, в том числе в присутствии катализаторов в виде органических солей металлов переменной валентности, в реакторе-автоклаве с целью получения продуктов (органические кислоты, спирты, эфиры) для осуществления

термохимического воздействия на карбонатные пласты, содержащие высоковязкую нефть (рис. 1).

На рисунке 2 представлены результаты съема параметров температуры и давления во время экспериментов.

Как видно, процесс некаталитического окисления *n*-гексана протекает менее активно по сравнению с каталитическими опытами. Рост температуры и давления в случае некаталитического опыта имеет более пологий характер кривой. Окисление углеводородов в этом случае характеризуется продолжительным индукционным периодом из-за низкой селективности по отношению к целевым продуктам [11].

Вместе с тем все эксперименты характеризуются превышением заданной температуры 180 °С, причем резкое повышение давления и температуры на начальном этапе связано с образованием гидропероксидов при взаимодействии кислорода воздуха с *n*-гексаном с разрывом С–С связей в молекуле последнего, преимущественно между вторичными углеродными атомами, с образованием органических кислот, спиртов, кетонов и альдегидов [7, 12, 13]:



При этом введение катализаторов на основе переходных металлов интенсифицируют данный процесс, обеспечивают снижение индукционного периода, что позволит направить реакцию в сторону образования целевых продуктов окисления [14].

Цепное окисление в данном случае протекает по радикальному механизму и происходит при наличии в реакционной смеси кислорода и катализатора:



Увеличение активности наблюдается в ряду $Fe > Cr > Ni$, причем катализатор на основе железа обеспечивает поддержание низкотемпературного окисления *n*-гексана в режиме автокаталитического процесса, который обусловлен ускорением реакции молекулы углеводорода с перекисным радикалом

$ROO\bullet$, образующимся при взаимодействии углеводородного радикала $R\bullet$ с кислородом; при этом разложение гидроперекиси приводит к разветвлению цепи [15]. Эксперимент в присутствии никелевого катализатора практически сравним с контрольным опытом, за исключением меньшего индукционного периода.

Наличие данных соединений может быть подтверждено с применением ИК-спектроскопии и газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

На рисунке 3 представлены результаты ИК-спектроскопии продуктов каталитического и некаталитического окисления *n*-гексана, отобранных азотной ловушкой.

При анализе водной фазы можно наблюдать наличие полосы в интервале 3 000–2 750 cm^{-1} для опытов в присутствии катализаторов. Эти пики можно отнести к валентным колебаниям СН связи в группах CH_3 и CH_2 . Кроме того, в этой области можно наблюдать уширенный пик 2 500–3 500 cm^{-1} с максимумом в области около 3 300 cm^{-1} , который является характерным для $\nu O-H$ колебаний в карбоксильной группе кислот: особенно данный пик заметен для опытов в присутствии Fe и Cr. Для этих же металлов в водной фазе наблюдается сильный пик в области 1 705–1 675 cm^{-1} , обусловленный валентными колебаниями карбонильной группы ($C=O$). Также в ИК-спектре водной фазы (для опыта с Fe и Ni) в диапазоне 1 460–1 400 cm^{-1} есть небольшие пики, характерные для деформационных колебаний CH_2 -групп. Однако данная полоса может также перекрывать полосу поглощения переменной интенсивности, относящуюся к колебаниям ароматических колец, в том числе конденсированных (2 и более смежных атома). Также для всех металлов наблюдаются характерные пики в области 1 100–950 cm^{-1} , что, по-видимому, связано с образованием простых эфирных групп $C-O-C$, причем эфиры образуются в большом количестве при проведении эксперимента по окислению с применением Ni. Кроме того, никель обеспечивает, наряду с остальными металлами, генерацию спиртов, о наличии которых потенциально можно судить по наличию плавного горба в области 3 600–3 000 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям гидроксильной группы ($\nu O-H$) в молекулах

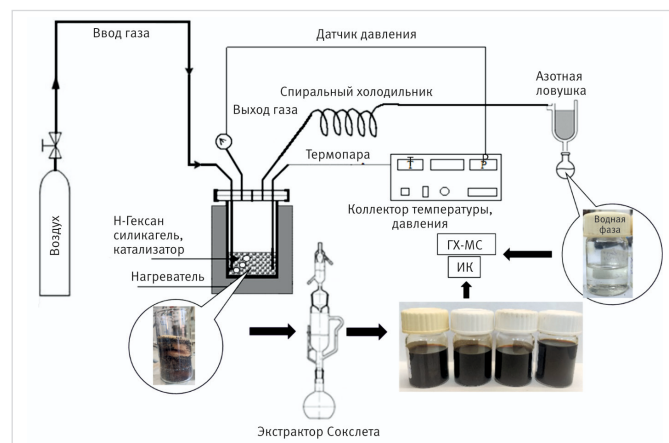


Рис. 1. Схема эксперимента
Fig. 1. Experimental design

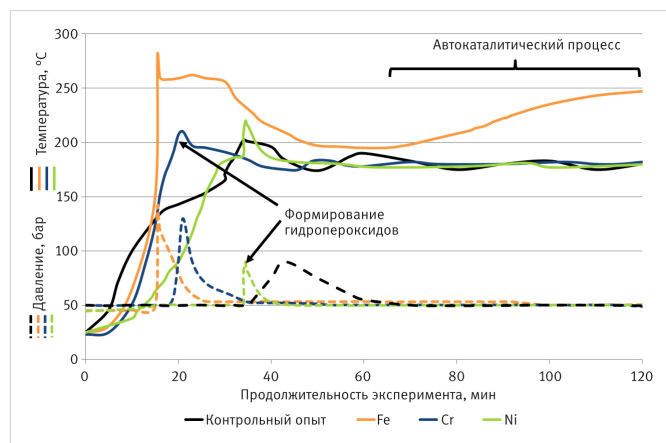


Рис. 2. Изменение температуры (сплошная линия) и давления (пунктир) в процессе некаталитического окисления *n*-гексана и в присутствии катализаторов на основе Fe, Cr, Ni
Fig. 2. Change in temperature (solid line) and pressure (dashed line) during non-catalytic oxidation of *n*-hexane and in the presence of catalysts based on Fe, Cr, Ni

спиртов. Также стоит отметить, что в присутствии катализатора на основе хрома образуются преимущественно более короткоцепочечные кислоты, которые быстро испаряются с водой и поэтому плохо фиксируются [16–18].

Стоит отметить, что при контрольном опыте водная фаза не была получена ввиду ее отсутствия как таковой.

В ИК-спектрах экстрактов (рис. 4), содержащих углеводородную цепь, наблюдаются также интенсивные полосы в интервале $3\,000\text{--}2\,750\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям C–H связи в группах CH_3 и CH_2 .

При использовании катализатора на основе Cr увеличивается количество концевых CH_3 -групп, это связано либо с образованием короткоцепочечных кислот, либо с появлением в молекуле изомерии при соответствующем уменьшении нормальной формы молекулы. Также наблюдаются $\nu\text{O--H}$ колебаний кислот, характеризующиеся уширенным пиком $2\,500\text{--}3\,500\text{ см}^{-1}$ с максимумом в области около $3\,300\text{ см}^{-1}$. Также в ИК-спектрах всех образцов наблюдается пик в диапазоне $1\,460\text{--}1\,440\text{ см}^{-1}$, традиционно данную полосу поглощения относят к деформационным колебаниям CH_2 -групп. Однако данная

полоса может также перекрывать полосу поглощения переменной интенсивности, относящуюся к колебаниям конденсированных ароматических колец $\text{C}_{\text{ar}}\text{--C}$ (2 смежных атома). Данное предположение подтверждается результатами ГХ-МС анализа, свидетельствующего о наличии в экстрактах нафталина. Кроме того, для всех образцов наблюдается сильный пик в области $1\,750\text{--}1\,705\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о высоком содержании карбонильных групп ($\text{C}=\text{O}$), что косвенно может свидетельствовать о высоком содержании кислот в экстрактах. Кроме того, в экстрактах, полученных после окисления н-гексана

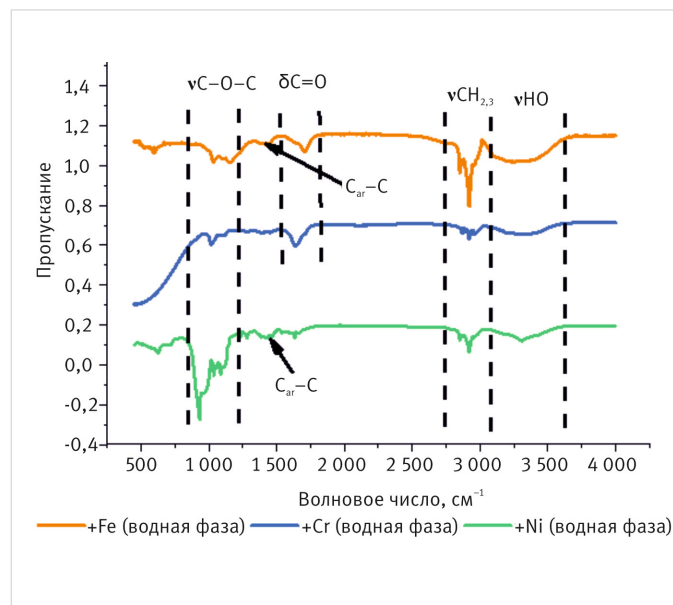


Рис. 3. ИК-спектры продуктов каталитического окисления н-гексана (водная фаза), отобранных из азотной ловушки
Fig. 3. IR spectra of the products of catalytic oxidation of n-hexane (aqueous phase), collected from a nitrogen trap

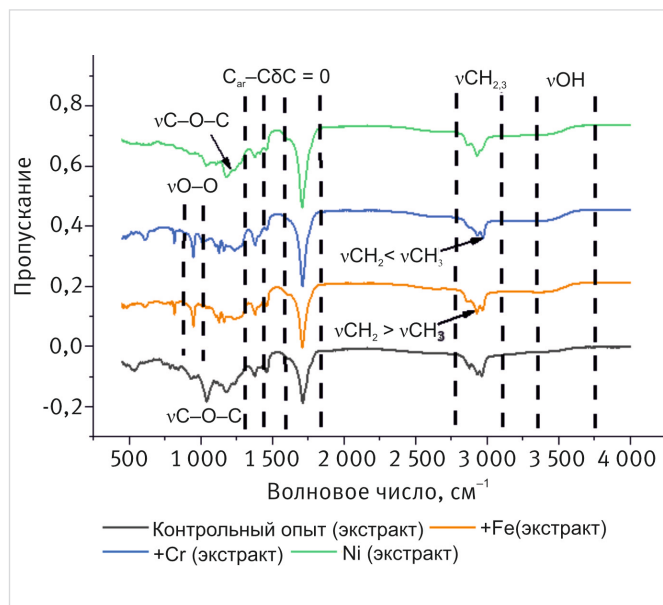


Рис. 4. ИК-спектры жидких экстрагированных продуктов из силикагеля после проведения жидкофазного окисления н-гексана в реакторе в присутствии катализаторов и без них
Fig. 4. IR spectra of liquid extracted products from silica gel after liquid-phase oxidation of n-hexane in a reactor in the presence of catalysts and without them

Табл. 1. Компоненты продуктов каталитического окисления н-гексана (водная фаза), отобранных из азотной ловушки
Tab. 1. Components of the products of catalytic oxidation of n-hexane (aqueous phase), collected from the nitrogen trap

№	Компонент	Время выхода, мин	Fe	Cr	Ni
Содержание компонентов, отн % (ГХ-МС)					
1	Муравьиная кислота	4,44	-	2,8	-
2	Ацетальдегид	5,14	1,9	26,7	17,9
3	Метилформиат	5,3	-	3,3	-
4	Пропаналь	6,08	-	8,0	3,5
5	Метилвый эфир уксусной кислоты	6,11	1,8	-	-
6	Метилвый спирт	6,40	26,7	14,1	42,0
7	Ацетон	6,86	2,3	20,0	8,2
8	Этиловый спирт	7,19	10,0	5,1	18,6
9	2-бутанон	9,00	-	2,9	-
10	1-пропанол	10,58	4,4	-	3,7
11	1-бутанол	14,73	3,2	-	-
12	Уксусная кислота	24,73	37,7	-	-
13	Бензальдегид	29,21	0,9	-	-
14	2,5-гексацион	30,98	2,9	-	-
15	Фенол	33,83	3,9	-	-
16	1,1 – этандиол диацетат	35,09	-	1,8	-
17	Дибутилвый эфир себаценовой кислоты	37,55	3,0	8,1	4,9
18	Пирен	39,18	1,3	-	1,2
	Итого		100	100	100

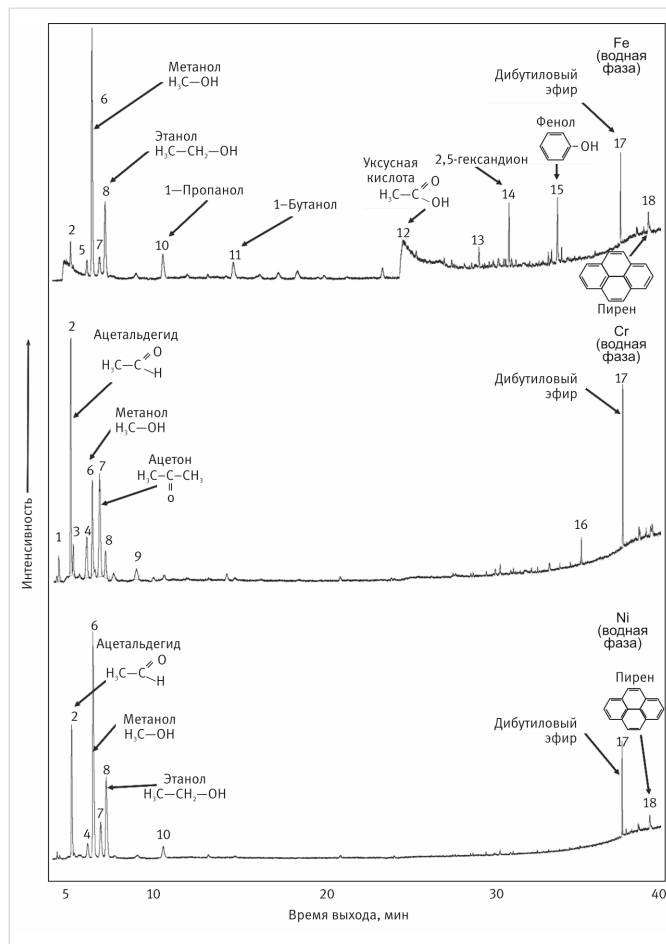


Рис. 5. Хроматограммы продуктов каталитического окисления *n*-гексана (водная фаза), отобранных из азотной ловушки
Fig. 5. Chromatograms of the products of catalytic oxidation of *n*-hexane (aqueous phase), collected from the nitrogen trap

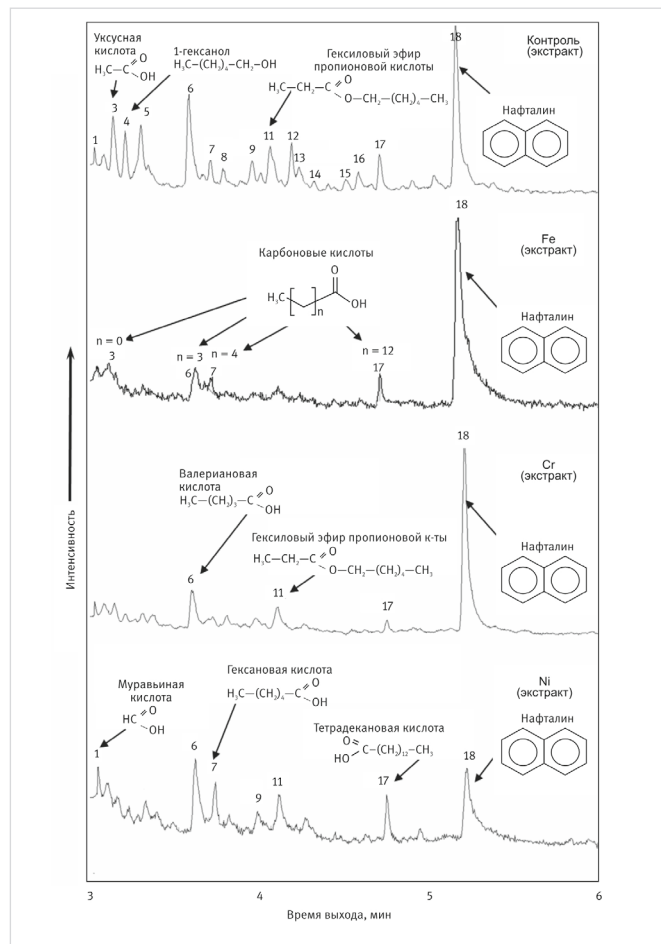


Рис. 6. Хроматограммы жидких экстрагированных из силикагеля продуктов окисления *n*-гексана в реакторе в присутствии катализаторов и без них
Fig. 6. GC-MS of liquid products of *n*-hexane oxidation extracted from silica gel in a reactor in the presence of catalysts and without them

Табл. 2. Компонентный состав образцов жидких экстрагированных из силикагеля продуктов окисления *n*-гексана в реакторе в присутствии катализаторов
Tab. 2. Component composition of samples of liquid products of *n*-hexane oxidation extracted from silica gel in a reactor in the presence of catalysts

№	Компонент	Время выхода, мин	Контроль	Fe	Cr	Ni
			Содержание компонентов, отн % (ГХ-МС)			
1	Муравьиная кислота	3,02	1,0	-	1,3	-
2	1-Гександеканол	3,08	1,6	-	2,8	5,3
3	Уксусная кислота	3,13	7,7	14,4	3,0	4,0
4	1-Гексанол	3,20	5,3	-	1,6	2,8
5	Пропионовая кислота	3,30	7,3	-	1,8	4,0
6	Валериановая кислота	3,58	14,7	11,4	10,8	18,9
7	Гексановая кислота	3,71	2,3	10,5	-	7,3
8	Гептановая кислота	3,78	2,3	-	1,6	3,3
9	Нонановая кислота а	3,95	2,9	-	4,5	7,0
10	Декановая кислота	4,00	1,1	-	-	-
11	Гексиловый эфир пропионовой к-ты	4,06	6,5	-	7,7	10,6
12	Ундекановая к-та	4,19	4,2	-	-	-
13	Гексиловый эфир нонановой к-ты	4,23	1,7	-	-	-
14	Додекановая кислота	4,32	0,9	-	-	-
15	Тридекановая кислота	4,51	1,9	-	-	-
16	2- Гександеканол	4,58	2,1	2,5	-	-
17	Тетрадекановая кислота	4,70	4,9	4,4	2,6	8,4
18	Нафталин	5,15	31,7	56,8	62,3	28,4
	Итого		100	100	100	100

в присутствии катализаторов на основе Fe и Cr, наблюдаются два характерных пика в области полос поглощения 890–830 см⁻¹. Данные пики, возможно, относятся к валентным колебаниям пероксидной группы O–O, что, соответственно, может свидетельствовать о наличии непрореагировавших остатков гидропероксидов. Экстракт после контрольного опыта, а также в присутствии Cr и Ni характеризуется наличием группы пиков в области 1 200–900 см⁻¹, что может быть связано с формированием эфиров карбоновых кислот. Кроме того, данная полоса может свидетельствовать об образовании ангидридов, однако в присутствии спиртов ангидриды неустойчивы и образуют соответствующие органические кислоты.

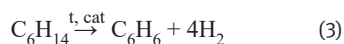
Для определения качественного и количественного состава полученных экстрактов, а также для подтверждения результатов ИК-спектроскопии для данных объектов был проведен ГХ-МС анализ. Результаты представлены на рисунках 5 и 6; в таблицах 1 и 2.

По результатам ГХ-МС водной фазы установлено, что катализатор на основе железа проявил высокую активность в процессах окисления по сравнению с другими металлами (рис. 5 и табл. 1, номера пиков на рисунке соответствуют порядковому номеру вещества в таблице). В результате применения данного катализатора выход по целевому продукту — уксусной кислоте — оказался по сравнению с катализаторами на основе Cr и Ni наивысшим в водной фазе — 37,7 % при отсутствии данной кислоты в продуктах других каталитических опытов (рис. 5, табл. 1). Кроме того, для опыта с железным катализатором также характерно наличие в небольших количествах таких спиртов, как пропанол, бутанол. В присутствии хрома образуются в основном кетонные вещества — ацетон (20,0 %) и 2-бутанон (2,9 %), а также альдегиды низших кислот, для никеля — образование большого количества метилового спирта — до 42,0 %.

Выявлено высокое содержание ацетальдегида в водных фазах после эксперимента в присутствии хрома и никеля (26,7 % и 17,9 % соответственно) по сравнению с железным катализатором (2,9 %). Это может говорить о том, что в присутствии катализаторов на основе Cr и Ni конверсия н-гексана в целевые продукты — карбоновые кислоты, в частности уксусную кислоту, — протекает в меньшей

степени по сравнению с железным катализатором, суммарный выход (экстракт + водная фаза) которой в присутствии последнего составляет 52,1 %.

По результатам ГХ-МС в экстрактах выявлено большое количество нафталина (от 30 до 60 отн. %) (рис. 6; табл. 2) для всех продуктов опытов, образование которого может происходить в результате конденсации бензольных колец. Вероятность образования бензола (реакция (3)) дегидроциклизацией из н-гексана при его термическом окислении на частицах активной формы катализатора вполне высокая [18]:



Установлено, что в результате окисления без катализаторов генерируется по количеству больше продуктов с различным набором соединений, включая спирты (9,0 %), эфиры (8,2 %) и органические кислоты (51,0 %).

В присутствии катализаторов формируются в основном низкомолекулярные продукты. Особенно можно отметить опыт в присутствии катализатора на основе железа, при котором формируются кроме нафталина в основном органические карбоновые кислоты с разным числом n углеводородного скелета (уксусная (14,0 %), валериановая (11,4 %), гексановая (10,5 %), тетрадекановая (4,4 %)); отсутствуют спектры спиртов и эфиров, что также подтверждается результатами ИК. Окисление в присутствии никеля достаточно схоже по количественному и качественному составу продуктов с контрольным опытом, за исключением наличия в составе продукта каталитического опыта высокомолекулярных кислот и эфиров, что коррелирует с данными по динамике изменения температуры и давления в процессе окисления (рис. 4).

Таким образом, можно сделать вывод, что наиболее эффективным в реакциях окисления легких углеводородов на примере гексана является катализатор на основе железа, обеспечивающий выход целевого продукта — уксусной кислоты около 52 %, по сравнению с другими металлами и опытом без катализатора. В данном случае температуру 180 °C и давление 50 бар можно считать оптимальными, но эти параметры могут быть

снижены для получения более оптимального состава продуктов окисления.

Кроме того, в присутствии катализатора процесс окисления протекает в автокаталитическом режиме с поддержанием высоких температур, что является экономически привлекательным для масштабирования до технологии применения на промысле, схема которой представлена на рисунке 7. Наличие карбоновых кислот может обеспечивать пролонгированную термокислотную обработку карбонатного коллектора, способствующую улучшению гидродинамических характеристик пласта — увеличению его проницаемости и пористости, с выделением углекислого газа, который будет дополнительно увеличивать подвижность добываемого флюида. Спирты, эфиры, кетоны могут выступать в качестве растворителей, обеспечивающих растворение и разбавление полярных и неполярных компонентов нефти, что позволит извлечь ее из труднодоступных мест разрабатываемого пласта.

Итоги

Установлена возможность осуществления процесса внутрипластового каталитического (катализаторы на основе Fe, Cr, Ni) окисления легких углеводородов на примере н-гексана во внутрискважинном реакторе для комбинированного термохимического воздействия продуктами окисления на карбонатный пласт, содержащий в том числе высоковязкую нефть.

В процессе эксперимента по окислению выявлено резкое повышение температуры и давления, что может быть связано с образованием гидропероксидов в результате протекающего процесса взаимодействия кислорода воздуха с насыщенными цепями н-гексана, что приводит к увеличению скорости реакции.

На основе данных ГХ-МС анализа в подтверждение результатов по ИК установлено, что продукты окисления представляют собой смесь различных химических соединений, в том числе органических кислот (уксусная, пропионовая, валериановая, додекановая), спиртов (метанол, этанол, гексанол), кетонов (ацетон), а также различные эфиры некоторых представленных кислот.

В целом установлено, что катализатор на основе железа является наиболее эффективным, так как обеспечивает поддержание процесса низкотемпературного окисления н-гексана в режиме автокатализа, а выход по целевому продукту — уксусной кислоте — составляет в общем 52,1 %.

Выводы

Применение данной технологии комбинированного термогазохимического воздействия на пласт, в том числе содержащего высоковязкую нефть, за счет введения продуктов окисления ШФЛУ может обеспечить высокую эффективность добычи нетрадиционных запасов, а также поддержание тренда по декарбонизации посредством утилизации продуктов переработки попутного нефтяного газа, оказывающего существенное влияние на экологическую составляющую нефтедобывающей отрасли.

Литература

1. Hendry J., Burgess P., Hunt D., Janson X., Zampetti V. Seismic characterization of carbonate platforms and reservoirs: An introduction and review. Geological Society, London, Special Publications,

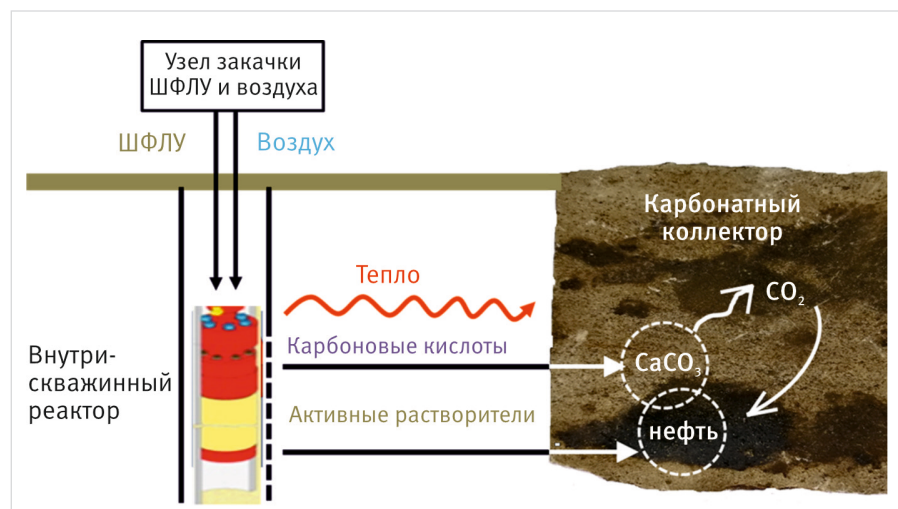


Рис. 7. Технология термохимического воздействия на пласт продуктами каталитического окисления легких углеводородов

Fig. 7. Technology of thermochemical treatment of catalytic oxidation products of light hydrocarbons

- 2021, Vol. 509, issue 1, 28 p. (In Eng).
- Naqvi S. Enhanced oil recovery of heavy oil by using thermal and non-thermal methods. Dalhousie University, 2012. (In Eng).
 - Farley J.T., Miller B.M., Schoettle V. Design criteria for matrix stimulation with hydrochloric-hydrofluoric acid. *Journal of Petroleum Technology*, 1970, Vol. 22, issue 4, P. 433–440. (In Eng).
 - Kalfayan L. Production enhancement with acid stimulation. Tulsa: Pennwell Books, 2008, 252 p. (In Eng).
 - Kim D.C., Ihm S.K. Application of spinel-type cobalt chromite as a novel catalyst for combustion of chlorinated organic pollutants. *Environmental science & technology*, 2001, Vol. 35, issue 1, P. 222–226. (In Eng).
 - Mota S., Volta J.C., Vorbeck G., Dalmon J.A. Selective Oxidation of n-Butane on a V–P–O Catalyst: Improvement of the Catalytic Performance under Fuel-Rich Conditions by Doping. *Journal of Catalysis*, 2000, Vol. 193, issue 2, P. 319–329. (In Eng).
 - Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
 - Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Vakhin A.V., Ivanova A.G., Voronina E. V. Composition of aquathermolysis catalysts forming in situ from oil-soluble catalyst precursor mixtures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, Vol. 169, P. 44–50. (In Eng).
 - Khashan G., Sitnov S., Ziganshina M., Dolgikh S., Slavkina O., Shchekoldin K. Aquathermolysis of heavy oil in the presence of iron tallate and mineral components of reservoir rock. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*; IOP Publishing, 2020, Vol. 516, P. 12028. (In Eng).
 - Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Feoktistov D.A., Vakhin A.V. Conversion of heavy oil with different chemical compositions under catalytic aquathermolysis with an amphiphilic Fe-Co-Cu catalyst and kaolin. *Energy & fuels*, 2018, Vol. 32, issue 6, P. 6488–6497. (In Eng).
 - Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Старостина Т.С., Круковский И.М. Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы // *Российский химический журнал*. 2008. Т. 52. № 4. С. 22–31.
 - Цыковский В.К. Синтез жирных кислот и спиртов окислением жидких парафинов. Ленинград: Госхимиздат, 1960. 144 с.
 - Дьячкова Т.П. Химическая технология органических веществ. Тамбов: Тамб. гос. техн. ун-т, 2007. 172 с.
 - Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 с.
 - Гуреев А.А. Применение автомобильных бензинов. Ленинград: Химия, 1972. 368 с.
 - Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.
 - Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Книга по Требованию, 2012. 295 с.
 - Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: Московский университет, 1979. 240 с.
 - Thivasasith A., Maihom T., Pengpanich S., Limtrakul J., Wattanakit C. Insights into the reaction mechanism of n-hexane dehydroaromatization to benzene over gallium embedded HZSM-5: effect of H₂ incorporated on active sites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, Vol. 21, issue 10, P. 5359–5367. (In Eng).

ENGLISH

Results

The possibility of implementing the process of in-situ catalytic (catalysts based on Fe, Cr, Ni) oxidation of light hydrocarbons was established using n-hexane as an example in a downhole reactor for combined thermochemical impact of oxidation products on a carbonate formation containing, among other things, high-viscosity oil.

A sharp increase in temperature and pressure was revealed during the oxidation experiment, which may be associated with the formation of hydroperoxides as a result of the ongoing process of interaction of atmospheric oxygen with saturated chains of n-hexane, which leads to an increase in the reaction rate.

Based on the GCMS analysis data in support of the IR results, it was established that the oxidation products are a mixture of various chemical compounds, including organic acids (acetic, propionic, valeric, dodecanoic), alcohols (methanol, ethanol, hexanol),

ketones (acetone), as well as various esters of some of the acids presented.

In general, it was found that the iron-based catalyst is the most effective, since it ensures the maintenance of the process of low-temperature oxidation of n-hexane in the autocatalytic mode, and the yield of the target product – acetic acid – is 52,1 % in total.

Conclusions

The use of this technology of combined thermogas-chemical impact on the formation, including that containing high-viscosity oil, due to the introduction of NGL oxidation products can ensure high efficiency of unconventional reserves production, as well as maintaining the trend of decarbonization through the utilization of associated petroleum gas processing products, which has a significant impact on the environmental component of the oil producing industry.

References

- Hendry J., Burgess P., Hunt D., Janson X., Zampetti V. Seismic characterization of carbonate platforms and reservoirs: An introduction and review. Geological Society, London, Special Publications, 2021, Vol. 509, issue 1, 28 p. (In Eng).
- Naqvi S. Enhanced oil recovery of heavy oil by using thermal and non-thermal methods. Dalhousie University, 2012. (In Eng).
- Farley J.T., Miller B.M., Schoettle V. Design criteria for matrix stimulation with hydrochloric-hydrofluoric acid. *Journal of Petroleum Technology*, 1970, Vol. 22, issue 4, P. 433–440. (In Eng).
- Kalfayan L. Production enhancement with acid stimulation. Tulsa: Pennwell Books, 2008, 252 p. (In Eng).
- Kim D.C., Ihm S.K. Application of spinel-type cobalt chromite as a novel catalyst for combustion of chlorinated organic pollutants. *Environmental science & technology*, 2001, Vol. 35, issue 1, P. 222–226. (In Eng).
- Mota S., Volta J.C., Vorbeck G., Dalmon J.A. Selective Oxidation of n-Butane on a V–P–O Catalyst: Improvement of the Catalytic Performance under Fuel-Rich Conditions by Doping. *Journal of Catalysis*, 2000, Vol. 193, issue 2, P. 319–329. (In Eng).
- Emanuel N.M., Denisov E.T., Maizus Z.K. Chain reactions of hydrocarbon oxidation in the liquid phase. Moscow: Nauka, 1965, 375 p. (In Russ).
- Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Vakhin A.V., Ivanova A.G., Voronina E. V. Composition of aquathermolysis catalysts forming in situ from oil-soluble catalyst precursor mixtures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, Vol. 169, P. 44–50. (In Eng).
- Khashan G., Sitnov S., Ziganshina M., Dolgikh S., Slavkina O., Shchekoldin K. Aquathermolysis of heavy oil in the presence of iron tallate and mineral components of reservoir rock. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*; IOP Publishing, 2020, Vol. 516, P. 12028. (In Eng).
- Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Feoktistov D.A., Vakhin A.V. Conversion of heavy oil with different chemical compositions under catalytic aquathermolysis with an amphiphilic Fe-Co-Cu catalyst and kaolin. *Energy & fuels*, 2018, Vol. 32, issue 6, P. 6488–6497. (In Eng).
- Usachev N.Ya., Kharlamov V.V., Belanova E.P., Starostina T.S., Krukovsky I.M. Oxidative processing of lower alkanes: state and prospects. *Russian Chemical Journal*, 2008, issue 4, P. 22–31. (In Russ).
- Tsykskovsky V.K. Synthesis of fatty acids and alcohols by oxidation of liquid paraffins. Leningrad: Goskhimizdat, 1960, 144 p. (In Russ).
- Dyachkova T.P. Chemical technology of organic substances. Tambov: Tambov state tech. univ, 2007, 172 p. (In Russ).
- Krylov O.V. Heterogeneous catalysis.

- Moscow: Akademkniga, 2004, 679 p. (In Russ).
15. Gureev A.A. Application of automobile gasolines. Leningrad: Chemistry, 1972, 368 p. (In Russ).
16. Tarasevich B.N. IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials. Moscow: Moscow State University, 2012, 54 p. (In Russ).
17. Bellamy L. Infrared spectra of complex molecules. Moscow: Kniga po Trebovaniyu, 2012, 295 p. (In Russ).
18. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. Application of UV, IR, NMR and mass spectroscopy in organic chemistry. Moscow: Moscow University Press, 1979, 240 p. (In Russ).
19. Thivasasith A., Maihom T., Pengpanich S., Limtrakul J., Wattanakit C. Insights into the reaction mechanism of n-hexane dehydroaromatization to benzene over gallium embedded HZSM-5: effect of H₂ incorporated on active sites. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, Vol. 21, issue 10, P. 5359–5367. (In Eng).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ | INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Темраз Белал, аспирант, Институт геологии и нефтегазовых технологий, ФГАОУ ВО Казанский федеральный университет, Казань, Россия

Ситнов Сергей Андреевич, к.х.н, старший научный сотрудник НИЛ методов увеличения нефтеотдачи, Институт геологии и нефтегазовых технологий, ФГАОУ ВО Казанский федеральный университет, Казань, Россия
Для контактов: sers11@mail.ru

Мухаматдинов Ирек Изаилович, к.т.н, старший научный сотрудник НИЛ методов увеличения нефтеотдачи, Институт геологии и нефтегазовых технологий, ФГАОУ ВО Казанский федеральный университет, Казань, Россия

Шагеев Альберт Фаридович, старший научный сотрудник НИЛ методов увеличения нефтеотдачи, Институт геологии и нефтегазовых технологий, ФГАОУ ВО Казанский федеральный университет, Казань, Россия

Вахин Алексей Владимирович, к.т.н, ведущий научный сотрудник НИЛ методов увеличения нефтеотдачи, Институт геологии и нефтегазовых технологий, ФГАОУ ВО Казанский федеральный университет, Казань, Россия

Temraz Belal, ph.d student, Institute of Geology and Oil and Gas Technologies, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Sitnov Sergey Andreevich, ph.d. of chemical sciences, senior researcher, research laboratory of enhanced oil recovery methods, Institute of Geology and Oil and Gas Technologies, Kazan Federal University, Kazan, Russia
Corresponding author: sers11@mail.ru

Mukhamatdinov Irek Izailovich, ph.d. of engineering sciences, senior researcher, research laboratory of enhanced oil recovery methods, Institute of Geology and Oil and Gas Technologies, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Shageev Albert Faridovich, senior researcher, research laboratory of enhanced oil recovery methods, Institute of Geology and Oil and Gas Technologies, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Vakhin Alexey Vladimirovich, ph.d. of engineering sciences, leading researcher, research laboratory of enhanced oil recovery methods, Institute of Geology and Oil and Gas Technologies, Kazan Federal University, Kazan, Russia



ВЫСТАВКА «ГАЗ. НЕФТЬ. НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ – КРАЙНЕМУ СЕВЕРУ»

в рамках
ЯМАЛЬСКОГО
НЕФТЕГАЗОВОГО
ФОРУМА

СИБЭКСПО SERVICE

ООО «Выставочная компания Сибэкспосервис», г. Новосибирск

Тел.: +7 (383) 335-63-50, e-mail: vkases@yandex.ru, www.ses.net.ru

МАРТ

г.Новый Уренгой
2026

**ЭКСПОЗИЦИЯ
НЕФТЬ ГАЗ**

Генеральный информационный партнер

