
Науково-технічні проблеми нафтогазової інженерії

УДК 620.91: 546.11

DOI: 10.31471/1993-9868-2023-1(39)-16-23

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ЛАБОРАТОРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ З ПЛАСТОВИХ ФЛЮЇДІВ

І. І. Чудик, О. Р. Кондрат, А. О. Коцюбинський, Є. В. Скірко

*ІФНТУНГ; 76019, Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15; тел. (0342) 727137,
e-mail: i h o r . c h u d y k @ n u n g . e d u . u a*

Актуалізується увага на необхідності та можливостях реалізації процесу декарбонізації в нафтогазовидобувній сфері, яка впродовж 250 років функціонування на Україні стала як джерелом основного енергозабезпечення держави, так і проблемою серйозних викидів парникових газів та атмосферного забруднення. Акцентовано увагу на тому, що через старіння нафтогазової інфраструктури і безперервність процесів відновлення вуглеводнів у надрах виникають загрози викидів забруднюючих речовин в атмосферу, що вимагає пошуку дієвих рішень, які могли б запобігати цій проблемі і бути ефективними в сфері енергетичної генерації. Відповідно до актуальності проблеми сформульовано мету наукової публікації та задачі дослідження, які полягають у створенні лабораторної установки для термобаричних досліджень; фізичному моделюванні процесу з відтворенням відповідних термобаричних умов та використанням різноскладових пластових флюїдів; виборі оптимальних параметрів процесу при оцінюванні можливих ризиків на різних стадіях його реалізації. Для реалізації задач дослідження авторами окреслено алгоритм лабораторної практичної реалізації процесу термобаричного перетворення водонафтових флюїдів у створеній дослідницькій установці, яка дозволяє наближено моделювати умови внутрішньопластового горіння. Для оцінки досліджуваної газової суміші було проведено серію аналізів відомих газів та їхніх відносних сумішей. При цьому було використано газові ємності з метаном, киснем, сумішшю аргону та водню, кисню та азоту, а також синтезовані хімічним способом в лабораторних умовах чадний газ та водень. При фіксованій температурі та тиску впродовж певного часу відбувалося спостереження за проходженням хімічної реакції, після чого отриману газову суміш було проаналізовано з застосуванням кількох підходів – хроматографічного, хімічного, криогенного. На основі фізичного моделювання процесу внутрішньопластового горіння підібраних композицій водонафтових сумішей з різними концентраціями води і нафти (20-70 % за об'ємом) під дією відповідних термобаричних умов (тиск 2-4 МПа і температура 360 та 500 °C) впродовж 50-60 хв проведення кожного із дослідів, було виявлено прямі ознаки присутності водню, що підтверджує припущення щодо можливості його отримання. Для визначення кількісних показників отримання водню з водонафтових сумішей під час внутрішньопластового горіння необхідно вдосконалити конструкцію дослідної установки та провести додаткові дослідження зі встановлення оптимальних параметрів процесу при оцінюванні можливих ризиків на різних стадіях його реалізації.

Ключові слова: експеримент, водонафтова суміш, водень, термобаричні умови.

The article focuses attention on the necessity and possibilities of implementing the decarbonisation process in the oil and gas production sector, which over the last 250 years of operation in Ukraine has become both a source of the main energy supply of the state and a problem of serious emissions of greenhouse gases and pollution. Attention is concentrated on the fact that due to the aging of the oil and gas infrastructure and the continuity of hydrocarbon regeneration processes in the subsurface, there are threats of polluting substances emission into the atmosphere, which requires the search for effective solutions that could prevent this problem and be effective in the

field of energy generation. In accordance with the relevance of the problem, the purpose of the scientific publication and research tasks have been formulated, which consist in creating a laboratory facility for thermobaric investigation; physical modelling of the process with the reproduction of the appropriate thermobaric conditions and the use of reservoir fluids of various composition; selection of optimal process parameters when assessing possible risks at various stages of its implementation. To implement the research objectives, the authors outlined an algorithm for the laboratory practical implementation of the process of thermobaric transformation of water-oil fluids in the created research facility, which allows us to approximately model the conditions of in-situ combustion. To evaluate the studied gas mixture, a series of analyses of known gases and their relative mixtures was conducted. At the same time, gas containers with methane, oxygen, a mixture of argon and hydrogen, oxygen and nitrogen were used, as well as carbon monoxide and hydrogen synthesized chemically under laboratory conditions. At a fixed temperature and pressure, the progress of the chemical reaction was monitored for a certain time, after which the obtained gas mixture was analysed using several approaches (chromatographic, chemical, cryogenic). On the basis of in-situ combustion physical modelling process of water-oil mixtures selected compositions with different concentrations of water and oil (20-70% of its volume) under the influence of appropriate thermobaric conditions (pressure 2-4 MPa and temperature 360 and 500 °C) for 50-60 minutes of conducting each of the experiments, the direct signs of hydrogen presence were found, which confirms the assumption about the possibility of obtaining it. In order to determine the quantitative indicators of obtaining hydrogen from water-oil mixtures during in-situ combustion, it is necessary to improve the design of the experimental facility and conduct additional studies for establishing the optimal parameters of the process while assessing possible risks at various stages of its implementation.

Key words: experiment, water-oil mixture, hydrogen, thermobaric conditions.

Вступ

Енергетика для економіки кожної країни відіграє ключову роль, визначає ступінь енергетичної незалежності та обумовлює стійкість національної безпеки. За останнє століття основою енергетичного балансу провідних країн світу були і залишаються нафта та газ. Ці енергетичні ресурси є визначальними елементами стабільності багатьох економік світу, передумовами стійкості міждержавних союзів та причинами низки військових конфліктів. Боротьба за ринки нафти і газу існує й сьогодні та триватиме ще не одне десятиліття, поки людство не перестане вважати ці енергоносії основними і відмовиться використовувати їх через надмірний вуглецевий слід.

Необхідно зауважити, що у енергетичному балансі України нафта і газ становлять близько 40-45 %. Сьогодні при певних обсягах власного видобутку газу (близько 18 млрд куб. м) та нафти (близько 1,2 млн т) спостерігається значний дефіцит вуглеводневих речовин. А це обумовлює необхідність у збільшенні пошуково-розвідувальних робіт на нафту і газ та використанні нових технологій їх видобування із залишкових запасів з метою нарощення обсягів отримання енергоносіїв.

В процесі розробки родовищ за традиційними технологіями в надрах залишається до 30 % газу і понад 50 % нафти та газового конденсату. А з врахуванням наростаючої проблематики глобального потепління та впливу на ці процеси активного функціонування нафтогазової енергетики, виникає необхідність у застосуванні енергоефективних та екологічно безпечних технологій осво-

ення вуглеводнів у сучасних трендах кліматичної нейтральності.

Тож велика перспектива в даному напрямку забезпечення України чистою енергією з використанням природних потенціалів вбачається у застосуванні технології отримання «синього водню» на нафтогазових родовищах з високим ступенем їх виснаження в промислових масштабах [1, 5, 21 та ін.].

Проте, зважаючи на специфіку існуючої технології отримання «синього водню» на виснажених чи обводнених нафтових родовищах та високі екологічні та техногенні ризики в її реалізації в Україні, виникає необхідність у проведенні додаткових досліджень з метою оцінки процесів перебігу реакції внутрішньопластового горіння з можливістю оцінки термобаричних умов реакції, а далі й чинників, які будуть впливати на систему кріплення свердловин, їх надійність, довговічність і потребу в попередньому проведенні ремонтних робіт.

Суть проблеми отримання «синього водню» полягає в тому, що технології, в результаті яких в лабораторних та реальних умовах його було отримано, вимагають забезпечення певних тисків (2-10 МПа) і температури (250-800 °C). Однак, досягнення та забезпечення їх в умовах нафтових і газових родовищ потребує необхідного рівня експлуатаційної надійності свердловини, герметичності, довговічності і надійності системи її кріплення на тривалий період за умов жорстких термобаричних та агресивних навантажень.

Для України, де працюють одні із найстаріших нафтогазопромислів в Європі, де значна

кількість родовищ вуглеводнів розробляється шляхом заводнення, проблема виробництва «синього водню» актуалізується питання вилучення з них залишкових запасів вуглеводнів або використання цих флюїдів для виробництва «синього водню» із застосуванням дієвої екологічно та техногенно безпечної технології.

Аналіз сучасних закордонних і вітчизняних досліджень та публікацій

З опублікованих джерел, [1, 3, 6, 10-12, 15, 17, 18-20 та ін.] впливає, що однією з відомих практик отримання водню є збагачення важкої нафти та бітуму природним газом. При цьому водень, що утворюється в результаті газифікації бітуму, пропонується використовувати на місці як сировину для аміаку та інших хімічних речовин. Автори [20] вивчили вплив термобаричних умов на генерацію водню під час внутрішньопластового горіння. Зокрема, змодельовано процеси термічного крекінгу, окислення та отримання водню з бітуму Athabasca.

В роботі [17] окреслено економічно вигідні та технологічно ефективні технології отримання «синього водню». Серед них – використання парового реформінгу природного газу при реакції пари з метаном за температур від 700 до 1100 °C з утворенням монооксиду вуглецю та водню. Ця суміш відома як «синтез-газ». Також водень можна отримати з пари, використовуючи окис вуглецю, шляхом реакції конверсії водяного газу [18].

Водночас, реалізація технології парового реформінгу метану потребує великої кількості чистого метану, створення високих тисків і температур та призводить до отримання великого об'єму вуглекислого газу.

Відома також технологія отримання водню шляхом спалювання бітуму, під час якого відбувається багато реакцій, які конкурують за отримання чистого водню: акватермоліз [10], термічний крекінг [11, 12], реакції конверсії водяного газу [6], а також реакції газифікації коксу.

Кращі економічні та екологічні перспективи має газифікація важкої нафти (бітуму), здійснена шляхом спалювання, безпосередньо в зоні залягання, з відповідним отриманням тепла та водню. Важливою перевагою цього процесу є можливість секвестрування (ізоляції) оксиду вуглецю безпосередньо в пласті зі зменшенням викидів CO₂ і інших шкідливих речовин в атмосферу.

Горіння відбувається в двох діапазонах температури та споживання кисню: перший – низькотемпературне (ЛТО) і другий – високотемпературне окислення (НТО). Для бітуму

Athabasca ЛТО знаходиться в діапазоні 150-300 °C, а НТО – 380-800 °C [15].

Розроблена в роботі [3] модель є хорошим компромісом між кількістю псевдокомпонентів і складністю схеми реакції. Вона містить три компоненти нафти (мальтени, асфальтени і метан) і шість реакцій для проведення термічного крекінгу, ЛТО і НТО бітуму Athabasca. Автори роботи [11] додали сюди ще дві додаткові реакції, щоб врахувати горіння метану та горючого газу, що утворюються в результаті реакцій термічного крекінгу за відповідною схемою реакцій.

Грунтуючись на наведених вище результатах досліджень та враховуючи бурхливий розвиток відновлювальної енергетики, декарбонізацію виробництва, пошуків нафтогазовими компаніями можливих напрямків диверсифікації своїх портфелів альтернативними видами енергії, канадською компанією Proton Technologies було запропоновано нову інноваційну концепцію, згідно з якою нафтоносний поклад слід оцінювати як потенційне джерело водню. За результатами цих досліджень отримано патент, який зареєстрований в багатьох країнах світу [21].

Висвітлення невирішених раніше частин загальної проблеми

Зважаючи на доволі складні гірничо-геологічні умови розробки нафтових родовищ, велику кількість споруджених на них свердловин старого фонду і об'єктів критичної інфраструктури (особливо в Карпатському нафтогазоносному регіоні), ризики техногенного і екологічного характеру, ініціатива отримання «синього водню» потребує ґрунтовних досліджень і адаптацій.

Мета та завдання досліджень

Відтак, метою даної роботи є експериментальне дослідження процесу отримання «синього водню» із залишкових вуглеводневих покладів. Для цього слід вирішити наступні завдання: створення лабораторної установки для термобаричних досліджень; фізичне моделювання процесу з відтворенням відповідних термобаричних умов та використанням різноскладових пластових флюїдів; вибір оптимальних параметрів процесу при оцінюванні можливих ризиків на різних стадіях його реалізації.

Висвітлення основного матеріалу дослідження

Для проведення експериментальних досліджень поведінки водонафтових флюїдів у термобаричних умовах було запропоновано відпо-

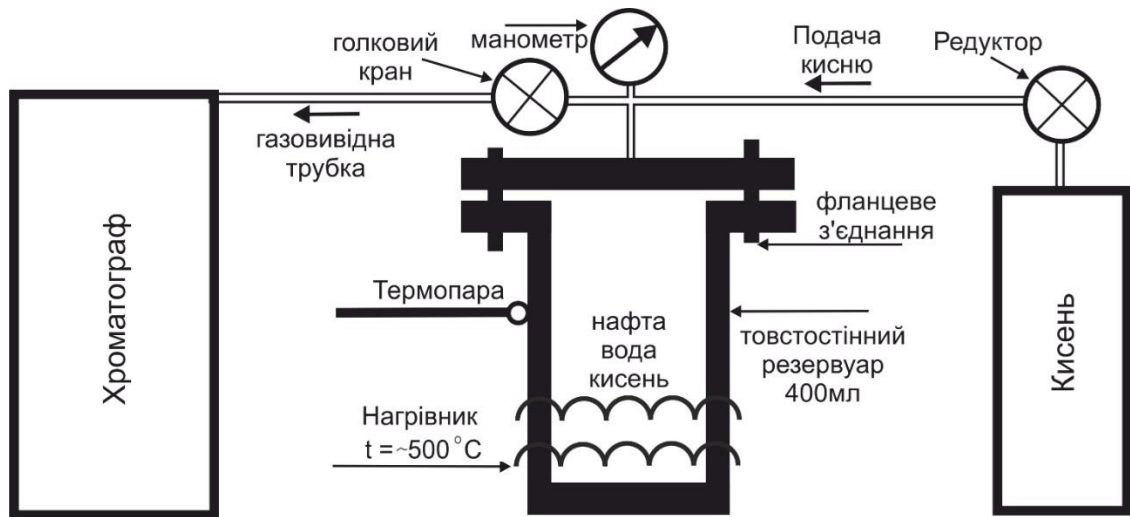


Рисунок 1 – Принципова схема лабораторної установки

відну установку, схема конструкції якої зображено на рисунку 1.

В основі лабораторної установки покладено припущення можливості отримання газоподібної воднемісткої речовини за рахунок використання неповного окиснення вуглеводнів за високих температури (до 500 °С і більше) та тиску (2-8 МПа). Вихідним продуктом для проведення експериментів були суміші з різним відсотковим співвідношенням води і нафти (20-70 %).

Під час проведення експериментів відбувається наповнення реактора сумішшю води та нафти відомого складу. Після герметичного закриття реактора у нього під тиском подається кисень (пропорційно до кількості нафти та води). Потім реактор піддається нагріву ззовні до температури, визначеної планом досліджень. Хімічна реакція проходить за фіксованих температури і тиску впродовж необхідного часу, відтак синтезований газ переноситься на дослідження (хроматографічні, хімічні, криогенні).

Основним прецензійним методом хроматографічної оцінки кількісного та якісного складу отриманих газових сумішей був вибраний газовий хроматографічний аналіз. Дослідження проводилися на газовому хроматографі NeoCHROM (колонка цеоліт 1 м, газ-носіє – аргон), попередньо прокаліброваному для роботи з даними газами. Для оцінки досліджуваної газової суміші було проведено серію аналізів відомих газів та їхніх відносних сумішей (рис. 2). При цьому було використано газові ємності з метаном, киснем, сумішшю аргону та водню, кисню та азоту, а також синтезовані хімічним способом в лабораторних умовах чадний газ та водень.

Для оцінки точного кількісного складу синтезованого в процесі досліджень газу проводилося калібрування хроматографа (згідно державних стандартів) відносно еталонних газових сумішей.

Хроматограф NeoCHROM дозволив у широкому діапазоні проводити дослідження газових сумішей, проте з певними обмеженнями – не виявляв наявності водяної пари та вуглекислого газу у газовій суміші. Тому і було проведено хімічну оцінку кількості даних газів, в основі якої лежить припущення, що вуглекислий газ (CO₂) може реагувати із розчином гідроксиду кальцію (Ca(OH)₂) з утворенням карбонату кальцію (CaCO₃):



Для проведення хімічної оцінки досліджувана газова суміш була набрана у скляну ємність методом витіснення водного розчину гідроксиду кальцію. Після цього об'єм досліджуваної суміші був зафіксований. Через проходження реакції об'єм газової суміші у скляній ємності зменшувався пропорційно до зміни кількості вуглекислого газу (через добу об'єм суміші зменшився на 30 %). Це дало підстави зробити припущення про те, що досліджувана газова суміш складається з вуглекислого газу та водяних випарів майже на третину за об'ємом.

Для проведення незалежної оцінки кількості водню у синтезованій газовій суміші, була вибрана методика криогенного охолодження – глибоке охолодженні газової суміші до наднизьких температур (-195,75 °С). Як відомо, кожен газ має свою температуру зрідження при нормальних умовах. Температура кипіння (зрідження) досліджуваних газів у синтезованій газовій суміші наведена у таблиці 1.

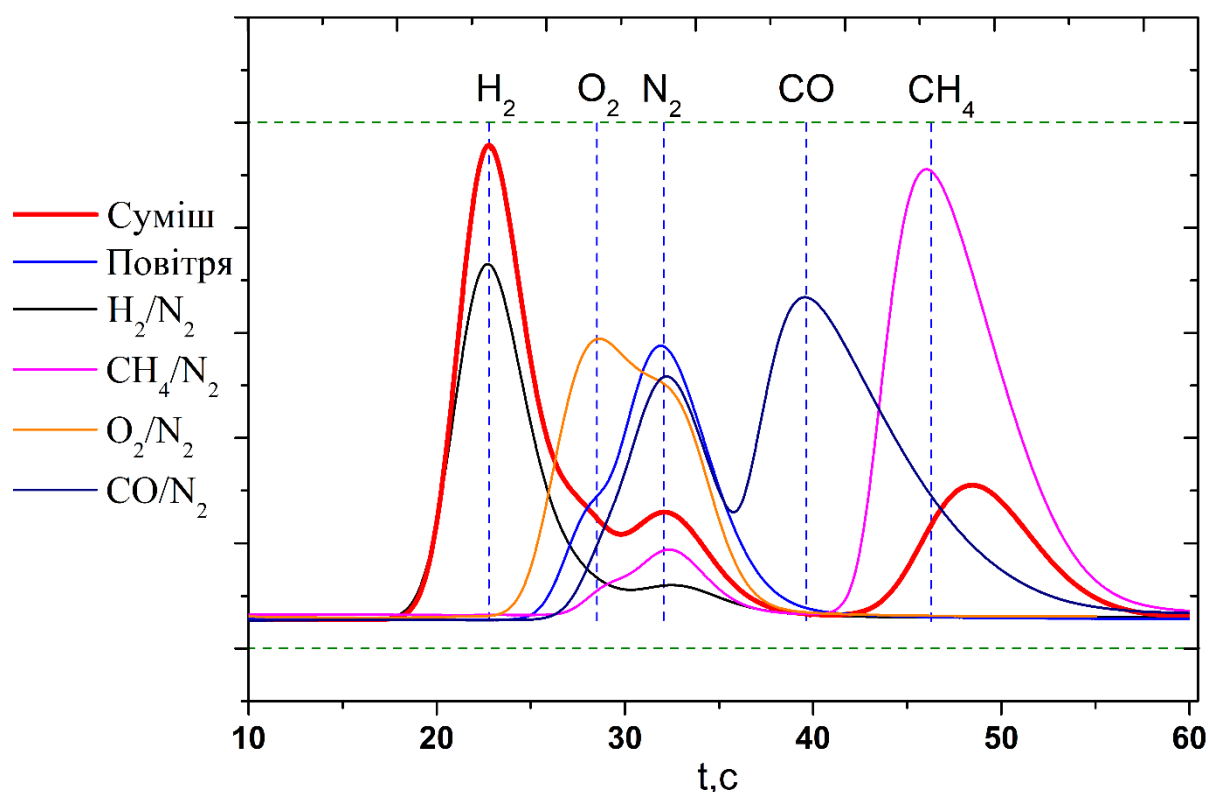


Рисунок 2 – Хроматограми досліджуваних газів та газових сумішей

Таблиця 1 – Температура кипіння газів у суміші

Назва	Позначення	Температура кипіння
Азот	N ₂	-195,75 °C
Кисень	O ₂	-182,96 °C
Метан	CH ₄	-161,6 °C
Чадний газ	CO	-191,5 °C
Вуглекислий газ	CO ₂	-78,46 °C
Водень	H ₂	-252,9 °C

Відповідно до даних таблиці 1, бачимо, що температури кипіння у всіх газів окрім водню є вищими за -195,75 °C. Таким чином, якщо газову суміш охолодити до цієї температури, то всі гази окрім водню перейдуть у рідку фазу (при цьому вуглекислий газ і вода перейдуть у тверду фазу). У реальних умовах щоб очистити водень від домішок, його пропускають через рідкий азот або через трубки, занурені у рідкий азот.

Для оцінки кількості водню у досліджуваній суміші планувалися два паралельні підходи. Перший з них – це охолодження газової суміші до температури рідкого азоту та подальша оцінка парціального тиску водню, який залишився не зрідженим при постійному об'ємі. Другий підхід – це охолодження газової суміші до температури рідкого азоту при змінному об'ємі та

подальшій оцінці різниці об'єму до і після зрідження.

Для визначення кількості водню у досліджуваній суміші при постійному об'ємі використано схему, яка включала колбу, стійку до понижених тисків та температур, електронний манометр, що герметично підключався до колби, та ємність з рідким азотом, у яку опускалась колба. Досліджувану суміш наливали у колбу методом витіснення води. Після цього колба приєднувалась до манометра за допомогою силіконового шлангу. Знімалися показники тиску на манометрі, після чого колба опускалась у ємність з рідким азотом. Після досягнення температури рідкого азоту заміряли тиск. Після охолодження одним газом, який не зрідився, залишається водень. Відповідно, парціальний тиск водню відповідав його кількості у суміші.

Для визначення кількості водню у досліджуваній суміші при змінному об'ємі використовувалося зрідження всіх газів у суміші окрім водню з подальшим його перенесенням у іншу мірну посудину. Для проведення даного експерименту наповнювалась спеціальна гнучка металізована куля з досліджуваним газом. Після цього куля опускається у резервуар з рідким азотом і всі гази, окрім водню, зріджуються, а водень, який залишився у газоподібному стані, перекачується у мірну посудину.

Таблиця 2 – Варіанти нафтових композицій для дослідження

Компонент	Газ	Об'ємне відношення на хроматограмі, %	Об'ємне відношення, результуюче, % (враховуючи CO ₂ /H ₂ O)
Серія 1 (500 °C)			
Водень	H ₂	52,0	34,7
Повітря	O ₂ /N ₂	24,4	16,3
Метан/Чадний газ	CH ₄ /CO	23,6	15,7
Вуглекислий газ/вода	CO ₂ /H ₂ O	33,0	—
Серія 2 (500 °C)			
Водень	H ₂	52,1	34,7
Повітря	O ₂ /N ₂	21,1	14,1
Метан/Чадний газ	CH ₄ /CO	26,8	17,8
Вуглекислий газ/вода	CO ₂ /H ₂ O	33,0	—
Серія 3 (360 °C)			
Водень	H ₂	5,8	5,2
Повітря	O ₂ /N ₂	88,2	79,4
Метан/Чадний газ	CH ₄ /CO	6,0	5,4
Вуглекислий газ/вода	CO ₂ /H ₂ O	10,0	—

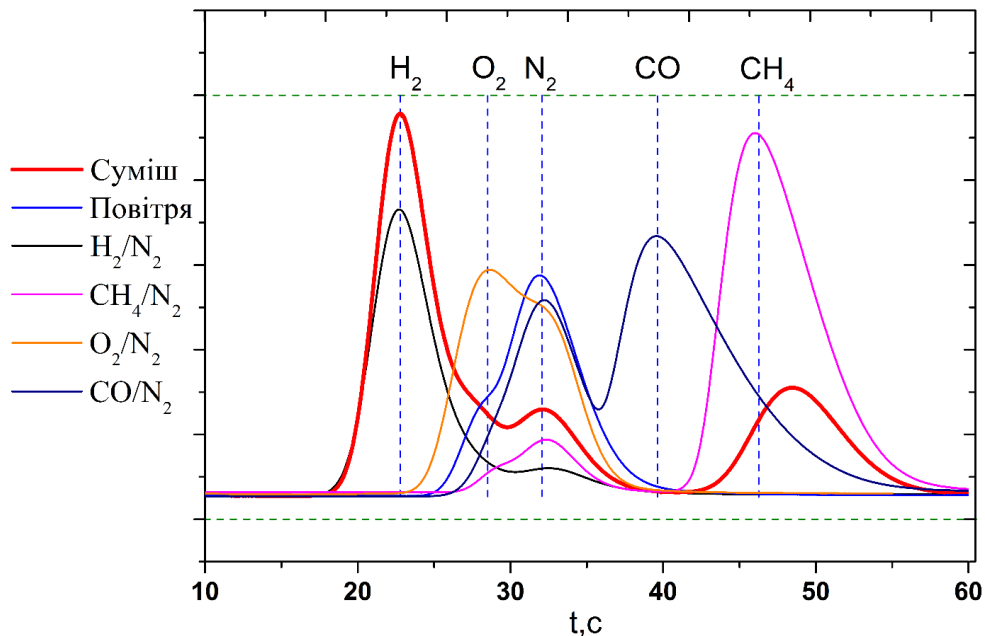


Рисунок 3 – Результати досліджень при 500 °C (Серія 1)

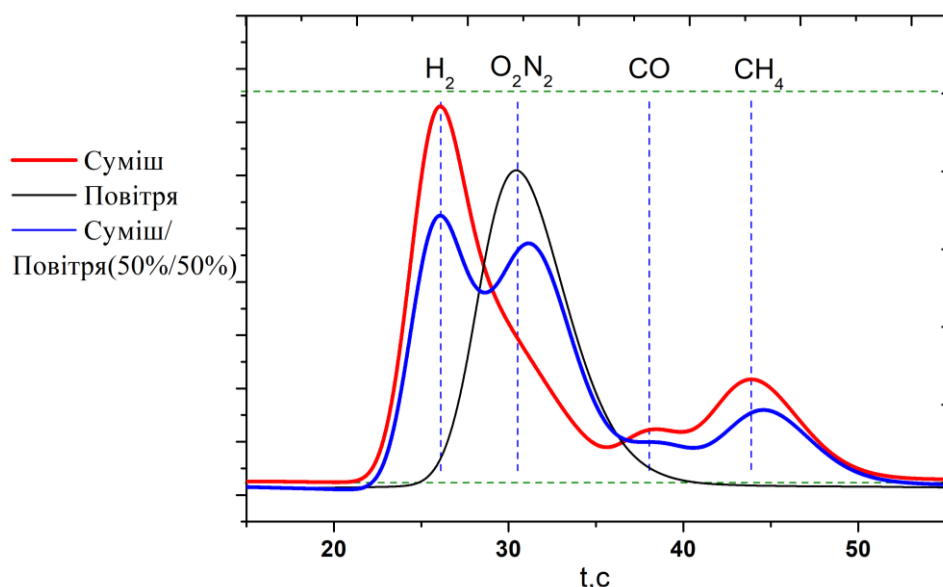
Дослідження проводили для нафтових композицій з вмістом нафти 20-70 % за об'ємом з кроком 10 % за об'ємом при 360 °C та 500 °C і тисках 2 МПа, 3 МПа, 4 МПа (мінімум 18 дослідів) з хроматографічним аналізом продуктів реакції (табл. 2).

В результаті виконання відповідних експериментальних лабораторних досліджень з використанням розробленої дослідницької установки на підготовлених водонафтових композиціях було отримано вибірку даних та побудовано графічні залежності (рис. 3-5), які показують якісний результат отримання ознак утворення водню в термобаричних умовах, що імітують пласт, наповнений флюїдом.

Висновки

1. Розроблено принципову схему конструкції лабораторної установки та виготовлено її дослідний варіант для проведення термобаричних досліджень внутрішньопластового горіння водонафтових флюїдів, яка забезпечує можливість зміни вхідних параметрів процесу для вибору їх оптимальних значень. Розроблено методику проведення експериментальних досліджень та принципи аналізу отриманих результатів з використанням різних підходів (хроматографічних, хімічних, криогенних).

2. На основі фізичного моделювання процесу внутрішньопластового горіння підібраних композицій водонафтових сумішей з різними



Результат 4 – Результати досліджень при 500 °С (Серія 2)

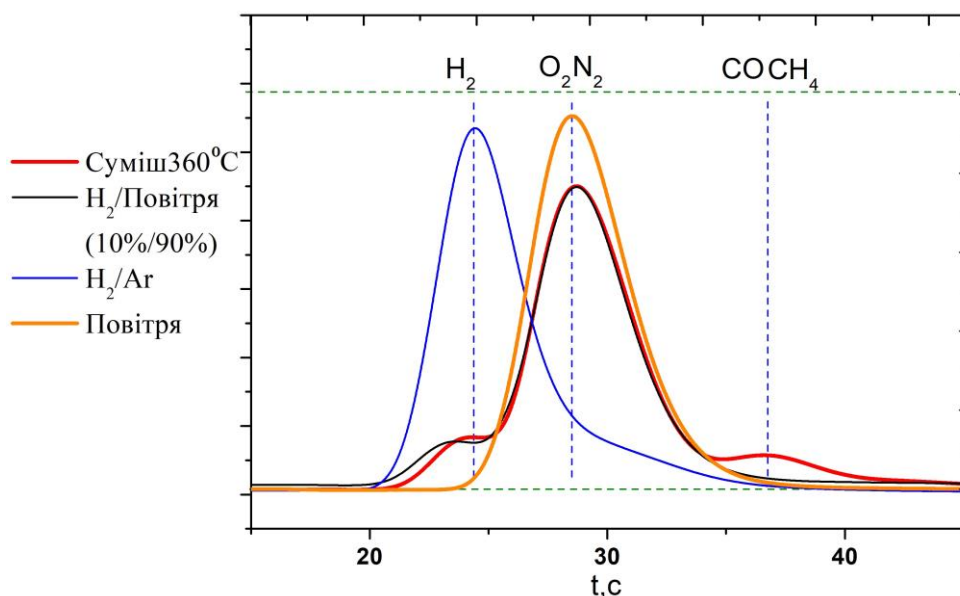


Рисунок 5 – Результати досліджень при 360 °С

концентраціями води і нафти (20-70 % за об'ємом) під дією відповідних термобаричних умов (тиску 2-4 МПа і температури 360 та 500 °С) зафіксовано прямі ознаки присутності водню, що підтверджує припущення щодо можливості його отримання.

3. Для визначення кількісних показників отримання водню з водонафтових сумішей під час внутрішньопластового горіння необхідно вдосконалити конструкцію дослідної установки та провести додаткові дослідження зі встановлення оптимальних параметрів процесу при оцінюванні можливих ризиків на різних стадіях його реалізації.

Література / References

1. Adegbesan K.O. Kinetic Study of Low Temperature Oxidation of Athabasca Bitumen: Ph.D. Thesis. Alberta: The University of Calgary, 1982.
2. Alberta Chamber of Resources. Oil Sand Technology Road Map. Edmonton, 2004.
3. Belgrave J.D.M., Moore R.G., Ursenbach M.G., Bennion D.W. A Comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling, *SPE Advanced Technology Series*, 1990. Vol. 1, No. 1. P. 98-107.
4. Babushok V.I., Dakdancha A.N. Global Kinetic Parameters for High-Temperature Gas-Phase Reactions. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 1993, Vol. 29, P. 464-489.

5. Canadian Hydrogen Association. Hydrogen Systems, 2004.
6. Davis B.E., Jennings J.W. State-of-the-Art Summary for Underground Coal Gasification, *Journal of Petroleum Technology*, 15-21, January 1984.
7. Energy Resources Conservation Board. Alberta's Energy Reserves 2007 and Supply/Demand Outlook 2008-2017. ST98-2008.
8. Fogler H.S. Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, 4th Edition, 2006.
9. Guntermann K., Gudenau H.W., Mohtadi M. Mathematical Modeling of the In Situ Coal Gasification Process, *Eighth Underground Coal Conversion Symposium*, August 1982, P. 297-306.
10. Hallam R.J., Hajdo L.E., Donnelly J.K., Baron R.P. Thermal Recovery of Bitumen at Wolf Lake, *SPE Reservoir Engineering*, May 1989, P. 178-186. URL: <http://onepetro.org/SPEEURO/proceedings-pdf/09EURO/AII-09EURO/SPE-122028-MS/1787188/spe-122028-ms.pdf>
11. Hayashitani M., Bennion D.W., Donnelly J.K., Moore R.G. Thermal Cracking of Athabasca Bitumen, *The Future of Heavy Crude and Tar Sands: Second International Unitar Conference*. Venezuela, 1977, P. 233-247.
12. Hayashitani M. Thermal Cracking of Athabasca Bitumen, Ph.D. Thesis. Alberta: The University of Calgary, 1978.
13. Hynes J.B., Greidanus J.W., Tyrer J.D., Verona D., Rizek C., Clark P.D., Clark R.A., Koo J. Aquathermolysis of Heavy Oils. *The Future of Heavy Crude and Tar Sands: Second International Unitar Conference*. Venezuela, 1977. P. 404-411.
14. Martin W.L., Alexander J.D., Dew J.N. Process Variables of In Situ Combustion. *Petroleum Transactions, AIME, SPE 914-G*, 1958, Vol. 213. P. 28-35.
15. Moore R.G., Lareshen C.J., Mehta S.A., Ursenbach M.G. Observations and Design Considerations for In Situ Combustion Projects. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1999, Vol. 38, No. 13, P. 1-9.
16. National Research Council and National Academy of Engineering. The Hydrogen Economy. Washington, D.C.: The National Academies Press, 2004.
17. Rostrup-Nielsen J.R. Production of Synthesis Gas. *Catalysis Today*, 1993, Vol. 18, P. 305-324.
18. Scholz W.H. Processes for Industrial Production of Hydrogen and Associated Environmental Effects. *Gas Separation & Purification*, 1993, Vol. 7, No. 3, P. 131-139.
19. Yang X., Gates I.D. Combustion Kinetics of Athabasca Bitumen from 1D Tube Experiments. *Natural Resources Research*, 2009. URL: <http://onepetro.org/SPEEURO/pro>.
20. SPE 122028 Potential for Hydrogen Generation during In-Situ Combustion of Bitumen by Punitkumar Ramanlal Kapadia, Michael Kallos, Leskiw Chris, and Ian Donald Gates, SPE, University of Calgary.
21. WO2017136924 – In-situ process to produce hydrogen from underground hydrocarbon reservoirs.