

УДК: 622.276.65

А.Ф. Шагеев¹, О.В. Лукьянов¹, М.А. Шагеев¹, Р.С. Яруллин³

И.И. Иванова², Б.Я. Маргулис¹, А.В. Семенов¹

¹ОАО «НИИнефтепромхим», Казань, shageevalbert@rambler.ru

²МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, lab105@rambler.ru

³ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг», Казань

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОГО ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КАРБОНАТНЫЕ КОЛЛЕКТОРА, СОДЕРЖАЩИЕ ВЯЗКУЮ НЕФТЬ

В статье приводятся результаты исследований по разработке катализатора новых технологий для повышения нефтеотдачи. Разработана новая технология воздействия на залежи высоковязких нефтей и природных битумов продуктами жидкофазного окисления легких углеводородов. Предложена конструкция забойного устройства для его осуществления.

Ключевые слова: нефтеотдача, карбонатный, глинистый, коллектор, лёгкие углеводороды, оксидат, карбоновые кислоты, природный битум.

Проблема освоения высоковязких нефтей и природных битумов (ВВН и ПБ) в карбонатных коллекторах актуальна как для Татарстана, так и для других регионов РФ и стран СНГ.

При разработке карбонатного пласта существует большое количество проблем:

- повышенная вязкость нефти;
- низкая проницаемость матрицы (блоков);

Окончание статьи В.П. Морозова, И.Н. Плотниковой, Р.Х. Закирова, А.Н. Кольчугина, А.В. Кальчевой, Э.А. Королева, А.А. Ескина «Морфолого-генетическая классификация...»

Морозов В.П., Козина Е.А. Карбонатные породы турнейского яруса среднего карбона. Казань: ПФ Гарт. 2007. 201.

Морозов В.П., Королев Э.А., Кольчугин А.Н. Карбонатные породы визейского, серпуховского и башкирского ярусов нижнего и среднего карбона. Казань: ПФ Гарт. 2008. 181.

Нефтегазоносность Республики Татарстан. Геология и разработка нефтяных месторождений. Под ред. Р.Х.Муслимова. Казань: Изд-во «Фэн». 2007. Т. I. 316. Т. II. 524.

Хисамов Р.С., Войтович Е.Д., Либерман В.Б. и др. Тектоническое и нефтегеологическое районирование территории Татарстана. Казань: Изд-во «Фэн» АН РТ. 2006. 328.

Чернышев С.Н. Трещины горных пород. М.: Наука. 1983. 240.

V.P. Morozov, I.N. Plotnikova, R.Kh. Zakirov, A.N. Kolchugin, A.V. Kalcheva, E.A. Korolev, A.A. Eskin. **Morphological-genetic classification of carbonate reservoir voids structure.**

The paper shows morphological-genetic classification of carbonate reservoir voids structure. It is based on data obtained by the authors on the Lower and the Middle Carboniferous deposits voids study in the territory of the Republic of Tatarstan. Heterogeneity of the voids is shown, which is related to presence of the secondary dissolved cavities, stilolites, dilution splits, and tectonic relieving splits in the rocks.

Keywords: secondary changes, cavity, carbonate, core, reservoir, heterogeneity, permeability, voids structure, structure, split.

Рустам Харисович Закиров

Генеральный директор ЗАО "Геотехнефтегаз". Научные интересы: гидродинамика месторождений нефти.

420111, Россия, Казань, ул. Т.Гизата, 3, подъезд 2, к 305.
Тел.: (843)290-10-28.

Владимир Петрович Морозов

Заведующий кафедрой минералогии и литологии. Д.геол.-мин.н., доцент. Научные интересы: литология нефтегазоносных осадочных бассейнов.

Ирина Николаевна Плотникова

Зав. кафедрой геологии нефти и газа. Д.геол.-мин.н., доцент. Научные интересы: теория происхождения нефти, нефтеносность Татарстана.

Антон Николаевич Кольчугин

Ассистент кафедры минералогии и литологии. К.геол.-мин.н. Научные интересы: литология нефтегазоносных осадочных бассейнов.

Алла Владимировна Кальчева

Зав. лабораторией кафедры геологии нефти и газа.

Эдуард Анатольевич Королев

Доцент кафедры общей геологии и гидрогеологии. К.геол.-мин.н., доцент. Научные интересы: литология нефтегазоносных осадочных бассейнов.

Алексей Александрович Ескин

Аспирант кафедры минералогии и литологии. Научные интересы: литология и минералогия нефтегазоносных карбонатных толщ.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий. 420008, Россия, Казань, ул. Кремлевская, д.18. Тел.: (843)233-79-96, (843)292-96-92, (843) 233-73-83.

- низкая пористость;
- трещиноватость;
- повышенная неоднородность;
- гидрофобность;
- значительное содержание отложения АСПО в добывающих скважинах;
- повышенное содержание сернистых соединений и как, следствие всего этого – невысокие значения коэффициента извлечения нефти.

Для борьбы с подобными проблемами хорошо зарекомендовали себя замедленные кислотные обработки композициями содержащими в своём составе ПАВы и гидрофобизаторы, горячие обработки растворителем или легкой нефтью. Для комплексного воздействия на ПЗП добывающей скважины проводится предварительная горячая обработка растворителем (нефтью) при которой удаляются АСПО и пленка нефти, затем проводится обработка композиционным составом на основе соляной кислоты. Применение продукта окисления легких углеводородов (оксидат) для обработки ПЗП дает аналогичный комплексный эффект (Шагеев и др., 2008). Проблемой при получении оксидата в пластовых условиях является невозможность объективной оценки доли ШФЛУ преобразованной в оксидат, в связи с неизбежностью гравитационного разделения компонентов имеющих разную плотность. Приготовление оксидата на поверхности, с последующей его закачкой в пласт, сопряжено с рядом технических проблем.

Коллектив авторов поставил перед собой задачу разработать технологию для внутрискважинного получения оксидата широких фракций легких углеводородов (ШФЛУ). Суть ее заключается в том, чтобы инициировать синтез оксидата в специальном устройстве, спускаемом на забой скважины и устанавливаемом в необходимом интервале обработки. Технология предназначается для интенсификации процесса комплексного воздействия на продуктивные пласты карбонатных коллекторов, особенно для насыщенных высоковязкой парафинистой нефтью. Механизм воздействия оксидата на призабойную зону пласта (ПЗП) представляется совокупностью нескольких процессов.

1. Так как реакция жидкофазного окисления (ЖФО) легких углеводородов является экзотермической, в результате чего в пласте образуется значительное количество тепла (22000 кДж на 1 кг окисленного кислородом воздуха углеводорода), то образующаяся при реакции ЖФО группа растворителей и выделившееся тепло растворяют АСПО при их наличии в ПЗП и разрушают граничный слой нефти на контакте с породообразующими минералами.

2. Вследствие деблокирования порового пространства пород от высокомолекулярных углеводородных соединений улучшаются условия доступа карбоновых кислот к породе. При этом кислотная группа, вступая в химическое воздействие с карбонатным коллектором, увеличивает его проницаемость и пористость. Образующиеся соли карбоновых кислот являются водорастворимыми.

3. Меньшая скорость реагирования карбоновых кислот с карбонатными породами в сравнении с соляной кислотой позволяет проводить более глубокие обработки призабойной зоны скважины.

4. Образование и нейтрализация кислот происходят

непосредственно в пласте, без контакта с оборудованием скважины.

5. Наличие в продуктах окисления уксусной кислоты способствует удалению из призабойной зоны окисных соединений железа, так как в результате их химического взаимодействия образуются водорастворимые соли.

6. Полученные продукты жидкофазного окисления легких углеводородов являются водорастворимыми, а также снижают поверхностное натяжение нефти на границе с твердой фазой, то есть обладают поверхностно-активными свойствами.

Разработанный в ОАО «НИИнефтепромхим» комплекс технических устройств для получения оксидата ШФЛУ (Шагеев и др., 2008) на забое скважины позволяет отдельно подвести на забой скважины компоненты для получения продукта, конструкция реактора исключает образование взрывоопасной смеси ШФЛУ с окислителем, а в ПЗП ввести готовый продукт насыщенный карбоновыми кислотами. Кроме того, благодаря интенсивному электро нагреву на начальном этапе работы реактора выход продукта близок к максимально возможному. Весь процесс химических преобразований происходит в реакторе, непосредственно на забое скважины.

Однако задача получения оксидата на забое скважины осложняется химической инертностью алканов – основных компонентов ШФЛУ. Прямое окисление алканов кислородом воздуха протекает с низкой конверсией и селективностью.

Использование катализаторов принципиально меняет ситуацию позволяет значительно увеличить выход продуктов при проведении реакции. Но даже использование имеющихся катализаторов не позволяет избавиться от всех сопряженных с данным процессом проблем, прежде всего низкой селективностью и скромными выходами продукта. Таким образом, усовершенствование катализаторов окисления, повышение их активности и селективности является актуальной задачей промышленного масштаба.

Мощное развитие химии комплексных соединений, наблюдающееся в наше время, позволяет предположить, что замена известных солевых катализаторов комплексными соединениями соответствующих металлов увеличит селективность и конверсию процесса окисления углеводородов. Некоторые наши попытки в этом направлении уже увенчались успехом.

Очень важное обстоятельство, которое нам пришлось учитывать при разработке и реализации технологических процессов окисления, – взрывоопасность окислительных агентов и их смесей с органическими веществами. При жидкофазных реакциях окисления взрывоопасность тем больше, чем выше давление паров органического вещества, образующего взрывоопасные смеси с воздухом, кислородом или другим окислителем. Опасность присутствия пероксида водорода и перуксусной кислоты особенно велика по той причине, что реакции их распада с выделением соответственно воды и уксусной кислоты являются сильно экзотермическими. Разложение указанных пероксидных соединений катализируется некоторыми металлами переменной валентности (Fe, Cu, Mn, Co, Cr) и их солями. Поэтому концентрированные пероксид водорода и особенно пероксикислоты способны взрываться даже в



отсутствие органических веществ. Применение их в растворах и при контролируемом температурном режиме позволяет избежать этих затруднений.

Основной проблемой жидкофазного окисления углеводородов является вопрос о направленном окислении в те или иные кислородсодержащие продукты однородного функционального состава. Вследствие цепного механизма окисления решение этой задачи очень затруднено, так как образуется, как правило, смесь разнообразных продуктов окисления. К тому же, величина энергии связи С-Н достаточно велика (энергия C-H_3 -связи в гексане составляет 407,5 кДж/моль), поэтому окисление углеводородов обычно протекает с длительным периодом индукции. Применение катализаторов позволяет уменьшить индукционный период, ускорить и направить реакцию в сторону образования целевых продуктов окисления. В настоящее время в связи с развитием координационной химии в качестве гомогенного катализатора окисления углеводородов могут использоваться уже не соли Co , Mn , Fe , а их комплексные соединения. Они лишены недостатков солевых катализаторов. Благодаря своим геометрическим и электронным характеристикам они являются структурными аналогами активных металлфрагментов природных ферментов. Уникальная структура комплексов позволяет вести процесс окисления при более низких температурах, что приводит к увеличению селективности по целевым продуктам окисления (Маргулис и др., 2010).

Разработанный катализатор тестировался на специально изготовленном лабораторном стенде по моделированию проточного процесса окисления углеводородов кислородом воздуха (Рис. 1). На стенде проводилась оптимизация условий окисления гексана, входящего в состав легких углеводородов, до кислот на разных каталитических композициях и с различными технологическими параметрами (расход, давление, температура). Проведены испытания двух катализаторов, первый из которых представляет собой известный (ацетилацетонат кобальта), а второй является новой специально разработкой для забойного термонагревателя, предоставленный для испытания МГУ им. М.В. Ломоносова.

Для оптимизации расходов исходных продуктов и повышением температуры до +150°C и давления до 10,0 МПа

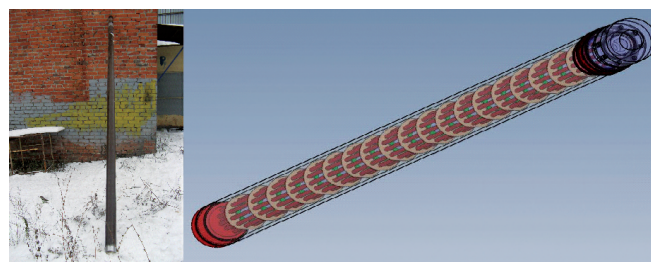


Рис. 2.

Рис. 3. Внешний вид СНПХ-ГРОЛУ. Конструкция СНПХ-ГРОЛУ в сборе.

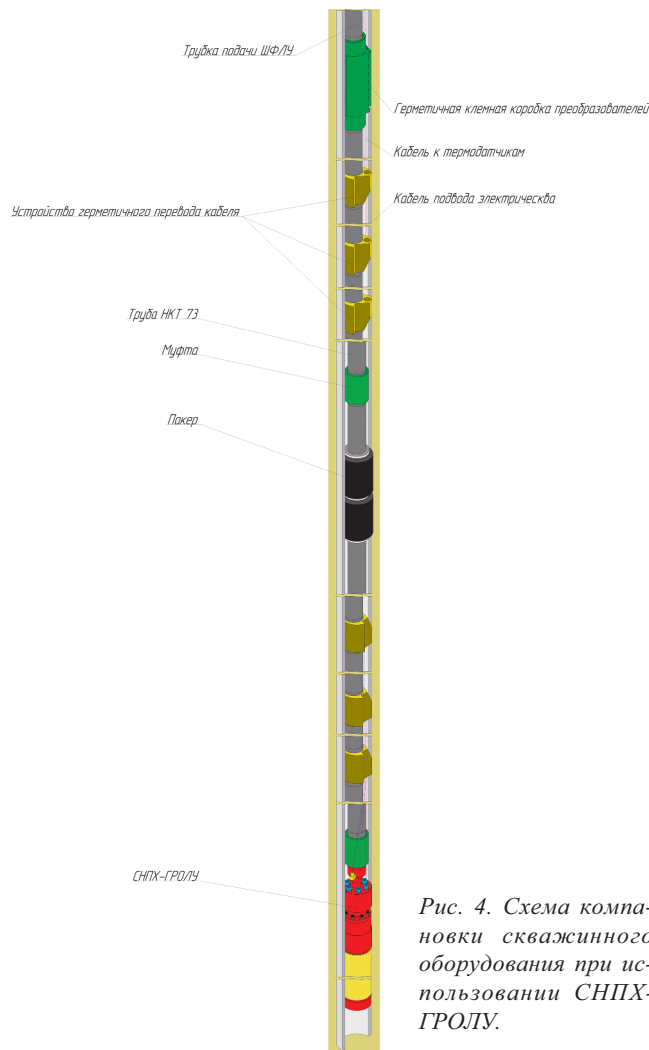


Рис. 4. Схема компоновки скважинного оборудования при использовании СНПХ-ГРОЛУ.

стенд был доработан. Результаты испытаний позволяют выбрать лучший катализатор получения кислот и оптимальные условия процесса.

Отработка параметров процесса окисления легких углеводородов на стенде происходит следующим образом:

- устанавливается необходимая температура реактора;
- устанавливается расчётное давление;
- устанавливается необходимый расход воздуха (контроль расхода воздуха производится расходомером);
- дозировочным насосом в реактор подается необходимый объем ШФЛУ.

В реакторе при заданной температуре и давлении происходит окисление ШФЛУ с получением реакционной смеси. Реакционная смесь через охладитель поступает в ёмкость готового продукта – сепаратор, где разделяется на газовую и жидкую фазы, газовая фаза поступает в анализатор газа, жидкую фазу необходимо периодически сли-

вать в мерную ёмкость. Слив жидкой фазы производится по показаниям датчика уровня расположенного в ёмкости готового продукта. Жидкую фазу из мерной ёмкости и газовую фазу из шланга на охладитель отправляют на компонентный анализ.

При проведении эксперимента контролируются и регистрируются следующие параметры:

- давление на входе в реактор
- температура реактора
- расход воздуха
- уровень жидкости в ёмкости готового продукта
- компонентный состав газа и жидкой фазы.

Проведенные эксперименты показали, что разработанный катализатор позволяет окислять ШФЛУ на фракции при малом давлении (до 4,0 МПа) и температуре не превышающей 150°C, правильно выбранное процентное соотношение смеси воздуха с ШФЛУ и катализатором приводит к выходу на автокаталитический процесс, при этом степень конверсии углеводородов составляет 70%, а содержание уксусной кислоты в целевом продукте превышает 60%. Полученный лабораторный образец оксидата (на основе ШФЛУ) был испытан на линейных моделях карбонатного пласта для определения эффективности его применения. Исследования проводили путем многократной прокачки реагента через водонефтенасыщенную модель. Проведенные эксперименты подтвердили возможность увеличения нефтеотдачи за счет вытеснения продуктом жидкофазного окисления легких фракций бензина (оксидата). При этом происходит как собственно растворение и вытеснение высоковязкой нефти (ВВН), так и увеличение ее проницаемости за счет взаимодействия карбоновых кислот оксидата с карбонатным коллектором. Суммарный прирост коэффициента вытеснения (КИН) превысил 20%.

На основании результатов стендовых испытаний по отработке режимов технологического процесса окисления ШФЛУ проведенных в лаборатории были даны рекомендации на разработку и изготовление промышленного образца внутрискважинного реактора. Пришлось отказаться от применения ТТН (заложенного в техническом задании) в качестве нагревателя исходных продуктов т.к. процесс разогрева инертен при регулировании, может привести к несанкционированному взрывному продуктам смешения, при остановки реактора (выхода из автокаталитического процесса) повторный запуск реактора с ТТН невозможен без подъема устройства на поверхность. Наиболее простым и доступным способом создания повышенной температуры в призабойной зоне пласта является электропрогрев, который может осуществляться как циклически, так и стационарно.

В ОАО «НИИнефтепромхим» разработан и изготовлен опытно промышленный образец СНПХ-ГРОЛУ (Рис. 2,3) который исключит выше перечисленные недостатки т.к. в основу разогрева реактора заложена конструкция с электронагревом, все процессы возможно автоматизировать.

Для применения реактора СНПХ-ГРОЛУ с целью интенсификации добычи нефти необходимо произвести спуск компоновки скважинного оборудования (Рис. 4). На поверхности в зоне удаленной от устья на безопасное расстояние устанавливается шкаф контроля и управления. Отслеживая давление и температуру система управления контролирует и при необходимости корректирует подачу

ШФЛУ и воздуха, сигнализирует о приближении критических значений. Для создания давления при закачке компонентов используется стандартное нефтепромысловое оборудование – компрессор и насос для подачи ШФЛУ.

В настоящее время ведутся работы по согласованию проведения промышленных испытаний на территории малых предприятий Республики Татарстан.

Литература

Маргулис Б.Я., Шагеев А.Ф., Альфонсов В.А., Шагеев М.А., Иванова И.И., Романов Г.В., Лукьянов О.В., Семенов А.В. Новые технологии разработки залежей нефти в карбонатных коллекторах, высоковязких нефтей и природных битумов. *Георесурсы*. 2010. Т. 39. № 3. 21-24.

Шагеев А.Ф., Маргулис Б.Я., Шагеев М.А., Лукьянов О.В. Внутрискважинная переработка шфлу как экологически безопасная технология. *Международная научно-практическая конференция «Передовые технологии и перспективы развития» ОАО «Казаньоргсинтез»*. Казань, 2008.

Шагеев М.А., Шагеев А.Ф., Маргулис Б.Я., Лукьянов О.В., Пагуба А.И., Назымов С.И. Анализ методов теплового воздействия на призабойную зону скважин на месторождениях жыланкабак и жолдыбай. *Экспозиция нефть газ 6/Н (78) ноябрь 2008*. 12-13.

A.F. Shageev, O.V. Lukyanov, M.A. Shageev, R.S. Yarullin, I.I. Ivanova, B.Ya. Margulis, A.V. Semenov. **The new technology of integrated thermochemical treatment on carbonate reservoir containing viscous oil.**

The research results for new technology catalyst development for the enhanced oil recovery are represented in this article. New technology of treatment on high-viscosity oil and natural bitumen deposits by light hydrocarbons liquid-phase oxidation products is developed. Bottomhole facility design for its actualization is suggested.

Key words: oil recovery, carbonate, clay, reservoir, light hydrocarbons, oxidizer, carboxylic acids, natural bitumen.

Альберт Фаритович Шагеев

Начальник отдела по разработке технических средств химизации

Олег Владимирович Лукьянов

Заведующий лабораторией в комплексном отделе физико-химии, механики пласта и совершенствования МУН

Максим Альбертович Шагеев

Младший научный сотрудник отдела по разработке технических средств химизации

Ирина Игоревна Иванова

Д.хим.н., профессор

Анатолий Владимирович Семенов

Инженер 2 категории комплексного отдела физико-химии, механики пласта и совершенствования МУН

ОАО "НИИнефтепромхим". 420061, г. Казань, ул. Н.Ершова, 29. Тел.: (843) 272-52-14, факс: (843) 272-60-81.

Рафинат Саматович Яруллин

Генеральный директор ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг», д.хим.н.

420061, г. Казань, ул. Н. Ершова, 29.

Тел.: (843) 272-41-74, 272-53-07