

Резюме проекта, выполняемого

в рамках ФЦП

«Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»

по этапу № 2

Номер Соглашения Электронного бюджета: 075-02-2018-1126, Внутренний номер соглашения 14.583.21.0064

Тема: «Проведение исследований в области повышения эффективности добычи нефти за счет циклической закачки пара с дымовыми газами, термогазохимического воздействия и переработки попутных нефтяных газов»

Приоритетное направление: Рациональное природопользование (РП)

Критическая технология: Технологии поиска, разведки, разработки месторождений полезных ископаемых и их добычи

Период выполнения: 23.10.2017 - 30.06.2020

Плановое финансирование проекта: 111.114717 млн. руб.

Бюджетные средства 48.00 млн. руб.,

Внебюджетные средства 63.114717 млн. руб.

Получатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"

Иностраный партнер-участник совместного проекта: Промышленный университет Сантандера

Ключевые слова: Малодебитные скважины, газогенератор, термогазохимическое воздействие, закачка пара, мембранный катализ, попутные нефтяные газы, переработка, допированные азотом углеродные нанотрубки.

1. Цель проекта

Целью работы на 2-м этапе выполнения проекта являлись экспериментальные исследования предлагаемых технологических решений, изготовление образцов продуктов научно-технических разработок, разработка программ и методик исследовательских испытаний, создание конструкторской документации и документации на созданный программный модуль. Целью работы иностранного партнера (университета Сантандер) было исследование технологических приемов закачки водяного пара с добавлением дымовых газов либо азота.

2. Основные результаты проекта

Основными результатами, полученными после выполнения второго этапа проекта являются:

- Описание изготовления мембран для газогенератора по разработанной документации.
- Описание изготовления образцов разработанного твердого топлива для организации циклического воздействия.
- Описание получения допированных азотом углеродных нанотрубок с использованием каталитического пиролиза попутных нефтяных газов.
- Описание получения мембранного катализатора на основе карбидов вольфрама и молибдена для процесса углекислотной конверсии попутных нефтяных газов.
- Механизм углекислотной конверсии попутных нефтяных газов, построенный по результатам экспериментальных исследований.
- Значения кинетических параметров элементарных стадий процесса углекислотной конверсии попутных нефтяных газов.
- Результаты экспериментальных исследований твердого топлива для организации циклического воздействия.
- Результаты испытаний мембран.
- Состав и свойства мембранных катализаторов на основе карбидов вольфрама и молибдена по результатам экспериментальных исследований.
- Лабораторная методика получения мембранных катализаторов на основе карбидов вольфрама и молибдена для процесса углекислотной конверсии попутных нефтяных газов.
- Программа и методика экспериментальных исследований твердотопливных композиций с организацией циклического воздействия.
- Программа и методика испытаний мембран.
- Программа и методика экспериментальных исследований мембранных катализаторов на основе карбидов вольфрама и

молибдена для углекислотной конверсии попутных нефтяных газов.

- Эскизная конструкторская документация на изготовление лабораторного газогенератора.

- Программный модуль для поиска кинетических параметров углекислотной конверсии попутных нефтяных газов и описание его применения.

Аннотационный отчет Иностранного партнера, включающий:

– определение состава дымовых газов после парогенераторов;

– результаты определения удельного количества попутного нефтяного газа и образующихся дымовых газов на единицу водяного пара;

– результаты исследований процессов улавливания и хранения дымовых газов;

– анализ процессов улавливания азота из воздуха;

– анализ процесса закачки дымовых газов либо азота в лабораторном масштабе по литературным данным.

1. Основные характеристики полученных результатов, созданной научно-технической продукции

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики полученных результатов:

Основные свойства нержавеющей и латуной ленты, из которых изготавливались мембраны согласно ГОСТ 4986-79 и ГОСТ 2208-2007.

Состав твердотопливных композиций с циклическим действием.

Характеристика сырья: фторкаучук СКФ-32, синтетический бутадиен-нитрильный каучук СКН-40, политетрафторэтилен (Ф-4), пластификаторы – диоктилсебацат и дибутилфталат, окислитель - перхлорат аммония, технологические добавки - стеарат кальция, металлическое горючее – алюминий.

Твёрдые топлива для термогазохимического воздействия на призабойную зону нефтяного пласта обладают следующими основными характеристиками:

1) Термодинамические характеристики:

а) температура горения в диапазоне +2100 - +3800 К,

б) сила пороха в диапазоне 700 – 1200 кДж/кг,

в) удельный объём газов в диапазоне 850 – 1200 л/кг,

г) содержание в продуктах горения галогеноводородов больше и равно 8 моль/кг.

2) Параметры горения композиций:

Скорость горения при давлении 10 МПа в диапазоне 3-50 мм/с, а при давлении 40 МПа в диапазоне 15-120 мм/с.

3) Механические свойства композиций:

а) разрывная прочность σ_p в диапазоне 2-16 МПа;

б) относительная разрывная деформация ϵ_p в диапазоне 14-160%.

4) Реологические свойства композиций:

а) прочность на срез $\sigma_{ср}$ в диапазоне 1-7 МПа;

б) удельное внешнее трение τ_m в диапазоне 0,1-0,9 МПа.

В процессе изготовления твердотопливных композиций все 100% исходных компонентов входят в состав конечного продукта, поэтому стоки, выброс газов и отходы отсутствуют.

Синтез углеродных нанотрубок, допированных азотом, осуществлялся с использованием катализатора состава (Al_{0,4}Fe_{0,48}Co_{0,12})₂O₃ + 3% MoO₃.

Условия получения мембранного катализатора на основе карбидов вольфрама и молибдена для процесса углекислотной конверсии попутных нефтяных газов.

- Подложка – модифицированная γ -Al₂O₃ мембрана (температура прокаливания - 900°C).

- Значение pH дисперсионной среды дисперсий молибден-вольфрамовых синей – 1,8.

- Время нанесения молибден-вольфрамовых синей – 10 с и менее.

- Полученные образцы подвергались дальнейшей термообработке.

Программа для поиска кинетических параметров углекислотной конверсии попутных нефтяных газов.

Включает модуль «Dynamics» и модуль «DryReformingOilGases», которые применяются поочередно. Поскольку кинетические схемы каталитической углекислотной конверсии пропана и метана на карбидах молибдена не были найдены в научной литературе, Первоначально, в модуле «Dynamics» подбирается кинетическая схема реакции и затем определяются ее параметры. Окончательное уточнение значений кинетических параметров осуществляется в модуле «DryReformingOilGases».

2. Оценка элементов новизны научных решений, применявшихся методик и решений

Научно-технические результаты, полученные в результате выполнения второго этапа научно-исследовательской работы, соответствуют достижениям мирового уровня:

- Предложен механизм углекислотной конверсии попутных нефтяных газов и разработан программный модуль для поиска кинетических параметров механизма углекислотной конверсии попутных нефтяных газов.

- Определен состав и компоновка твердого топлива с циклическим воздействием на призабойную зону пласта.

- Установлен состав и методика приготовления мембранных катализаторов на основе карбидов вольфрама и молибдена для углекислотной конверсии попутных нефтяных газов.

- Получение допированных азотом углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом попутных нефтяных газов.

3. Подтверждение соответствия полученных результатов требованиям к выполняемому проекту

Все поставленные для второго этапа выполнения проекта цели и задачи достигнуты в полном объеме, все технические показатели соответствуют заданным в техническом задании.

4. Сопоставление с результатами аналогичных работ, определяющими мировой уровень

На втором этапе проводились экспериментальные, теоретические и конструкторские работы. Это исследования по развитию технологии комплексного использования попутных нефтяных газов, включая их каталитическое превращение в синтез-газ и

моторные топлива, каталитическое разложение пропана с получением нанотрубок, допированных азотом, разработку новых каталитических систем и создание новых конструкций мембранных каталитических реакторов. Исследования по каталитической конверсии попутных нефтяных газов были сконцентрированы на изучении их углекислотной конверсии. В качестве катализаторов нами предлагается использовать карбиды молибдена и вольфрама. Это доступные каталитические системы, которые обеспечивают наиболее целесообразное соотношение водорода и оксида углерода в продуктах каталитической реакции (1 : 1).

Каталитический пиролиз углеводородов в присутствии аммиака позволяет встраивать в структуру образующихся нанотрубок атомы азота, что позволяет получить нанотрубки с лучшими характеристиками, востребованные в производстве ряда строительных, конструкционных и технологических материалов.

Значительные усилия были приложены в направлении совершенствования состава и геометрии зарядов твердоотливной композиции, реализующей многоимпульсное воздействие. Отдельный цикл исследований был выполнен по исследованию роли дисперсности перхлората аммония и катализаторов на скорость горения твердоотливного заряда, так как это открывает путь к организации циклического горения. Наряду с вышеуказанными факторами исследовалась компоновка спускаемых зарядов. Здесь важными факторами являются толщина свода горения и размещение быстро сгорающих и медленно горящих топлив. Создана методика изготовления образцов твердого топлива, а также разработана Программа и методики исследовательских испытаний образцов твердого топлива. Проведены исследовательские испытания образцов твердого топлива с циклической организацией горения.

В рамках разработки новых конструктивных решений для газогенерирующей аппаратуры, применяемой в термогазохимическом методе обработки скважин на втором этапе выполнения проекта исследовалась мембранная конструкция блока воспламенения, реализующая метод адиабатического сжатия газа. Выполнено изготовление мембран по ранее разработанным чертежам, проведено их испытание по созданной Программе и методикам исследовательских испытаний мембран.

Разработан программный комплекс для оценки констант механизма каталитических превращений углекислотной конверсии попутных нефтяных газов.

Поскольку полученные на 2 этапе результаты не являются завершением проекта сравнить их с лучшими мировыми аналогами достаточно трудно. Тем не менее, полученные результаты можно сравнить с лучшими мировыми аналогами с точки зрения их научной новизны и потенциальных возможностей.

Так, создаваемые новые виды научно-технической продукции (моторные масла, углеродные нанотрубки (допированных азотом), новые методики и принципы работы, позволяющие достичь существенных результатов в нефтедобыче и переработке попутного нефтяного газа, а также разрабатываемые соответствующие технологии с учетом результатов выполненного подробного аналитического обзора по каждому из разделов проекта дают основание говорить об соответствии либо превосходстве получаемых в проекте результатов по сравнению с лучшими мировыми аналогами.

Впервые предложено осуществлять комплексное воздействие на нефтяные скважины, включающее термогазохимическую обработку призабойной зоны пласта и циклическую закачку перегретого водяного пара с добавлением дымовых газов либо азота. Такое воздействие особенно эффективно в случае месторождений высоковязкой нефти, так как термогазохимическое воздействие позволяет улучшить связь нефтяной залежи со стволом скважины (образование сети трещин, увеличение диаметра пор), а циклическая закачка пара – увеличить поток нефти (снижение вязкости и рост фазовой подвижности). В настоящее время в большинстве нефтедобывающих стран столкнулись с необходимостью разработки технологий добычи высоковязких нефтей. Существующая технология парогравитационного стекания является высокозатратной и, часто, нерентабельной. Поэтому разрабатываемые в проекте технологические решения (модификация парогравитационного стекания предварительной термогазохимической обработкой скважин и циклической закачкой дымовых газов) позволят создать технологии добычи высоковязких нефтей, соответствующие либо превосходящие мировой уровень.

До настоящего времени при применении термогазохимического метода используют одноимпульсное воздействие. В проекте предложен новый состав твердоотливной композиции для циклического воздействия на призабойную зону скважины. Циклический характер воздействия регулируется либо добавлением катализаторов горения топлива, либо изменением геометрии заряда. Это позволяет существенно продвинуть эффективность термогазохимического воздействия на призабойную зону пласта и, тем самым, увеличить производительность нефтяных скважин.

В проекте достигнут значительный прогресс в исследовании механизмов каталитического преобразования компонентов попутных нефтяных газов (метан, этан, пропан) в синтез-газ на карбидах молибдена и вольфрама (по данным литературных источников таких исследований не проводилось). Впервые оценка кинетических констант отдельных стадий механизма выполнена на основе согласованности экспериментальных и рассчитанных по модели значений конверсии с учетом термодинамической непротиворечивости параметров и согласованности значений изменения энтропии, вычисленного по балансовым соотношениям для реактора, и вычисленного с использованием значений химического сродства.

Авторами проекта предложена новая конструкция мембранного реактора для получения синтез-газа, в котором соотношение CO и H₂ приближается к 1:1, что превосходит имеющиеся мировые аналоги, учитывая меньшую стоимость предлагаемых катализаторов.

Впервые предложено использовать разрывные мембраны в конструкциях спускаемых в скважину газогенераторов, что позволяет их применение для наклонных и горизонтальных скважин без использования геофизического кабеля.

Предложена новая лабораторная методика приготовления твердоотливных составов с циклическим действием и изготовлены экспериментальные образцы таких топлив, которая является основой для дальнейшей разработки промышленной технологии.

Предложена новая лабораторная методика получения нанотрубок, допированных азотом. Данная методика позволит на следующих этапах создавать образцы допированных азотом нанотрубок и разрабатывать технологическое оборудование.

Сравнивая полученные на 2 этапе проекта результаты с лучшими мировыми образцами (по литературным источникам) можно заключить, что полученные на этапе основные результаты по новизне и потенциалу применения соответствуют либо превосходят аналогичные работы.

3. Охраноспособные результаты интеллектуальной деятельности (РИД), полученные в рамках прикладного научного исследования и экспериментальной разработки

Да данном этапе работ охраноспособные документы не разрабатывались.

4. Назначение и область применения результатов проекта

Полученные в проекте результаты найдут применение в нефтедобывающей и газоперерабатывающей отраслях хозяйства. Результаты позволяют создать продукты, востребованные в химической промышленности (синтез-газ, водород), в энергетике (моторные топлива) и в других технических приложениях (углеродные нанотрубки, допированные азотом).

Практическое внедрение результатов проекта возможно в нефтедобывающих компаниях, в компаниях химического профиля и в компаниях, занимающихся разработкой новых материалов.

Полученные в проекте результаты могут оказать влияние на развитие научно-технологических направлений в области добычи и переработки углеводородного сырья. В рамках международного сотрудничества полученные результаты служат развитию материально-технической и информационной инфраструктуры.

5. Эффекты от внедрения результатов проекта

Результаты проекта имеют научно-технические и социально-экономические эффекты:

- развиваются технологии добычи нефти и переработки попутного нефтяного газа;
- повышается производительность труда и снижается энергоёмкость производства.

6. Формы и объёмы коммерциализации результатов проекта

Будут разработаны новые технологические и аппаратурные решения, имеющие высокий потенциал внедрения в области добычи и переработки углеводородного сырья в Российской Федерации и Колумбии.

7. Наличие соисполнителей

Соисполнителей в проекте нет.

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"

Ректор

(должность)

(подпись)

Мажуга А.Г.

(фамилия, имя, отчество)

Руководитель работ по проекту

Заведующий кафедры кибернетики химико-технологических процессов

(должность)

(подпись)

Глебов М.Б.

(фамилия, имя, отчество)

М.П.