

Информация о проекте, выполняемом в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности

Задание № 13.1926.2014/К от 17.07.2014г.

Тема: Разработка научно-технических основ технологии добычи метана из газогидратных пластов каталитическим замещением на углекислый газ.

Приоритетное направление: Рациональное природопользование.

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

Период выполнения: 17.07.2014г. – 31.12.2016г.

Исполнитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (кафедра физической и коллоидной химии)

Ключевые слова: гидрат метана, пористая среда, углекислый газ, термодинамический ингибитор, водонасыщенность, проницаемость, термобарические условия стабильности гидратов.

Научный руководитель: к.т.н., с.н.с. Гуцин Павел Александрович.

1. Цель проекта:

Разработка научно-технических основ эффективной технологии добычи гидратного метана путем увеличения скорости и степени замещения метана на углекислый газ в природных газовых гидратах с использованием в качестве катализаторов процесса замещения термодинамических ингибиторов гидратообразования.

2. В 2014-2015 годах по проекту были проведены следующие работы:

- Аналитический обзор информационных источников;
- Патентные исследования по ГОСТ 15.011-96 в области методов и технологий добычи гидратного метана;
- Исследование влияния водонасыщенности и проницаемости пористых сред на процессы синтеза гидрата метана;
- Исследование влияния состава гидратообразующего газа на формирование гидратов в системе, содержащей метан, углекислый газ и водный раствор термодинамического ингибитора.
- Исследование влияния концентрации термодинамического ингибитора на образование гидратов в системе содержащей метан, углекислый газ и водный раствор термодинамического ингибитора.
- Экспериментальное определение эффективных реагентов-ускорителей (термодинамических ингибиторов гидратообразования) процессов замещения гидратного метана на углекислый газ в пористых средах.
- Изучение одновременной и последовательной закачки реагентов-ускорителей и углекислого газа при замещении гидратного метана в пористой среде.

3. Основные результаты по проекту:

1) Анализ мирового опыта в исследуемой области показал, что существует пять методов добычи гидратного метана: традиционные (депресссионный, тепловой, ингибиторный, депрессионно-тепловой), а также метод, основанный на реакции замещения гидратного метана на углекислый газ. К основным недостаткам традиционных методов относятся необходимость подвода значительных количеств тепловой энергии в пласт, большое количество попутно добываемой воды. Альтернативный метод основан на протекании реакции замещения гидратного CH_4 на CO_2 . Углекислый газ может использоваться в качестве замещающего агента в газообразном, жидком состоянии или в виде эмульсии. К настоящему моменту отсутствуют примеры практического применения метода замещения для добычи метана из гидратных залежей. Текущее состояние исследований находится на уровне лабораторных экспериментов, направленных на выявление фундаментальных принципов реакции замещения. Проведенные в РГУ нефти и газа предварительные исследования показали, что сам по себе метод замещения вряд ли станет основным при добыче газа из газовых гидратов из-за низкой скорости процесса замещения (10^{-3} – 10^{-4} моль

CH₄/л). Перспективным является подход, основанный на одновременном использовании замещающего агента (CO₂) и термодинамических ингибиторов. Совмещение заместительного и ингибиторного методов позволяет решить основные проблемы добычи гидратного метана. Во-первых, достигается тепловой баланс в пласте. За счет тепла реакции образования гидрата углекислого газа можно компенсировать потери тепла на разложение гидрата метана, т.е. не требуется подвод тепла с поверхности и не будет происходить охлаждение пласта. Во-вторых, применение термодинамических ингибиторов – катализаторов процесса диссоциации гидратов метана позволит ускорить процесс замещения гидрата метана на гидрат углекислого газа. В-третьих, увеличится степень извлечения газа за счет роста глубины превращения гидрата метана в гидрат углекислого газа. В-четвертых, обеспечит низкую обводненность добываемого газа. В-пятых, устранил опасность замерзания воды в гидратном пласте. Можно ожидать, что разрабатываемый метод будет подходить для месторождений с различной гидратонасыщенностью пористой среды, вплоть до 80-90 %, а также для добычи газа из месторождений, где гидрат является породообразующим компонентом.

2) Исследовано влияние водонасыщенности (30 – 77 %) и проницаемости пористых сред по газу (0,34 – 1,36 мкм²) на процессы синтеза гидрата метана. Установлено, что период индукции при синтезе гидрата метана в пористой среде не предсказуем, носит стохастический характер. Причина этого заключается во флуктуационной природе процесса зародышеобразования. Показано, что основным параметром, влияющим на период индукции синтеза гидрата метана в пористой среде является степень превышения давления над равновесным при выбранной температуре (степень переохлаждения системы). При небольшой степени переохлаждения (< 2 °С) и при низкой водонасыщенности пористой среды образования гидрата (< 50 %) может не происходить длительное время (более 20 часов) или гидрат образуется в следовых количествах. Не обнаружено заметного влияния проницаемости и водонасыщенности пористой среды, на период индукции при синтезе гидрата метана. Проницаемость моделей гидратного пласта определяется исходной водонасыщенностью и проницаемостью. По мере роста исходной проницаемости и снижения начальной водонасыщенности проницаемость пористых сред с гидратами увеличивается. При водонасыщенности 55 % и выше в пористых средах образуются плотные гидратные пробки, при этом проницаемость по газу снижается до сверхнизкой (<0,0087 мкм²). При водонасыщенности около 50 % в результате гидратообразования образуются пористые среды с низкой проницаемостью (0,008 – 0,015 мкм²). При водонасыщенности равной 30 – 35 % пористые среды с гидратом имеют высокую проницаемость (>0,2 мкм²).

3) Исследовано влияние состава гидратообразующего газа на формирование гидратов в системах, содержащих метан, углекислый газ. Равновесные условия гидратообразования бинарных смесей CH₄ + CO₂ определены при содержании метана от 0 до 50 % мол. в диапазоне давлений 14 – 56 бар, диапазоне температур от -4 °С до +11,0 °С для дистиллированной воды и 10 % раствора метанола (% масс.). Измерение равновесных условий гидратообразования проводили изохорным методом, включающим нагрев гидратсодержащей системы с постоянной скоростью 0,2 °С/ч. Установлено, что с увеличением содержания метана в газовых смесях равновесные кривые смещаются влево (в область более высоких давлений). Методом МНК определены коэффициенты уравнений регрессии вида $\ln P = A + BT$, отражающих зависимость давления от температуры на линии трехфазного равновесия «газ-жидкость-гидрат» для исследованных систем.

4) Разработана методика синтеза гидрата метана в пористых средах, позволяющая получать модели гидратного пласта с использованием стандартного оборудования для проведения потоковых (фильтрационных) экспериментов. Предложенная методика является универсальной, возможно получать гидраты различных газов (в том числе и кислых) в пористых средах различной проницаемости, водонасыщенности и типе смачиваемости породы.

5) Получены лабораторные образцы гидратов метана в пористых средах с различной водонасыщенностью (30 – 77 %) и проницаемостью по газу (0,34 – 1,36 мкм²). Полученные лабораторные образцы будут использованы для проведения экспериментальных исследований процесса замещения гидратного метана на углекислый газ в пористых средах на последующих этапах работы.

6) Проведено экспериментальное изучение влияния концентрации термодинамического ингибитора (ТИГ, метанол) на образование гидратов в системах содержащих метан, углекислый газ и водный раствор ТИГ. Экспериментальные данные по термобарическим условиям фазового равновесия получены для диапазона концентраций метанола в водной фазе 0 – 20 % масс., диапазона температур от -4 °С до +4 °С, диапазона давлений 13 – 76 бар. На основании полученных данных выявлены закономерности влияния концентрации ТИГ на формирование гидратов в указанных системах. Данные закономерности позволяют оценить P,T-условия фазовой стабильности бинарных гидратов CH₄ и CO₂ в присутствии метанола.

7) Проведено экспериментальное определение эффективных реагентов-ускорителей (ТИГ) процессов замещения гидратного метана на углекислый газ в пористых средах. На основании полученных результатов разработаны рекомендации по применению конкретных ТИГ в качестве реагентов-ускорителей процессов замещения гидратного метана на углекислый газ в пористых средах. Была продемонстрирована возможность применения водных растворов моноэтиленгликоля (МЭГ) и метанола в качестве реагентов для разрушения гидрата метана в пористой среде. Однако из-за более высокой вязкости МЭГ фильтрационные характеристики его водных растворов значительно уступают растворам метанола. Более высокая вязкость водного раствора МЭГ создает значительные фильтрационные сопротивления при движении флюидов в пористых средах, замедляет процессы диссоциации гидрата метана и синтеза гидрата углекислого газа. В связи с этим в качестве реагента-ускорителя для добычи гидратного метана методом замещения на гидрат углекислого газа рекомендуется использовать метанол.

8) Проведено изучение одновременной и последовательной закачки реагентов-ускорителей (водные растворы СН₃ОН) и углекислого газа при замещении гидратного метана в пористой среде. Показано, что для быстрого протекания процессов замещения гидрата метана на гидрат углекислого газа в пористой среде должно происходить движение флюидов. В покое скорости процессов быстро снижаются, по-видимому, из-за образования на поверхности частиц гидрата слоя обогащенного водой (при диссоциации гидрата метана) или спиртом (в случае синтеза гидрата углекислого газа). Сделаны выводы о целесообразности проведения одновременной и/или последовательной закачки реагентов-ускорителей и углекислого газа при реализации технологии добычи гидратного метана. Проведенное исследование показало, что ускорить процесс замещения гидратного метана на углекислый газ можно при использовании как последовательной, так и одновременной закачки в гидратсодержащие пористые среды раствора СН₃ОН и CO₂. Однако последовательная закачка в пористые среды может быть реализована только в варианте чередующегося закачивания оторочек углекислого газа и раствора ТИГ. В противном случае значительной эффективности ожидать не следует из-за значительного охлаждения пласта в процессе диссоциации гидрата метана. Выбор технологии закачки реагентов-ускорителей и углекислого газа при реализации технологии добычи гидратного метана на конкретных реальных объектах рекомендуется проводить на основании результатов математического моделирования процессов с использованием данных о характеристиках гидратной залежи, термодинамики протекающих процессов образования и диссоциации гидратов, результатов физического моделирования, данных по теплофизическим характеристикам породы пласта и газовых гидратов, а также результатов проведения пилотных работ.

4. Назначение и предполагаемое использование результатов проекта:

Полученные в работе экспериментальные результаты будут являться основой при разработке рекомендаций по осуществлению технологии добычи метана из природных газовых гидратов с использованием каталитического метода замещения гидратного метана на углекислый газ. Кроме того, полученные результаты будут использованы для проведения физического моделирования различных типов газогидратных коллекторов. Результаты научно-исследовательской работы могут быть полезны газодобывающим компаниям.

По результатам, полученным на прошлом (первом) этапе работы, в 2015 году было опубликовано и проиндексировано международными базами данных:

две статьи в научных журналах, в том числе 1 статья в журнале индексируемом Web of Science с 2015 г. (статья была выпущена в 2014 г.):

- Semenov, A.P.; Zakirov E.S.; Klimov D.S. Comparative Laboratory Research of Geosynthesis Processes Using Model Samples of Geological Environments // *Tekhnologii nefi i gaza* – 2014.–№ 4(93). с. 33-37 (Идентификационный номер: RSCI:22457472);

статья в журнале, индексируемом в базах данных Web of Science и Scopus:

- Anton P. Semenov, Vladimir I. Medvedev, Pavel A. Gushchin, Vladimir S. Yakushev. Effect of heating rate on the accuracy of measuring equilibrium conditions for methane and argon hydrates // *Chemical Engineering Science*. – 2015. – v. 137. – p. 161-169. DOI: 10.1016/j.ces.2015.06.031

Исполнители работ по Проекту приняли участие в 2014 г. в 2 научных конференциях, по результатам которых опубликовано 2 тезиса докладов:

- Anton P. Semenov, Vladimir S. Yakushev, Vladimir I. Medvedev, Pavel A. Gushchin. Influence of supercooling degree during formation of hydrates from methane propane mixture on their equilibrium dissociation conditions // *Proceedings of 9th International Methane Hydrate R & D Workshop, Hyderabad India (Fiery Ice 2014, 8 –13 November 2014)*, p. 33;

- Петрушкина М.А., Лян Мэн, Зобов П.М., Хлебников В.Н. / Разработка методики синтеза гидрата метана в пористых средах различной проницаемости и водонасыщенности // Тезисы докладов Международной молодежной конференции «Наукоемкие технологии в решении проблем нефтегазового комплекса» (23-29 ноября 2014 г.). с. 132-133. – Уфа. – 2014.

По результатам, полученным на текущем (втором) этапе работы в 2015 году, было опубликовано: три статьи в научных журналах, в том числе 1 статья в журнале РИНЦ:

- В.С. Якушев, А. П. Семенов, В. И. Медведев, П. А. Гуцин. Влияние скорости нагрева на точность определения равновесных условий гидратообразования при лабораторных испытаниях // *ВЕСТНИК ЦКР Роснедра* – 2015. –№ 1. с. 59-63;

2 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

- Medvedev V. I., Gushchin P.A., Yakushev V.S., Semenov A.P. Study of the Effect of the Degree of Overcooling During the Formation of Hydrates of a Methane-Propane Gas Mixture on the Equilibrium Conditions of Their Decomposition // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2015. – Т. 51. – №. 5. – С. 470-479, DOI: 10.1007/s1055301506274;

- Khlebnikov V.N., Liang M., Khamidullina I.V. Mechanism of selective permeability control in heterogeneous oil reservoirs by using precipitators and gelling agents // *Shiyou Huagong Gaodeng Xue xiao Xuebao/Journal of Petrochemical Universities*. Volume 28, Issue 6, 1 December 2015, Pages 71-79, DOI: 10.3969/j.issn.1006396X.2015.06.014.

- монография И.М. Колесников, В.А. Винокуров, Иванов Е.В., Гуцин П.А., С.И. Колесников, М.Ю. Кильянов. Каталитические процессы нефтепереработки и нефтехимии. Монографическое издание. –М.: Изд-во «Нефть и газ», 2015 (Серия «Нефтепереработка и нефтехимия») 458 с.

Исполнители работ по Проекту приняли участие в 2015 г. в 2 научных конференциях, по результатам которых опубликовано 2 тезиса докладов:

- Vladimir I. Medvedev, Pavel A. Gushchin, Vladimir S. Yakushev, Anton P. Semenov / Phase equilibrium for clathrate hydrate formed in methane + water + ethylene carbonate system // *Proceedings of International Conference ICFMFEI-2015, Novosibirsk (1 – 5 October 2015)*, p. 50;

- Vladimir I. Medvedev, Pavel A. Gushchin, Vladimir S. Yakushev, Anton P. Semenov. Clathrate hydrate formation in ternary system of methane, water and ethylene carbonate // *International Conference and Expo on Oil and Gas November 16-18, 2015 Dubai, UAE*.

- подана заявка № 2016105439 от 18.02.2016 на патент «Способ добычи природного газа из гидратов», РФ.