

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **021444**

(13) **B9**

**(12) ИСПРАВЛЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К
ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(15) Информация об исправлении
Версия исправления: 1 (W1 B1)
исправления в формуле

(48) Дата публикации исправления
2015.08.31, Бюллетень №8'2015

(45) Дата публикации и выдачи патента
2015.06.30

(21) Номер заявки
201100319

(22) Дата подачи заявки
2009.09.08

(51) Int. Cl. *E21B 43/00* (2006.01)
E21B 43/24 (2006.01)
E21B 43/243 (2006.01)
E21B 41/00 (2006.01)
C09K 8/00 (2006.01)
C10G 47/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

(31) 0816432.9; 0819008.4

(32) 2008.09.08; 2008.10.16

(33) GB

(43) 2011.10.31

(86) PCT/GB2009/002155

(87) WO 2010/026400 2010.03.11

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ИРИС-ФОРСКНИНГСИНВЕСТ АС
(NO)

(72) Изобретатель:
Сургучев Леонид, Беренблум Роман,
Дмитриевский Анатолий (NO)

(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Борисова Е.Н. (RU)

(56) US-A-4706751
WO-A1-2008033268

(57) Изобретение обеспечивает способ получения водорода в подземном месторождении углеводородов; указанный способ включает стадии введения катализатора на основе металла в углеводородсодержащую зону в указанном месторождении; повышения температуры в указанной зоне до температуры, при которой происходит катализируемая конверсия углеводородов с образованием водорода; и, возможно, но предпочтительно, извлечения водорода из секции извлечения эксплуатационной скважины, расположенной выше указанной зоны.

B9

021444

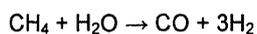
021444

B9

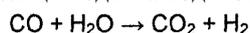
Данное изобретение относится к способу получения водорода в подземном месторождении углеводородов, например в месторождениях нефти, газа или угля.

Углеводороды, например газ и нефть, добытые из подземных месторождений (например, нефтяных скважин), в существенной степени применяют для получения энергии путем сжигания. При таком сжигании образуется диоксид углерода, "парниковый газ", который наносит вред окружающей среде при выпуске его в атмосферу.

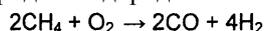
Водород также служит в качестве полезного источника энергии, например для топливных элементов, а при сжигании просто образует воду. В результате были предприняты значительные усилия для получения водорода из углеводородов на поверхности земли. Так, например, пар может реагировать с метаном с образованием монооксида углерода и водорода в эндотермической реакции парового риформинга:



Полученный монооксид углерода может дополнительно реагировать с паром с получением диоксида углерода и водорода в экзотермической реакции сдвига водяного газа:



Альтернативно, кислород может не полностью вступать в реакцию с метаном (или другими углеводородами) с получением монооксида углерода и водорода в экзотермической реакции:



Полученный таким образом водород можно использовать для сжигания или получения аммиака, например, для удобрений.

Как можно видеть, такое преобразование углеводородов, тем не менее, дает диоксид углерода в качестве продукта-отхода, который следует изолировать, чтобы предотвратить вред для окружающей среды. В настоящее время несколько миллионов тонн диоксида углерода изолируют, закачивая его в подземные месторождения нефти.

Авторы изобретения предлагают осуществлять преобразование углеводородов в водород *in situ*, внутри подземного месторождения углеводородов. Таким образом достигают нескольких благоприятных эффектов: во-первых, водород можно откачать из месторождения; во-вторых, полученный диоксид углерода автоматически изолируется и, в-третьих, можно увеличить производительность месторождений, обладающих низкой производительностью по газообразным углеводородам или нефти. Это получение *in situ* можно осуществить, помещая катализатор преобразования внутри месторождения (например, внутри формации (например, скальной или другой пористой среды) или внутри скважины (буровой скважины) в этой формации) и повышая температуру внутри содержащей катализатор зоны месторождения до температуры, при которой происходит преобразование. Термин "формация", как его используют здесь для удобства, означает материал, из которого сформировано месторождение, независимо от того, является ли он однородной средой (например, песчаником) или средой из двух или более компонентов (например, карбонаты/песчаники/пустоты и т.д.), т.е. материал, содержащий углеводород и, возможно, также воду.

Таким образом, с точки зрения одного из аспектов изобретение обеспечивает способ получения водорода в подземном месторождении углеводородов, включающий стадии введения катализатора на основе металла в углеводородсодержащую зону указанного месторождения; повышение температуры в указанной зоне до величины, при которой происходит катализируемая конверсия углеводорода с образованием водорода и, возможно, но предпочтительно, извлечение водорода из секции извлечения эксплуатационной скважины, расположенной над указанной зоной.

Стадия извлечения водорода определена как возможная, поскольку эту стадию можно осуществить значительно позже стадии получения водорода. Таким образом, без стадии извлечения способ по данному изобретению, по существу, состоит в превращении месторождения углеводородов в месторождение водорода, из которого водород можно извлекать по мере необходимости.

Вводимый катализатор на основе металла может представлять собой материал, который уже является каталитически активным (например, переходный металл, предпочтительно пористый или "губчатый" металл (например, никель Ренея®), обычно никель, платину или палладий или их сочетание, в особенности никель), или материал, который преобразуется *in situ*, например, путем термического разложения, до каталитически активного материала. Как известно, многие материалы являются каталитически активными в отношении конверсии углеводородов с получением водорода, и их можно применять в способе по изобретению.

Каталитически активный материал в виде частиц, например частицы металла или сплава, или металлы, нанесенные на частицы носителя, например частицы диоксида кремния, оксида алюминия или диоксида циркония, можно вводить в месторождение, сначала вскрыв область месторождения вокруг нагнетательной скважины, например, путем применения избыточного давления или с использованием взрывчатых веществ, а затем нагнетая дисперсию материала в виде частиц в жидком носителе, например в воде или углеводороде.

Однако наиболее предпочтительно катализатор подают в виде раствора, например в воде или органическом растворителе (например, таком как углеводород, который сам по себе может быть жидким или

газообразным при атмосферном давлении), соединения металла, которое способно разлагаться, например термически, с образованием частиц металла. Примеры таких соединений металлов включают карбонилы, алкилы, нитраты, сульфаты, карбонаты, карбоксилаты (например, формиаты, ацетаты, пропионаты и т.д.) металлов; соли гуминовых кислот и т.п. Можно использовать двойные комплексы, такие как комплексы палладия или платины и никеля или цинка. Известно, что гуматы металлов термически разлагаются при температуре 100-1000°C, в то время как двойные соли с оксалатами и аммонием термически разлагаются при 200-400°C. Особенно предпочтительным является применение соединений металлов, которые термически разлагаются с образованием частиц каталитически активного металла при температурах 150-1000°C, особенно 200-700°C. Если применяют раствор соединения металла, это может быть раствор одного соединения металла или двух или более соединений одного и того же или различных металлов, обычно переходных металлов, особенно никеля. Концентрации соединения металла в растворе могут предпочтительно быть на уровне насыщения или близки к насыщению.

Способные к термическому разложению соединения металлов описаны, например, в Chhabra et al. *Journal of Hazardous Materials*, A99:225-239 (2002); De Jesus et al. *Journal of Molecular Catalysis*, A228:283-291 (2004); Kuras et al. *Catalysis Today*, 138:55-61 (2008); Shaheen et al. *Materials Letters*, 52:272-282 (2001); Zadesenets et al. *Inorganica Chimica Acta*, 361:199-207 (2007); XiaoJuan Zhang et al. *Materials Letters* 62:2343-2346 (2008) и Zhang Le et al. *CHIMIE*, 11:130-136 (2008).

Катализатор предпочтительно применяют на как можно большей горизонтальной поверхности, например используя горизонтальный или близкий к горизонтальному участок нагнетательной скважины. Нагнетание можно проводить, и предпочтительно его проводят, в двух или более местах внутри месторождения так, чтобы создать одну или более реакционных зон. При необходимости, нагнетание можно проводить на двух или более глубинах, чтобы создать две или более расположенные друг над другом реакционные зоны; например, так, чтобы по мере протекания реакции в вертикальном направлении она достигала зон месторождения, в которые предварительно внесен свежий катализатор.

Альтернативно, катализатор можно поместить в скважину, например, путем заполнения перфорированной обсадной трубы в скважине частицами катализатора или путем применения никелевых или покрытых никелем обсадных труб (например, с внутренним покрытием из пористого никеля). Такие катализаторы можно активировать нагреванием в атмосфере водорода и можно поддерживать их в активированном состоянии в атмосфере азота до тех пор, пока температурный фронт не достигнет этих обсадных труб. Обычно температурный датчик можно поместить внутри обсадной колонны скважины в месте "введения" катализатора, чтобы можно было определить, когда локальная температура в месторождении поднимется до уровня, при котором начинается каталитическая конверсия углеводорода с образованием водорода, и действительно установить, достиг ли фронт горения места "введения" катализатора, и когда это произошло.

Способ по изобретению включает повышение температуры содержащей катализатор зоны месторождения до величины, при которой происходит получение водорода, обычно по меньшей мере 250°C, более конкретно, по меньшей мере 300°C, в особенности по меньшей мере 500°C, еще лучше по меньшей мере 600°C, например от 700 до 1100°C. В частности, для битуминозных месторождений может быть особенно предпочтительной температура от 300 до 400°C, например от 320 до 380°C. Катализатор можно поместить (и предпочтительно его помещают) в месторождение до достижения этой температуры; однако размещение катализатора можно осуществлять, как только локальная температура в месторождении поднялась, например, чтобы увеличить локальную концентрацию катализатора в месторождении или обеспечить свежий катализатор. Обычно катализатор применяют в количестве по меньшей мере 1 т в расчете на каталитический металл. Соответственно, катализатор можно применять в концентрации от 5 до 400, в особенности от 10 до 200, в частности от 50 до 100 кг/м³.

Повышения температуры в месторождении можно достичь по меньшей мере двумя способами. Для месторождений, расположенных на мелководье, особенно прибрежных (т.е. расположенных скорее под землей, чем под морской водой), например на глубинах до 1700 м, температуру можно повышать путем нагнетания перегретой воды (пара). Однако на более значительных глубинах или, например, в случае находящихся на некотором расстоянии от берега месторождений потери температуры перегретого пара при перемещении к месту нагнетания в месторождение могут быть слишком велики. В этом случае температуру внутри месторождения можно повышать путем нагнетания кислорода (например, в виде воздуха) и инициирования горения углеводорода внутри месторождения. Горение можно инициировать, например, электрическим поджигом в скважине или может происходить самовоспламенение при введении кислорода в глубокое, находящееся при высокой температуре месторождение легкой нефти. Если кислород вводят таким образом, предпочтительно, хотя и не принципиально, одновременно вводят воду, например, в виде пара.

Введение кислорода и/или воды можно осуществлять в том же самом месте, что и введение катализатора. Однако более предпочтительно введение кислорода/воды проводят в местах, расположенных ниже точки ввода катализатора, например на 10-500 м ниже, и опять-таки, предпочтительно в одном или более положений по горизонтальному или близкому к горизонтальному сечению скважины. Если кислород вводят таким образом, высокотемпературный фронт будет проходить через месторождение перед

фронтом горения, таким образом вызывая получение водорода до подхода фронта горения. Высокотемпературный фронт будет активировать катализатор там, где требуется термическое разложение материала катализатора, и будет проталкивать материал катализатора, пар и полученный водород перед фронтом горения. Водород, который обладает значительно меньшей плотностью, чем оксиды углерода, вода и углеводороды, и имеет существенно меньший размер молекулы, будет отделяться внутри месторождения по направлению снизу вверх и накапливаться в верхней части месторождения. Таким образом, водород можно удалить из месторождения через секции эксплуатационной скважины, предпочтительно скважины, предназначенной для получения водорода, расположенной выше места нагнетания катализатора, например на 20-500 м выше. Нежелательные для окружающей среды "парниковые газы", такие как оксиды углерода и азота, обладая более высокой плотностью, чем водород, будут под действием силы тяжести выделяться внутри месторождения в направлении сверху вниз.

В общем, углеводородные месторождения уже содержат достаточное количество воды для проведения реакции парового риформинга, при наличии катализатора и повышении температуры до соответствующего уровня. Соответственно, если повышение температуры осуществляется путем сжигания углеводородов, нагнетание пара в способе по изобретению является скорее возможным, чем необходимым.

Введение кислорода, например нагнетание воздуха, можно осуществлять соответствующим образом со скоростью до 10^6 м³/день, например от 0,5 до 8 м³/день. Здесь кубические метры означают объем при стандартном (атмосферном) давлении и температуре.

Если вводят пар, это обычно можно осуществлять при расходах от 10 до 1000 кл воды в день. Желательно, чтобы температура при нагнетании составляла по меньшей мере 300°C, в особенности по меньшей мере 400°C; однако если для повышения локальной температуры внутри месторождения применяют пар, а не сжигание, то температура нагнетания предпочтительно составляет по меньшей мере 600°C, например до 1100°C.

Как только производство водорода достигло требуемого уровня или как только фронт горения поднялся до требуемого уровня, реакцию риформинга можно остановить, прекратив нагнетание кислорода/пара. При необходимости, нагнетание кислорода можно прекратить до прекращения нагнетания пара, чтобы оптимально использовать полученное тепло. В любом данном месторождении реакцию риформинга можно проводить в двух или более зонах, чтобы оптимизировать производство водорода.

Если эксплуатационная скважина для извлечения водорода еще не установлена, в ходе реакции риформинга можно использовать 3D- или 4D-сейсмическую разведку, чтобы оптимизировать расположение скважины для получения водорода. 3D- или 4D-сейсмическую разведку можно также использовать для оптимизации размещения скважин для нагнетания, например, чтобы расположить реакционную зону вблизи скопления мелкозалегающего газа в месторождении или под хорошо выраженным непроницаемым куполом, где может скапливаться водород.

Нагнетание кислорода может также в некоторой степени вызвать протекание некоторого термического крекинга углеводородов в месторождении и, таким образом, в вязких тяжелых видах нефти или в выработанных месторождениях можно также улучшить извлечение углеводородов из углеводородных эксплуатационных скважин.

Изобретение особенно пригодно для применения в выработанных месторождениях или в месторождениях с вязкими тяжелыми нефтепродуктами. Под выработанными месторождениями в этом контексте понимают месторождения, производительность которых снизилась из-за полной выработки или затопления водой. Сниженная производительность в данном контексте обычно может означать уровень месячной производительности менее 40%, например менее 10% от максимального уровня месячной производительности, который существовал ранее. Если содержание воды глубинного происхождения является низким, то без нагнетания воды или газа месторождение может "высыхать" после удаления не более примерно 10% от исходного содержания углеводородов. Даже при нагнетании воды или газа месторождения высыхают после удаления около 70% углеводородов.

Поскольку способность водорода, пара и кислорода проходить через месторождение выше, чем эта способность воды или углеводородов, изобретение является также особенно применимым для так называемых "газонепроницаемых" месторождений, т.е. месторождений, извлечение метана из которых является неэффективным из-за низкой проницаемости формации месторождения и сложностей с поддержанием давления в месторождении. Известно, что в мире существует большое количество таких месторождений, содержащих огромные ресурсы газообразных углеводородов, добыча углеводородов из которых в настоящее время является экономически нецелесообразной. Такие газонепроницаемые месторождения обычно содержат сухие газообразные углеводороды или газообразные углеводороды и конденсат.

Изобретение также является особенно пригодным для угольных месторождений, содержащих метан, адсорбированный в твердой, обладающей низкой проницаемостью матрице угля, или так называемый метан угольного пласта. Метан, содержащийся в угле, обычно является сухим, с очень небольшим содержанием промежуточных углеводородных компонентов. Преобладающим путем прохождения метана в угле является путь по разломам, которые в угле имеют форму квиважных трещин. Эффективная проницаемость угольных пластов может составлять от 0,1 до 50 мД. Газовые скважины в угольных месторождениях обычно являются низкопроизводительными и часто осложнены получением подвижной

воды. Такие скважины могут иметь быстрый спад производительности из-за быстрого снижения давления в месторождении и отсутствия пластового давления водоносного слоя. Таким образом, запасы метана угольных пластов обычно рассматривают как нестандартные, трудные для добычи и неэкономичные. Кроме того, присутствие метана в подземных угольных шахтах составляет серьезный риск в отношении безопасности. Риформинг *in situ* метана угольных пластов до водорода с применением способа по изобретению представляет собой очень привлекательный способ получения чистой энергии и расширения коммерчески доступных энергетических ресурсов.

Если в способе по изобретению нагнетают пар без нагнетания кислорода, место нагнетания предпочтительно находится на глубине не более 1700 м.

Воплощения изобретения описаны со ссылкой на сопровождающий чертеж, на котором представлено схематическое изображение подземного месторождения углеводородов, приспособленного для осуществления способа по изобретению.

На фигуре изображено подземное месторождение 1 углеводородов, имеющее три скважины 2, 3 и 4. Водный раствор нитрата никеля нагнетают в месторождение через точки 5 нагнетания в горизонтальной части нагнетательной скважины 2. После этого смесь воды (пара) и воздуха, предпочтительно по меньшей мере при 300°C, нагнетают через точки 6 нагнетания в горизонтальной части нагнетательной скважины 3 и инициируют горение углеводородов посредством электронного поджига. Температурный фронт достигает точек нагнетания соединения никеля, обеспечивает разложение соединения никеля с образованием никелевого катализатора в виде частиц и инициирует превращение углеводорода в водород. Разделение за счет силы тяжести приводит к подъему водорода в верхнюю часть месторождения, откуда его удаляют через эксплуатационную скважину 4. Подобным же образом, благодаря гравитационному разделению метан проходит в реакционную зону, содержащую никелевый катализатор, а диоксид углерода опускается ко дну месторождения.

Из-за высокой реакционной способности водорода и желания использовать преимущества гравитационного разделения расположение нагнетательных и эксплуатационных скважин следует предпочтительно планировать, исходя из исследований по моделированию месторождения для конкретной геологической обстановки.

Если потенциальные потребители получаемого водорода удалены от места расположения месторождения, способ можно использовать для получения смеси водорода и метана, которая является более дешевой и легче транспортируемой, чем чистый водород. Таким образом, водород можно удалять из той области месторождения, где он смешан с метаном, или к полученному водороду можно добавлять метан из другой эксплуатационной скважины.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения водорода в подземном месторождении углеводородов, имеющем зону, содержащую газообразные углеводороды месторождения, включающий стадии: введения катализатора на основе металла в указанную зону, повышения температуры в указанной зоне до величины, при которой происходит каталитическая конверсия газообразных углеводородов месторождения с образованием водорода.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий извлечение водорода из секции извлечения эксплуатационной скважины, расположенной выше указанной зоны.

3. Способ по п.1 или 2, в котором указанный катализатор вводят в виде раствора соединения металла, которое способно термически разлагаться до каталитически активной формы.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором указанный катализатор представляет собой катализатор на основе никеля.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором указанный катализатор вводят в формацию, окружающую ствол скважины.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором температуру в указанной зоне повышают путем нагнетания кислородсодержащего газа и сжигания эндогенных углеводородов.

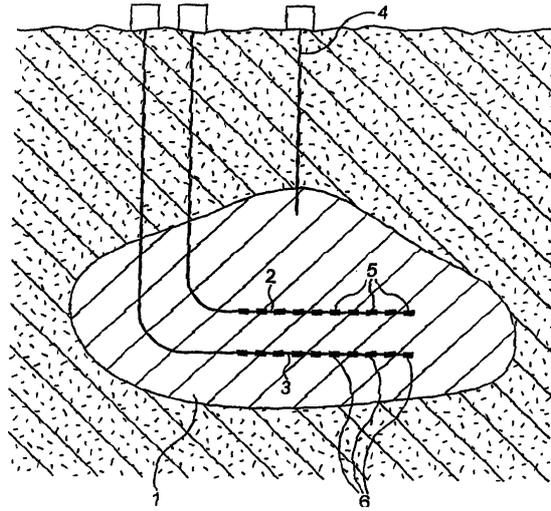
7. Способ по любому из пп.1-6, включающий нагнетание пара в указанную зону.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором указанное месторождение является газонепроницаемым месторождением.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором указанный катализатор получают путем термического разложения соединения металла при 150-1000°C, предпочтительно при 200-700°C.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором указанный углеводород представляет собой метан.

021444



Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
