

УДК 622.276

**М.М. Мухин**, м.н.с.; **Л.А. Магадова**, д.т.н., профессор; **М.Д. Пахомов**, с.н.с.; **В.А. Цыганков**, к.т.н., н.с.,  
Кафедра технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности, РГУ нефти и газа  
им. И.М. Губкина

## ЭФИРЫ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩИХ СОСТАВОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ НИЗКОПРОНИЦАЕМЫХ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ С ВЫСОКИМИ ПЛАСТОВЫМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ

*Обработка призабойной зоны пласта кислотным составом является одной из наиболее эффективных технологий интенсификации работы добывающих и нагнетательных скважин. Традиционно для обработок карбонатных коллекторов используется соляная кислота, главным недостатком которой является повышенная скорость реакции с карбонатной породой, особенно при высокой пластовой температуре, что препятствует ее глубокому проникновению в пласт и приводит к снижению эффективности кислотной обработки.*

Кроме того, взаимодействие соляной кислоты с нефтью часто приводит к образованию осадков и эмульсий, которые загрязняют ПЗП и препятствуют движению флюидов по поровому пространству, что влечет уменьшение эффективности кислотной обработки.

Высокая скорость растворения породы и высокие значения межфазного натяжения на границе с углеводородной фазой обуславливают низкую проникающую способность интенсифицирующего состава и низкую эффективность процесса по причине нейтрализации кислоты преимущественно в начальный период времени в непосредственной близости от ствола скважины, в результате чего проницаемость ПЗП не увеличивается.

С целью снижения скорости реакции с породой при высокой температуре и увеличения проникающей способности в рабочие растворы соляной кислоты добавляют замедлители скорости реакции и ПАВ, которые, с одной стороны, снижают межфазное натяжение, а с другой – адсорбируются на поверхности породы и ингибируют ее от интенсивного воздействия соляной кислоты. В

качестве замедлителей реакции применяются карбоновые кислоты – как правило, применяются уксусная и лимонная. Уксусная кислота лишена многих недостатков соляной кислоты, но при высокой температуре значительная часть кислоты реагирует с породой в начальный момент обработки, что в ряде случаев может быть невыгодно.

Способом существенного снижения скорости реакции кислоты с породой является использование так называемых кислотогенерирующих составов, отличительной особенностью которых является то, что кислота образуется непосредственно в ходе обработки из промежуточных соединений, не обладающих реакционной активностью по отношению к минералам пласта. Это обеспечивает низкую скорость растворения породы на начальном этапе обработки и способствует увеличению глубины проникновения кислотного состава в пласт за счет сохранения его реакционной способности в течение длительного периода времени. Основой кислотогенерирующих составов могут быть различные неорганические соли, органические галогенпроизводные, а

также эфиры карбоновых кислот. Последние в процессе обработки выделяют не соляную кислоту, а карбоновые кислоты, что значительно снижает вероятность образования осадков и эмульсий при контакте с пластовыми флюидами, а также ограничивает возможность гидролиза солей железа и выпадения в осадок не растворимых в воде гидроксидов за счет образования хорошо растворимых продуктов с низкими значениями констант диссоциации.

Среди КГС на основе эфиров карбоновых кислот наибольший интерес представляют составы на основе эфиров уксусной кислоты. Константа диссоциации уксусной кислоты на порядок ниже, чем у муравьиной, что обеспечивает меньшую скорость реакции с карбонатами и меньшую коррозионную активность растворов уксусной кислоты, при этом ацетаты характеризуются более высокими температурами кипения и вспышки в сравнении с соответствующими формиатами, что делает их применение более безопасным.

С увеличением длины углеводородного радикала, замещающего атом водо-

рода в карбоксильной группе, растворимость эфиров уксусной кислоты в воде снижается, что накладывает ограничения на возможность их использования в качестве основы интенсифицирующих кислотных составов. Подготовка рабочего раствора интенсифицирующего кислотного состава предусматривает его разбавление водой, и низкая растворимость эфиров карбоновых кислот может привести к разделению рабочего кислотного состава на две фазы, что является недопустимым. По данной причине основного внимания при разработке КГС заслуживают наиболее растворимые в воде эфиры уксусной кислоты – метилацетат, этилацетат и изопропилацетат, растворимость которых в воде составляет 31,9%, 8,5% и 2,9% соответственно.

Ограниченная растворимость эфиров в воде, их высокая стоимость и протекание реакции гидролиза при разбавлении водой делают обоснованным использование в качестве основы КГС равновесных смесей продуктов реакции этерификации, а не индивидуальных эфиров. В разделении реакционной

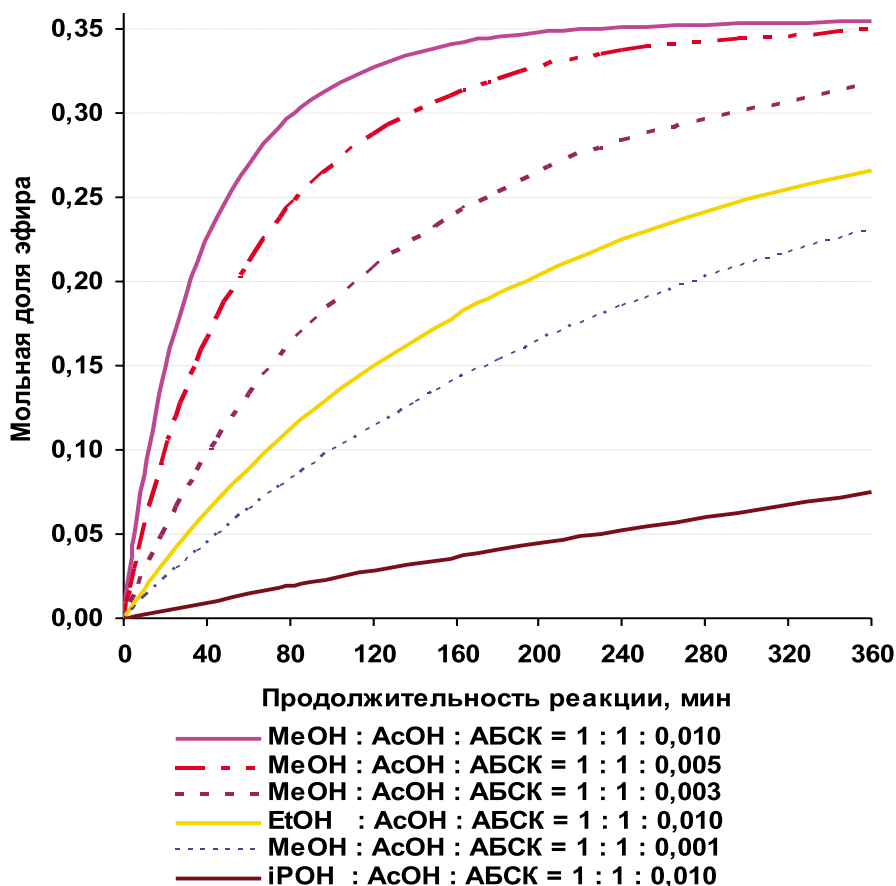


Рис. 1. Изменение мольной доли эфира в ходе реакции этерификации при температуре 25 °С и различном исходном мольном соотношении спирта, уксусной кислоты и алкилбензолсульфо кислоты

# С Новым годом!

Новых открытий Вам, больших перспектив  
и надежных партнеров!

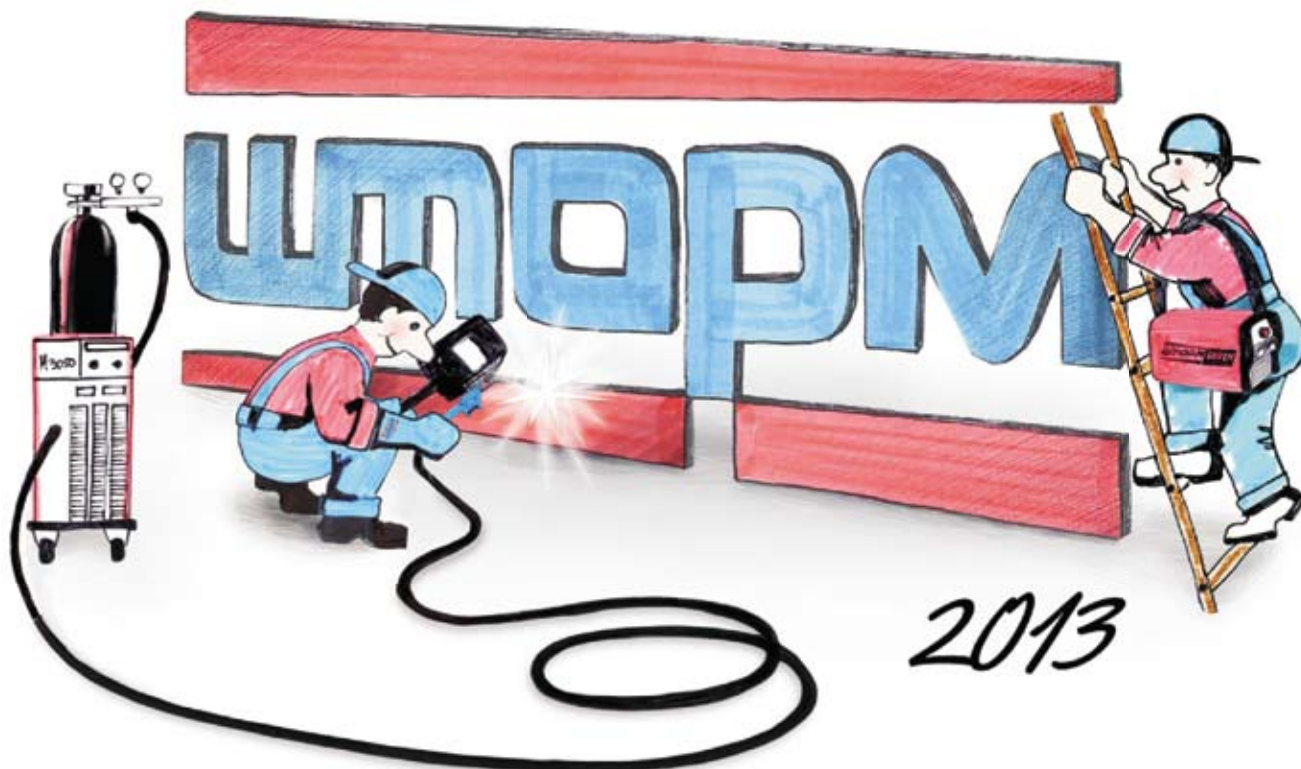


Таблица 1. Параметры реакции этерификации уксусной кислоты при температуре 25 °С

Мольное соотношение ROH : AcOH : АБСК	Спирт	Равновесный выход эфира, % мольн.	$K_{равн}$	Время полупревращения исходных реактивов, мин.
1:1:0,001	CH <sub>3</sub> OH	71,2	6,09	425
1:1:0,003				175
1:1:0,005				85
1:1:0,010				50
1:1:0,010	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	66,4	3,91	300
1:1:0,010	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	56,9	1,75	2700

смеси при этом нет необходимости, т.к. не прореагировавшая уксусная кислота обеспечит реакционную способность состава в начальный момент времени, особенно при относительно низких температурах, а спирт будет способствовать снижению межфазного натяжения на границе водной и углеводородной фаз.

Реакция этерификации карбоновых кислот и обратная ей реакция гидролиза эфиров протекает очень медленно, поэтому требует присутствия катализатора – кислоты Бренстеда. Задачи при разработке КГС на основе эфиров карбоновых кислот, таким образом, сводятся к выбору катализатора реакций этерификации и гидролиза, а также определению оптимального компонентного состава равновесной смеси продуктов реакции.

Среди возможных катализаторов реакции этерификации интерес с точки зрения разработки КГС вызывает алкилбензолсульфоуксусная кислота. Как и соответствующие кальциевые соли, она обладает поверхностно-активными свойствами и, кроме того, в отличие от минеральных кислот, алкилбензолсульфоуксусная кислота не способствует, а наоборот – препятствует образованию осадков и эмульсий при контакте кислотного состава с пластовыми флюидами за счет сродства к компонентам нефти.

Обоснованием необходимого количества катализатора при получении КГС, что особенно актуально в случае смешивания исходной уксусной кислоты и спирта в промышленных условиях, является кинетика реакции этерификации. Кроме того, знание кинетических параметров реакций этерификации и ги-

дролитиза может оказаться полезным для понимания процессов, происходящих при взаимодействии КГС с карбонатной породой в условиях, приближенных к пластовым.

Реакция этерификации является экзотермической, причем абсолютная величина теплового эффекта реакции уменьшается с увеличением молекулярной массы спирта. Согласно принципу Ле Шателье – Брауна, увеличение температуры приведет к смещению равновесия реакции в сторону образования кислоты и спирта. При кислотной обработке в условиях высоких температур это будет способствовать протеканию реакции гидролиза эфира.

Кинетика реакции этерификации уксусной кислоты метанолом, этанолом и изопропанолом в стандартных условиях была изучена при различном содержа-

Таблица 2. Скорость растворения карбонатной породы в первые 60 минут реакции при температуре 120 °С при различной загрузке алкилбензолсульфоуксусной кислоты и начальной концентрации уксусной кислоты

Спирт	Загрузка сырья в исходной реакционной смеси, R-OH:AcOH:АБСК	Начальные концентрации в рабочем растворе, моль/л				Скорость растворения карбонатной породы в первые 60 минут реакции при температуре 120 °С, (г/см <sup>2</sup> ·ч)·10 <sup>3</sup>
		R-OH	AcOH	AcOR	АБСК	
CH <sub>3</sub> OH	1:1:0,01	1,061	1,061	2,618	0,037	10,0
	1:1:0,05				0,184	47,3
	1:1:0,10				0,368	80,2
	2:1:0,01	4,102	0,424	3,254	0,037	7,8
	1:2:0,01	0,212	2,051	1,627	0,018	44,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1:1:0,01	1,236	1,236	2,443	0,037	21,8
	1:1:0,05				0,184	49,8
	1:1:0,10				0,368	74,8
	2:1:0,01	4,256	0,578	3,1	0,037	12,0
	1:2:0,01	0,289	2,128	1,55	0,018	60,5
iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1:1:0,01	1,584	1,584	2,094	0,037	39,1
	1:1:0,05				0,184	46,6
	1:1:0,10				0,368	55,3
	2:1:0,01	4,613	0,935	2,744	0,037	9,8
	1:2:0,01	0,467	2,306	1,372	0,018	69,6
–	Условно 0:1:0,01	–	3,681	–	0,037	83,9

нии алкилбензолсульфокислоты и эквивалентном соотношении исходных реагентов. По данным ВЭЖХ/МС, основная фракция использованной в работе алкилбензолсульфокислоты содержала 10–13 атомов углерода в боковой цепи при средней молекулярной массе 322,7 г/моль. Содержание алкилбензолсульфокислоты составляло от 0,001 до 0,01 мольных частей на одну мольную часть уксусной кислоты, что соответствует массовому содержанию катализатора от 0,27 до 3,39% масс.

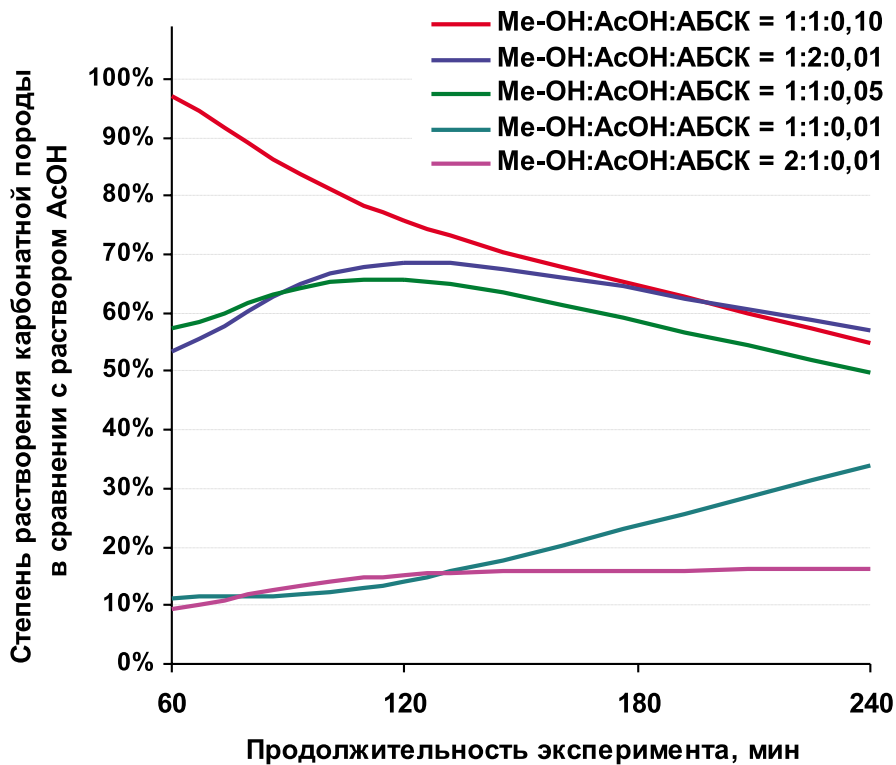
Реакция этерификации проводилась в плоскодонной конической колбе при температуре 25 °С с использованием магнитной мешалки. При помощи газожидкостной хроматографии определялись объемные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции, после чего проводился расчет их массовых концентраций и мольных долей.

При увеличении загрузки алкилбензолсульфокислоты скорость образования метилацетата возрастает. В случае получения метилацетата при мольной загрузке спирта, кислоты и катализатора 1:1:0,010 соответственно мольная доля эфира практически не увеличивается после 200 минут реакции, а 80% концентрации эфира от его содержания в равновесной смеси достигается уже спустя 70–80 минут с момента начала реакции.

С увеличением количества атомов углерода в спирте скорость реакции этерификации уменьшается, что требует значительно большей загрузки катализатора для обеспечения аналогичных скоростей реакций этерификации и гидролиза в сравнении с реакцией этерификации уксусной кислоты более легким спиртом.

С учетом данных о кинетике реакции этерификации исследования по растворению карбонатной породы рабочими растворами КГС проводились при загрузке алкилбензолсульфокислоты от 0,01 до 0,1 мольных частей в расчете на одну мольную часть исходного реагента, находящегося в недостатке.

Рабочий раствор интенсифицирующего кислотного состава готовился путем разбавления равновесной реакционной смеси расчетным количеством дистиллированной воды до получения суммарной концентрации уксусной кислоты и



2. Растворяющая способность рабочих растворов КГС на основе метилацетата при 120 °С в сравнении с раствором уксусной кислоты с концентрацией 3,681 моль/л

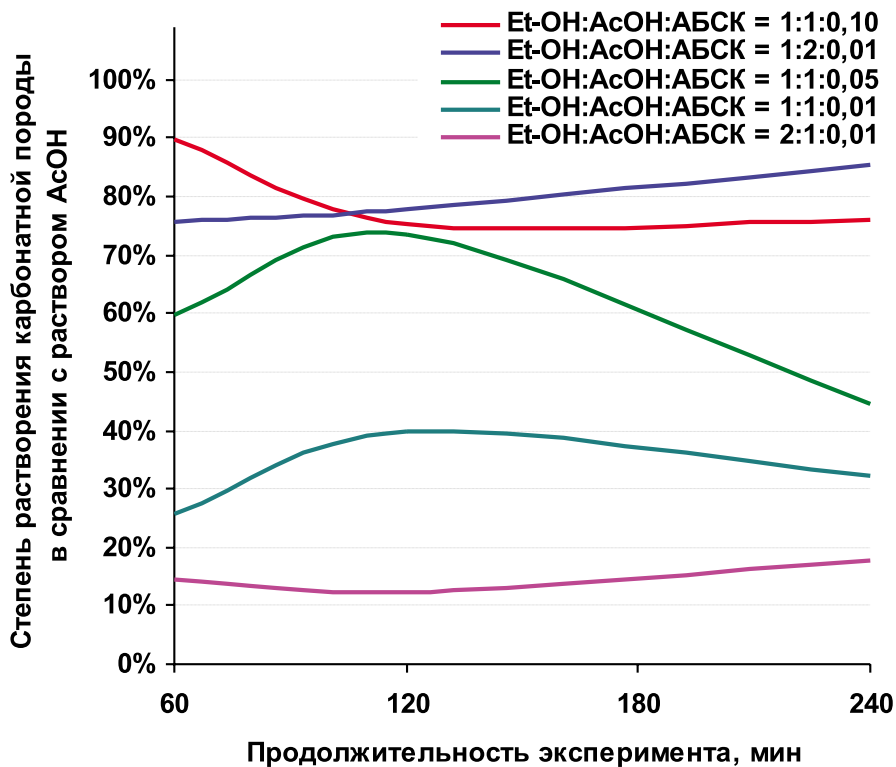


Рис. 3. Растворяющая способность рабочих растворов КГС на основе этилацетата при 120 °С в сравнении с раствором уксусной кислоты с концентрацией 3,681 моль/л

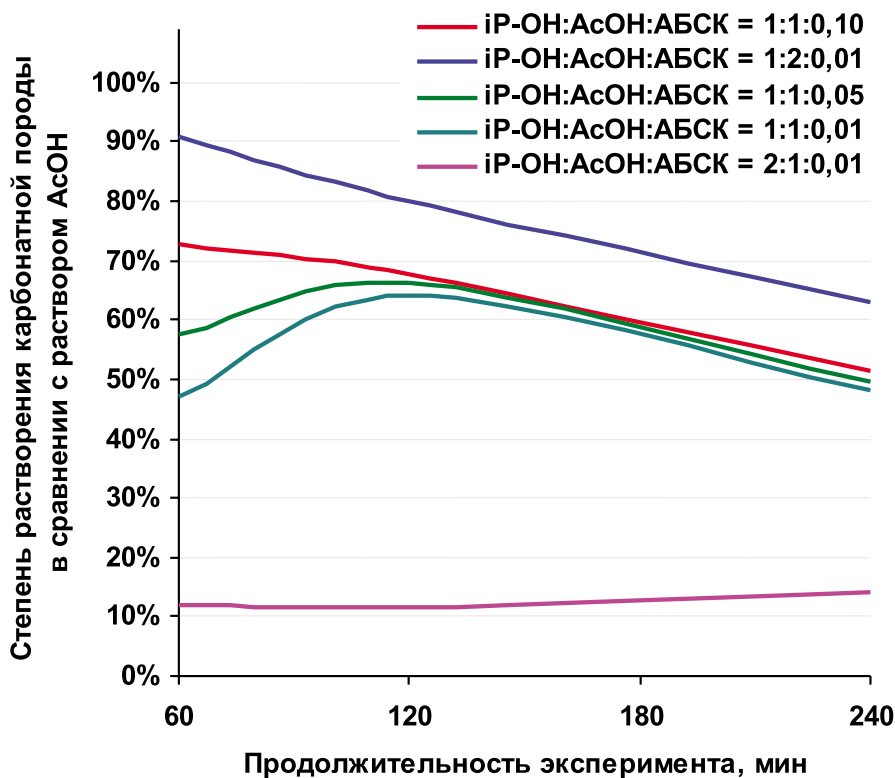


Рис. 4. Растворяющая способность рабочих растворов КГС на основе изопропилацетата при 120 °С в сравнении с раствором уксусной кислоты с концентрацией 3,681 моль/л

ее эфира 3,681 моль/л, что определяло одинаковую потенциальную растворяющую способность всех исследуемых рабочих растворов по отношению к карбонатной породе.

Факторами, влияющими на динамику растворения карбонатной породы рабочими растворами КГС, следует считать температуру реакции, начальную концентрацию уксусной кислоты, количество алкилбензолсульфоокислоты и скорость реакции гидролиза эфира, смещение равновесия в реакции этерификации, а также возможность удаления диоксида углерода из зоны реакции

Определение растворяющей способности рабочих растворов КГС по отношению к карбонатной породе проводилось путем выдержки кубиков породы в закрытой системе при температуре 120 °С в среде рабочего раствора в течение заданного времени контакта – 60, 120 и 240 минут для трех параллельных измерений соответственно. Скорость растворения карбонатной породы определялась исходя

из потери массы кубиком с известной площадью поверхности за определенный интервал времени.

Были получены экспериментальные данные о динамике растворения карбонатной породы при различных мольных соотношениях исходных компонентов и катализатора в основе КГС.

При концентрации АБСК 0,037 моль/л начальная скорость растворения зависит преимущественно от начальной концентрации уксусной кислоты в рабочем растворе. Значительно более высокое соотношение констант скоростей реакций этерификации и гидролиза уксусной кислоты метанолом в сравнении с этанолом и изопропанолом обуславливает меньшую скорость растворения породы для составов на основе метанола в начальный момент времени, поскольку концентрация уксусной кислоты в этом случае оказывается значительно ниже.

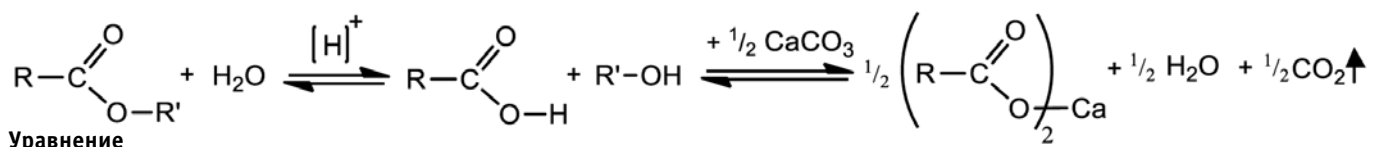
Увеличение концентрации АБСК с 0,037 до 0,184 моль/л нивелирует разницу в начальной концентрации уксусной

кислоты для рассмотренных составов и скорость растворения карбонатной породы за первые 60 минут реакции оказывается практически одинаковой для составов на основе трех различных продуктов реакции этерификации.

При увеличении концентрации АБСК до 0,368 моль/л скорость гидролиза эфира значительно превышает скорость растворения породы для составов с метанолом и этанолом, таким образом, скорость растворения карбонатной породы за первые 60 минут реакции для данных составов оказывается сопоставима со скоростью растворения породы водным раствором уксусной кислоты с концентрацией 3,681 моль/л. Скорость гидролиза изопропилацетата намного ниже скоростей гидролиза метилацетата и этилацетата, поэтому сравнивая с раствором уксусной кислоты скорость растворения не достигается.

Важным моментом при выборе оптимального состава КГС является степень снижения скорости растворения карбонатной породы рабочим раствором КГС в сравнении с раствором уксусной кислоты соответствующей эквивалентной концентрации. На рисунках 2–4 показана растворяющая способность рабочих растворов КГС в сравнении с раствором уксусной кислоты с концентрацией 3,681 моль/л. Ось ординат характеризует степень растворения карбонатной породы рабочим раствором КГС в сравнении с раствором уксусной кислоты с концентрацией 3,681 моль/л за тот же промежуток времени.

В течение первых 60 минут реакции при 120 °С растворяющая способность составов на основе метилацетата и этилацетата при мольном соотношении исходных реагентов и АБСК в основе КГС, составляющем 1:1:0,10, сопоставима с растворяющей способностью раствора уксусной кислоты с концентрацией 3,681 моль/л, после чего скорость растворения карбонатной породы растворами КГС снижается. Интересен тот факт, что при высоком содержании АБСК (мольное соотношение 1:1:0,10) за 4 часа реакции растворяющая способность КГС на основе метилацетата



достигает лишь 55% от уровня растворяющей способности раствора уксусной кислоты в концентрации 3,681 моль/л, а растворяющая способность КГС на основе этилацетата при том же мольном соотношении (1:1:0,10) – 76%. Это может объясняться большим смещением равновесия в сторону реакции гидролиза эфира для составов на основе этилацетата, что подтверждается соответствующими расчетами, проведенными в соответствии с уравнением Аррениуса. Тот же вывод можно сделать при рассмотрении составов на основе метилацетата и этилацетата с начальным избытком уксусной кислоты. Динамика растворения карбонатной породы раствором КГС определяется

скоростью реакции гидролиза, а также смещением равновесия в сторону образования уксусной кислоты и спирта при повышении температуры. Так, низкая скорость гидролиза изопропилацетата определяет зависимость динамики растворения карбонатной породы преимущественно от начальной концентрации уксусной кислоты в соответствующих рабочих растворах КГС. Задаче разработки КГС отвечают составы, растворяющая способность которых с течением времени увеличивается либо не изменяется и находится примерно на одном уровне. Среди рассмотренных составов данному критерию в наибольшей степени соответствуют КГС на основе метилацетата и этилацетата

при мольном соотношении исходных компонентов 1:1:0,01. Одновременно с этим равномерная динамика растворения карбонатной породы составами с избытком спирта сочетается с низкой абсолютной растворяющей способностью, что не позволяет считать данные составы оптимальными в качестве основы КГС. Проведенные исследования показывают возможность совершенствования технологии кислотной обработки высокотемпературных карбонатных коллекторов за счет разработки кислотогенерирующих составов, не содержащих минеральные кислоты и характеризующихся благоприятной динамикой растворения карбонатной породы.

**Литература:**

1. В.Н. Глуценко, М.А. Силин. *Нефтепромысловая химия: Изд. в 5-ти томах. – Т. 4. Кислотная обработка скважин / Под ред. Проф. И.Т. Мищенко. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 703 с.*
2. Силин М. А., Магадова Л.А., Цыганков В. А., Мухин М. М., Давлетшина Л. Ф. *Кислотные обработки пластов и методики испытания кислотных составов: Учеб. Пособие для студентов вузов. – М.: РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2011. – 120 с.: ил.*

**Ключевые слова:** кислотная обработка, низкая проницаемость, высокая пластовая температура, карбонатный коллектор, терригенный коллектор с высокой карбонатностью, кислотогенерирующие составы, эфиры уксусной кислоты.

## Видеть больше!

Новый тепловизор testo 885: создавайте термограммы наивысшего разрешения на безопасном расстоянии от объекта.



We measure it. **testo**



Тепловизор testo 885 идеально подойдет для:

- определения уровня жидкости в резервуарах
- диагностики состояния электрооборудования
- обнаружения утечек из газопроводов
- поиска энергопотерь

- Качество изображения с технологией SuperResolution 640x480 пикселей и температурная чувствительность < 30 мК
- Расширение диапазона измерений до 1200 °С (с высокотемпературной опцией)
- Автоматическое распознавание места замера и сохранение снимков



[www.testo.ru](http://www.testo.ru)  
[www.termografia.ru](http://www.termografia.ru)



ООО Тэсто Рус • (495) 221-62-13 • [info@testo.ru](mailto:info@testo.ru)