

На правах рукописи



КОЛЧИН АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАНОЛА
В СИСТЕМАХ ДОБЫЧИ И МАГИСТРАЛЬНОМ ТРАНСПОРТЕ ГАЗА**

Специальность:

25.00.17 – Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

25.00.19 – Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа - 2019

Работа выполнена на кафедре «Транспорт и хранение нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Коробков Геннадий Евгеньевич

Официальные оппоненты: **Лапшин Владимир Ильич**
доктор технических наук
Центр разработки месторождений
ООО «Газпром ВНИИГАЗ» / главный научный
сотрудник

Земенкова Мария Юрьевна
кандидат технических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный
университет» / доцент кафедры
«Транспорт углеводородных ресурсов»

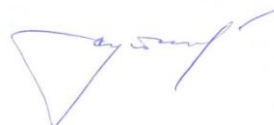
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Ухтинский государственный
технический университет» (г. Ухта)

Защита состоится «06» июня 2019 года в 16-00 на заседании диссертационного совета Д.212.289.04 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат разослан «___» _____ 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Султанов Шамиль Ханифович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Доказанные запасы природного газа в мире составляют на 2018 г. 186,6 трлн куб. м и являются одним из самых перспективных источников энергоносителей и сырья. Рост доли природного газа в энергетическом балансе, характерный для всех газодобывающих стран, требует увеличения его добычи, в связи с этим актуально развитие методов предупреждения осложнений при добыче и трубопроводном транспорте природного газа, например, связанных с процессом образования гидратов.

Отложения гидратов природного газа оказывают негативное влияние на трубопроводные системы сбора скважинной продукции газовых, газоконденсатных и газонефтяных месторождений, а также на внутренние технологические системы трубопроводной обвязки и аппараты подготовки газа. Работа газотранспортной системы в гидратном режиме приводит не только к риску возникновения отложений гидратов природного газа, но и к изменению эксплуатационных режимов установок подготовки газа вследствие изменения проходного сечения трубопроводов, а в худшем случае – это закупоривание трубопроводов, арматуры и оборудования на объектах нефтегазодобычи и линейной части и площадочных объектах магистрального транспорта газа, в том числе на станциях подземного хранения газа. Осложняющим фактором при этом является увеличение объёмов добычи газа в зонах с осложнёнными и экстремальными температурными условиями: на территории распространения многолетнемёрзлых грунтов, в акватории Мирового океана, а также на шельфе Арктики, где дополнительно предъявляются высокие требования экологической безопасности и ставится задача сокращения объёмов применяемых химических реагентов.

Для предотвращения образования гидратов газа в системах добычи, сбора и подготовки, а также в магистральных системах трубопроводного транспорта используются ингибиторы гидратообразования различного типа, однако в условиях Крайнего Севера в настоящее время применяется метанол, либо, в ряде случаев, гликоли. Несмотря на значительный опыт использования метанола для предупреждения гидратообразования, остаются нерешёнными проблемы, связанные с завышенным расходом метанола и получением продукции, не удовлетворяющей нормам по содержанию растворённого метанола.

Указанные проблемы могут быть успешно решены путем совершенствования технологической схемы подготовки газа за счет внедрения более эффективных технологий. К таким относятся процесс дефлегмации, применяемый в газоперерабатывающих заводских комплексах для отбензинивания газа, а также разработка технологии селективной адсорбции метанола из углеводородных жидкостей для использования десорбированного метанола.

Таким образом, разработка эффективной технологии применения метанола при подготовке газа с использованием процессов дефлегмации и селективной адсорбции метанола является актуальной задачей, направленной на предупреждение образования гидратов при сокращении расхода ингибитора.

Степень разработанности проблемы

Вопросами гидратообразования и методов его предотвращения занимались следующие авторы: Бурмистров А.Г., Бухгалтер Э.Б., Бык С.Ш., Дегтярев Б.В., Истомин В.А., Квон В.Г., Коротаев Ю.П., Лутошкин Г.С., Макогон Ю.Ф., Маленко Э.В., Семин В.И., Смирнов В.С., Ступин Д.Ю., Фомина В.И., Пономарев А.И., Пономарев Г.В., Хорошилов В.А., Царев В.П., Черский Н.В., и многие другие.

Вопросами селективной адсорбции занимались и отражали в своих работах Аристов Ю.И., Гордеева Л.Г., Токарев М.М., Васта С., Ди Марко Г., Каччиола Д., Рестучча Д., Френи А., и другие.

Несмотря на большое количество исследований по предупреждению гидратообразования и по вопросам сокращения расхода метанола на объектах газодобычи, а также по повышению эффективности подготовки газа на головных объектах магистрального транспорта ряд задач остается нерешенным.

Соответствие паспорту заявленных специальностей

Отраженные в диссертации научные положения соответствуют формуле специальности 25.00.17 - «системы подготовки скважинной продукции и геолого-технические системы длительного и безаварийного функционирования предприятий», а также области исследования, соответствующей пункту 4 паспорта специальности - «Технологии и технические средства добычи и подготовки скважинной продукции, диагностика оборудования и промышленных сооружений, обеспечивающих добычу, сбор и промысловую подготовку нефти и газа к транспорту, на базе разработки научных основ ресурсосбережения и комплексного использования пластовой энергии и компонентов осваиваемых минеральных ресурсов». Отраженные в диссертации научные положения также соответствуют формуле специальности 25.00.19 и состоят в развитии и улучшении технологических процессов подготовки газа с целью повышения эффективности и надежности газопроводов, а также соответствуют области исследования, соответствующей пункту 2 паспорта специальности - «Разработка и оптимизация методов проектирования, сооружения и эксплуатации сухопутных и морских нефтегазопроводов, нефтебаз и газонефтехранилищ с целью усовершенствования технологических процессов с учетом требований промышленной экологии».

Целью диссертационной работы является разработка систем ингибирования газа с использованием процессов дефлегмации и селективной адсорбции на различных технологических этапах добычи и магистрального транспорта при сокращении расхода метанола.

В соответствии с целью диссертационной работы были поставлены следующие **основные задачи исследования**:

1 Анализ исследований физико-химических основ формирования гидратов и условий их отложения в технологических и магистральных трубопроводах и аппаратах на промышленных и головных объектах, а также методов их предупреждения.

2 Математическое моделирование поведения сырого газа в трубопроводах и низкотемпературных блоках систем подготовки газа с дефлегмацией для прогнозирования зон гидратообразования необходимого при разработке технологии эффективного использования метанола в качестве ингибитора гидратообразования.

3 Разработка адсорбентов типа двухосновный адсорбент «соль в пористой матрице» для селективного извлечения метанола из деэтанализованного конденсата для повышения качества последнего, а также повторного использования десорбированного метанола.

4 Разработка комплексной технологии предотвращения гидратообразования в трубопроводах и аппаратах, используемых на головных сооружениях магистрального транспорта газа.

Научная новизна работы

1 Установлены закономерности распределения метанола по высоте дефлегматора низкотемпературного узла подготовки, в том числе определена зависимость расхода метанола от различных термобарических условий эксплуатационного режима работы установки.

2 Разработан состав двухосновных адсорбентов типа «соль в пористой матрице» для селективной адсорбции метанола, растворённого в деэтанализованном конденсате, эффективность которого экспериментально подтверждена на модельной углеводородной среде.

3 Разработаны научные основы подготовки газа с использованием процессов дефлегмации и селективной адсорбции метанола из деэтанализованного конденсата.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в следующем:

1 Разработаны методологические основы синтеза двухосновных адсорбентов «соль в пористой матрице» для селективной адсорбции растворённого в газовом конденсате метанола, а именно:

- установлен оптимальный состав двухосновного адсорбента для селективной сорбции метанола из газового конденсата в зависимости от его первоначальной концентрации;

- определены статические и динамические сорбционные ёмкости синтезированных двухосновных адсорбентов при различных термобарических условиях в зависимости от содержания соли в матрице.

2 Разработаны методологические основы ингибирования газа метанолом для предупреждения гидратообразования в технологических трубопроводах и аппаратах низкотемпературного узла с дефлегматором, а именно:

- установлены закономерности распределения минимального необходимого расхода метанола по высоте дефлегматора для предупреждения гидратообразования в нём и других аппаратах и трубопроводах низкотемпературного узла в зависимости от давления сырого газа;

- получена зависимость расхода метанола от входного давления сырого газа при его подготовке и дальнейшей транспортировке.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1 Разработана принципиальная технологическая схема установки подготовки газа и произведен численный расчет параметров ее эксплуатации.

2 Результаты исследований были использованы в Ассоциации инженеров технологов нефти и газа «Интегрированные технологии» (АИТ НГ «Интех») при разработке технологического регламента на проектирование реконструкции УКПГ Западно-Ярояхинского лицензионного участка Восточно-Уренгойского НГКМ производительностью 0,6-1,5 млрд. нм³/год по газовому сырью.

3 Результаты научной работы внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «УГНТУ», включены в программу дисциплины «Математическое моделирование в задачах нефтегазовой отрасли. Методы математической физики» при подготовке магистров, а также «Математическое моделирование процессов при транспорте и хранении углеводородов» и «Транспорт и хранение сжиженных газов» при подготовке бакалавров по направлению «Нефтегазовое дело».

Методология и методы исследования

Решение поставленных задач производилось в соответствии с общепринятой методикой выполнения научных исследований, включающей обобщение и анализ предшествующих исследований, разработку рабочих гипотез и концепций, аналитические и лабораторные исследования, разработку технологических процессов и их методического обеспечения. Теоретические исследования включали в себя научный анализ и обобщение современной теории и практики предупреждения гидратообразования в процессах подготовки и трубопроводного транспорта природного газа, а также методов селективной сорбции целевых компонентов в смесях, математическое моделирование системы подготовки газа и последующих трубопроводных систем с учётом разработанных решений. Экспериментальные исследования включали проведение опытов в соответствии с разработанным планом экспериментальных исследований, обработку полученных результатов методами математической статистики в современных программных комплексах.

Положения выносимые на защиту

1 Результаты численного моделирования снижения расхода метанола при подготовке и дальнейшем трубопроводном транспорте природного газа с использованием процесса дефлегмации.

2 Состав и свойства двухосновных адсорбентов типа «соль в пористой матрице» для селективной адсорбции метанола из деэтанализованного конденсата.

3 Способ очистки газового конденсата от метанола с использованием разработанных адсорбентов типа «соль в пористой матрице».

4 Результаты расчета технологических параметров работы установки подготовки газа с использованием процессов дефлегмации газа и селективной адсорбции метанола.

Степень достоверности и апробация результатов

Основные положения диссертационной работы и результаты исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная конференция «Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference» (Абу Даби, 2016); Международная конференция «Russian Petroleum Technology Conference» (Москва, 2015); Международная научно-методическая конференция «Инновации и наукоемкие технологии в образовании и экономике (Уфа, 2014); Международная конференция «SPE Annual Technical Conference and Exhibition» (Новый Орлеан, 2013); Международная учебно-научно-практическая конференция «Трубопроводный транспорт - 2013» (Уфа, УГНТУ); 63-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых (Уфа, 2012).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 15 работ, в том числе 7 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 3 статьи в изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus, получен 1 патент на изобретение.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, основных выводов, изложена на 148 страницах машинописного текста и содержит 61 рисунок, 21 таблицу, список литературы из 129 наименований и 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, отражена научная новизна и практическая ценность работы, дана общая характеристика диссертационной работы.

В первой главе приведён анализ отечественных и зарубежных литературных источников по теме диссертационной работы. Рассмотрены методы предотвращения гидратообразования в эксплуатационных системах нефтегазоконденсатных месторождений (НГКМ) в нормальных условиях работы, а также при консервации и

повторном пуске трубопроводов. Отдельное внимание уделено анализу систем сбора газового сырья при его подготовке к магистральному транспорту. Оценены методы предотвращения образования гидратов, рассмотрены технические вопросы, связанные с их применением и ограничениями.

На основе проведенного анализа сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе изучена эффективность системы ингибирования технологических трубопроводов и аппаратов системы подготовки природного газа к магистральному трубопроводному транспорту. Анализируется влияние интеграции дефлегматорного блока промежуточной сепарации, как способа сокращения потребления метанола для защиты технологических и магистральных газопроводов от гидратообразования.

Проведён анализ и математическое моделирование поведения сырого газа в технологических трубопроводах и аппаратах низкотемпературного узла системы подготовки газа для прогнозирования зон гидратоотложений и оптимизации технологии применения метанола для обеспечения подготовки природного газа на основе процесса дефлегмации и его дальнейшего транспорта.

Объектом настоящего исследования являются технологические трубопроводы и аппараты низкотемпературного узла установки комплексной подготовки газа.

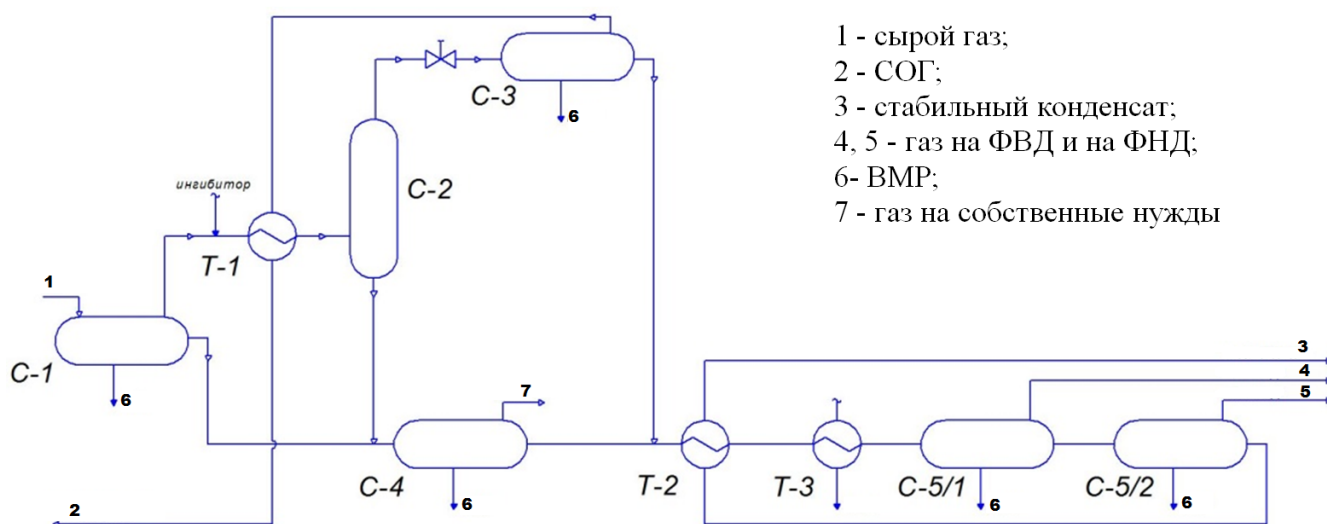


Рисунок 1 - Базовая технологическая схема подготовки природного газа

В диссертационном исследовании проводилось на примере базовой технологической схемы подготовки природного газа (Рисунок 1) в условиях входного давления, соответствующего различным этапам эксплуатации НГКМ. Рассматривалась также интеграция дефлегматора в узел низкотемпературной сепарации, как способ снижения потребления метанола и, одновременно, способ повышения срока эксплуатации НГКМ.

Исследование режимов работы было осуществлено на производительности 1,0 млрд. $\text{нм}^3/\text{год}$, интервале давлений 3,24-12,00 МПа, входной температуре 20°C.

Моделирование работы системы проводили в программном комплексе HYSYS на базе термодинамического пакета Peng Robinson в статическом режиме.

При расчетах были сделаны следующие допущения: моделирование производилось без учета теплообмена с окружающей средой, содержание воды в составе сырого газа соответствовало состоянию насыщения при заданных термобарических условиях; температурный напор в теплообменных аппаратах принимался: для теплообменников «газ-газ» - 10°C, для теплообменников «газ-конденсат» - 15°C; возможное содержание метанола в сыром газе не учитывалось. При интерпретации результатов был проведён анализ адекватности полученных зависимостей путём сравнения с режимными листами действующей установки.

Было показано, что применение дефлегматора на промежуточной ступени сепарации позволяет уйти от термодинамически неэффективной однократной конденсации углеводородов и повысить степень фазового разделения углеводородов ещё до узла редуцирования, таким образом снизив нагрузку на блок низкотемпературной сепарации и повысив тем самым эффективность использования метанола для обеспечения надёжной работы систем подготовки и транспорта природного газа.

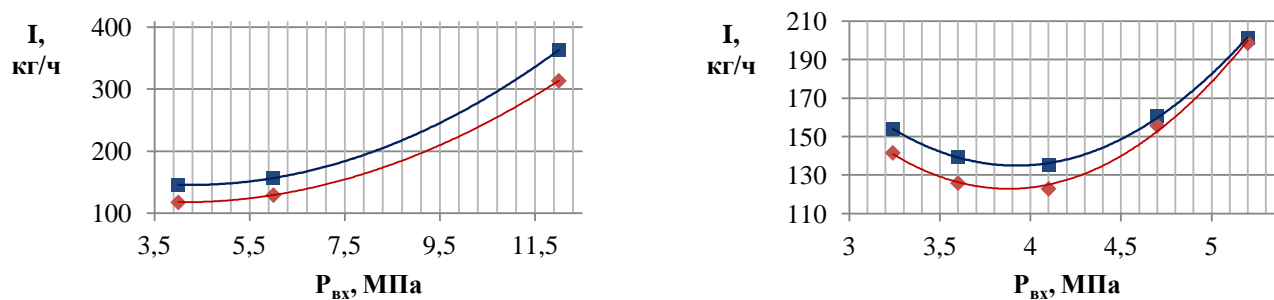
Варьируемым параметром исследования являлось давление сырого газа, а также непосредственная точка ввода метанола. Расчеты производились в два этапа:

1 Этап 1. Моделирование работы сначала базовой схемы и затем разработанной схемы с заменой теплообменного оборудования Т-1 и промежуточного сепаратора С-2 на дефлегматор, где роль хладагента выполнял подготовленный газ, выводимый с низкотемпературного узла. Расчёт производился для трёх значений давления: 12 МПа, что соответствует входному давлению газа ачимовских залежей, 6 и 4 МПа, что соответствует входному давлению установок подготовки валанжинского газа на этапе постоянной и падающей добычи.

2 Этап 2. Моделирование работы базовой схемы и затем разработанной схемы с заменой только промежуточного сепаратора С-2 на дефлегматор, где роль хладагента выполнял подготовленный газ, выводимый с низкотемпературного узла. Расчёт производился для эксплуатационного диапазона давлений: 3,24-5,20 МПа, что соответствует минимально допустимому входному давлению и эксплуатационному давлению при обеспечении заданного качества подготовки природного газа к магистральному транспорту.

Входное давление газа оказывает большое влияние на количество потребляемого метанола, величину его невозвратных потерь вследствие растворения в газовом конденсате и водно-метанольном растворе (ВМР) при их выводе в качестве товарной или утилизируемой продукции. Распределение метанола по

технологическим потокам базовых технологических схем было рассчитано в ходе исследования и результаты представлены на Рисунке 2 (А, Б).



а) этап 1

б) этап 2

Рисунок 2 - Зависимость количества потребляемого метанола (I) и количества невозвратных потерь метанола от входного давления газа ($P_{вх}$) для базовой технологической схемы подготовки природного газа

График (Рисунок 2) демонстрирует, что повышение входного давления газа приводит к нелинейному увеличению потребления метанола: при входном давлении 4 МПа потребление ингибитора составляет 145,5 кг/ч, когда для 12 МПа в 2,5 раза больше (363,2 кг/ч). Увеличение потерь метанола с конденсатом при повышении давления связано с резким увеличением количества конденсата при практически не зависящем от давления значении растворимости метанола в жидких углеводородах.

Этап 1. Особенностью технологической схемы с дефлегматором является то, что при подаче ингибитора в поток газа входной сепарации по аналогии с базовой схемой, часть метанола переходит в жидкую фазу и безвозвратно теряется с флегмой, не выполняя свою непосредственную функцию, до попадания в теплообменники, так как они расположены выше сепарационной зоны дефлегматора. На Рисунке 3 приведены графики зависимости потребления метанола и величины его потерь с флегмой от входного давления газа при подаче ингибитора в поток газа входной сепарации.

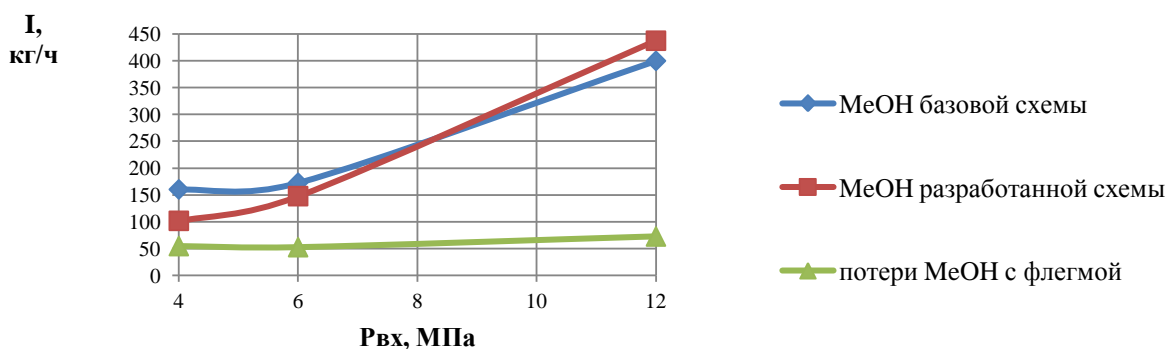
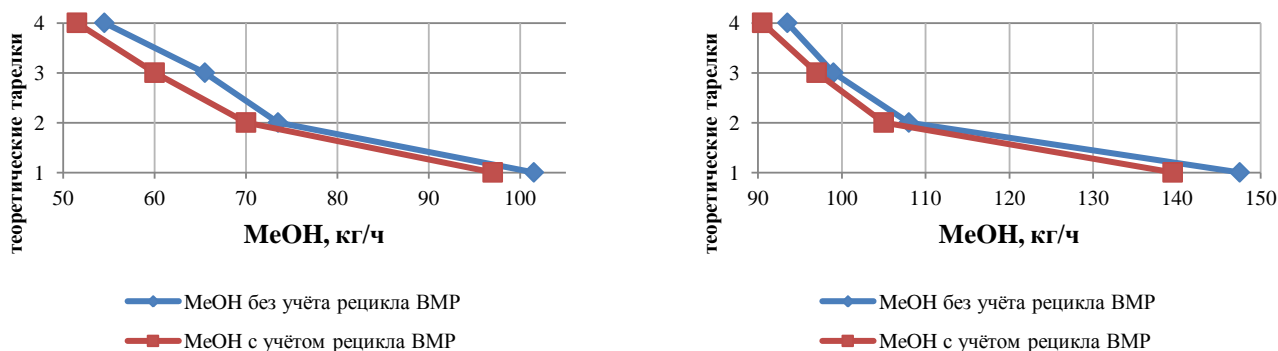


Рисунок 3 – Зависимость потребления метанола и невозвратных потерь метанола с флегмой от входного давления газа

Приведенный график демонстрирует, что применение дефлегматора позволяет значительно снизить потребление метанола по сравнению с базовой схемой на 36,6% масс. при входном давлении газа 4 МПа и на 14,5% масс. при 6 МПа. При 12 МПа наблюдается иной эффект: увеличение потребления метанола на 9,4% масс.

Для оптимизации расположения точки подачи метанола были определены термобарические границы зоны гидратообразования в тепломасообменных секциях дефлегматора. Было установлено, что ввод метанола перед дефлегматором нецелесообразен с точки зрения обеспечения безопасной работы установки и приводит к увеличению потерь метанола с конденсатом. Снижение расхода метанола возможно путем его подачи непосредственно в дефлегматор, при оптимизации точки ввода учитывалось распределение метанола между жидкой и паровой фазам в дефлегматоре.

Графики, отображённые на Рисунке 4, показывают, что смещение точки ввода метанола по высоте дефлегматора способствует сокращению потребления метанола. Выявленный эффект наиболее явно выражен для низких входных давлений: так для 4 МПа смещение точки ввода с первой теоретической тарелки на вторую уже позволяет снизить потребление метанола на 27,6% масс., а для давления 6 МПа – на 26,8% масс. Снижение потребления метанола достигается и при 12 МПа, однако оно выражено в меньшей степени и составляет 14,9% масс. Описанный эффект вызван снижением потерь метанола с флегмой.



а) при входном давлении 4 МПа

б) при входном давлении 6 МПа

Рисунок 4 – Потребление метанола при различных точках ввода

Выявленная тенденция сохраняется при дальнейшем смещении точки ввода метанола вверх по аппарату. Так для 4 МПа смещение точки ввода метанола на третью теоретическую тарелку позволяет снизить его потребление дополнительно на 7,9% масс., а при смещении на четвертую – на 18,7% масс. Таким образом, суммарное потребление метанола в разработанной схеме снижается на 46,3% масс. при расположении точки его подачи на верх аппарата по сравнению с точкой подачи в сырой газ. Для 6 МПа суммарное снижение потребления метанола при переносе точки ввода метанола на верх аппарата достигает 36,6% масс.

Иная закономерность наблюдается при 12 МПа (Рисунок 5): после сокращения потребления метанола при переносе точки ввода с первой на вторую теоретическую тарелку, при переносе точки ввода выше по высоте дефлегматора происходит значительный рост потребления ингибитора.

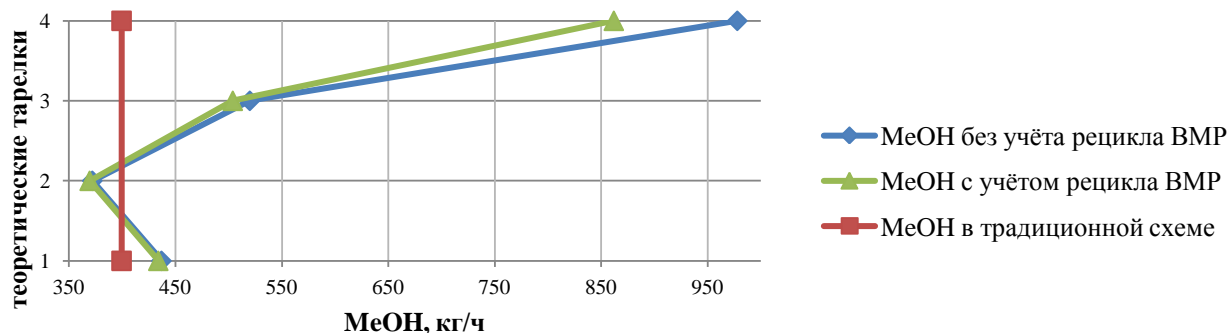


Рисунок 5 – Потребление метанола при различных точках ввода при входном давлении 12 МПа

Наблюдаемые эффекты являются следствием массообменных процессов протекающих в дефлегматоре. При подаче метанола в верхнюю часть аппарата его поступление вниз от точки подачи обеспечивается флегмой, которая является в данном случае транспортирующим агентом метанола. Соответственно, обеспечение безгидратного режима эксплуатации этих секций зависит от количества флегмы и от содержания в ней метанола (Рисунок 6).

В ходе исследования был рассмотрен метод дополнительного сокращения потерь метанола путем рециркуляции концентрированного водометанольного раствора (ВМР) низкотемпературной сепарации в дефлегматор. В целом влияние рециркуляции концентрированного ВМР в дефлегматор носит положительный характер и позволяет снизить потребление метанола для 4 и 6 МПа до 11,9% масс. Для 12 МПа рециркуляция приводит к незначительному увеличению потребления метанола (до 0,7% масс.). Рециркуляция на другие стадии подготовки нецелесообразна ввиду малого количества ВМР с низкотемпературного сепаратора.

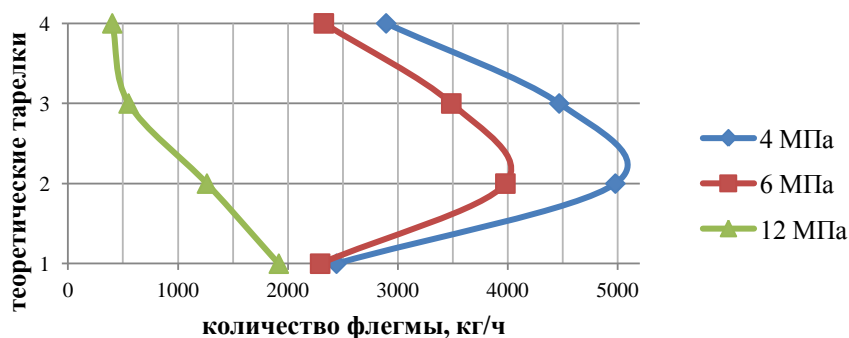


Рисунок 6 - Расход флегмы по высоте аппарата при различных давлениях

Этап 2. При установке дефлегматора вместо промежуточного сепаратора С-2 следует предусмотреть трёхточечный ввод метанола, который будет предупреждать гидратообразование в технологическом оборудовании и трубопроводах в точках понижения температуры: перед блоком теплообменников для защиты от гидратообразования самих аппаратов и технологических трубопроводов до блока промежуточной сепарации; в дефлегматоре блока промежуточной сепарации для обеспечения стабильного плёночного тепломассообмена и защиты от гидратообразования трубопровода подачи газа дефлегмации; перед дроссельным клапаном для обеспечения стабильного процесса однократной сепарации в низкотемпературном сепараторе и защиты от гидратообразования трубопровода сухого отбензиненного газа.

На Рисунке 8 показаны зависимости вводимого в дефлегматор метанола по высоте аппарата в зависимости от давлений для рассматриваемого интервала с учётом расположения зон потенциального гидратообразования, на которые влияет также распределение температур по высоте дефлегматора (Рисунок 7). Из рисунка видно, что при понижении входного давления до 3,6 МПа общая тенденция ингибирования всего количества метанола в верхнюю часть дефлегматора сохраняется.

Однако при дальнейшем снижении давления до 3,24 МПа, она становится обратной и похожей на тенденцию для высоких давлений эксплуатации. Наблюдаемый эффект объясняется изменением растворимости метанола в газовом газе, поднимающемся от куба дефлегматора и в стекающей флегме, т.к. для давления 3,6 МПа наблюдаются оптимальные условия с точки зрения сепарации углеводородов, а при более низком давлении количество тяжелых углеводородов, участвующих в гидратообразовании в газе растет и соответственно растворимость метанола тоже, что ведет к дополнительному его потреблению.

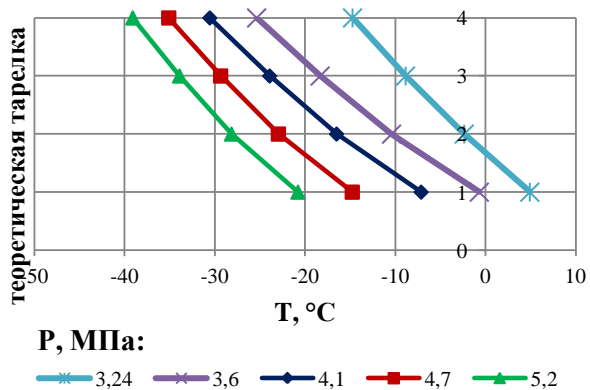


Рисунок 7 – Зависимость температуры газа по высоте дефлегматора

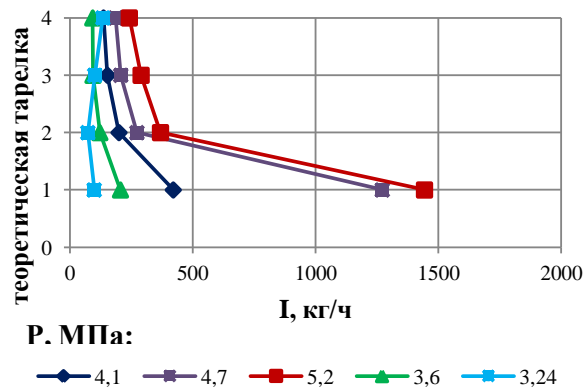


Рисунок 8 – Зависимость суммарного потребления метанола от точки ввода в дефлегматор

На Рисунке 9 показано изменение содержания метанола в газовой фазе и флегме по высоте дефлегматора для краевых давлений исследуемого интервала, 5,2 МПа и 3,24 МПа, соответственно. Из графиков видно, что при подаче метанола в низ дефлегматора при 3,24 МПа наблюдается наименьшее его потребление, в отличие от 5,2 МПа, где оптимальная точка ввода – верхняя часть дефлегматора.

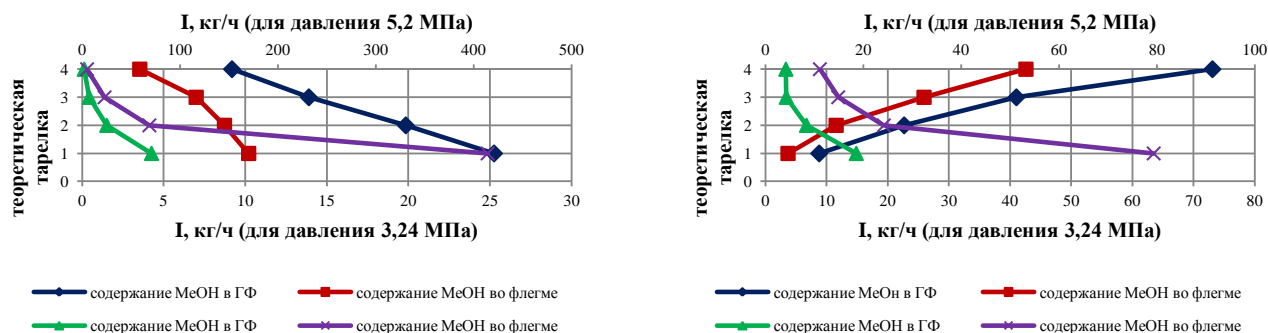


Рисунок 9 – Распределение метанола по высоте дефлегматора

Тем не менее, несмотря на изменение оптимального расположения точки ингибирования, суммарное потребное количество метанола при снижении давления эксплуатации также снижается по параболическому закону (Рисунок 10).

В ходе исследований также было изучено влияние изменения производительности на режимы течения газа и газо-жидкостных смесей в технологических трубопроводах, а также изменение режима ингибирования. С увеличением производительности происходит увеличение падений напоров и резкое повышение средних скоростей потоков. Увеличение диаметров трубопроводов согласно позволяет при увеличении производительности УКПГ по газовому газу до 1,5 млрд.м³/год обеспечить оптимальные скорости потоков: скорости газа снижаются в 2-4,5 раз, жидкости – в 1,8 раз, газо-жидкостных смесей – в 2-3,5 раза. Также при этом происходит уменьшение потерь давления: в трубопроводах газа – в 4,7-46 раз, трубопроводе жидкости – в 4,6 раз, в трубопроводах газо-жидкостных смесей – в 1,7-26 раз.

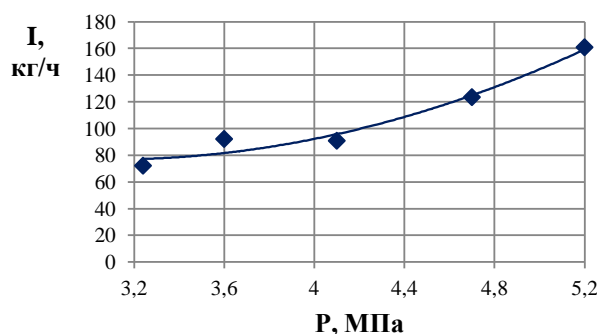


Рисунок 10 – Зависимость оптимального потребления метанола от давления эксплуатации

С увеличением производительности наблюдается пропорциональный рост потребления метанола, отраженный на Рисунке 11. Наблюдаемый эффект обусловлен увеличением количества лёгких углеводородов по массе, а также соответственным увеличением содержания растворенной в газе пластовой воды. Изменениями технологического режима можно пренебречь ввиду незначительного изменения термобарического режима в низкотемпературном сепараторе. Рабочая температура лежит в пределах минус 32,6°С – минус 38,0°С при установленном рабочем давлении 2,68 МПа изб., что и вызывает незначительные флуктуации в режиме ингибирования при рассмотрении одного значения производительности.

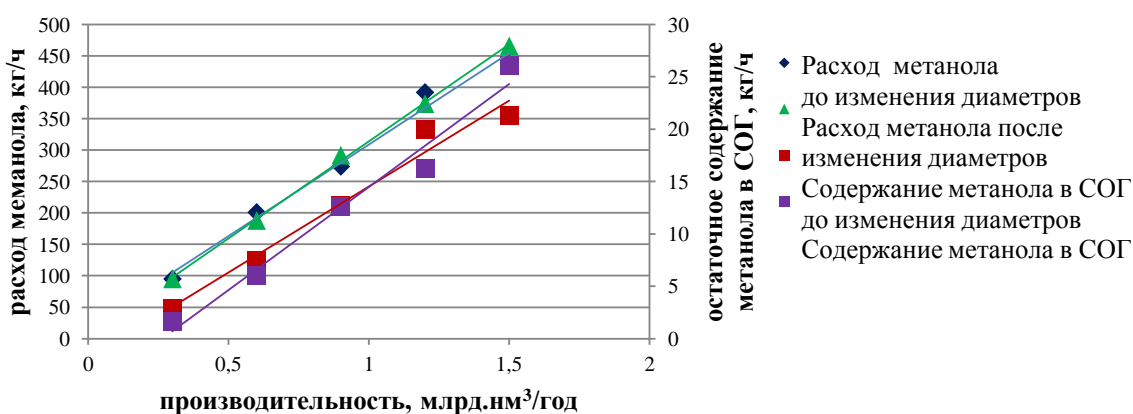


Рисунок 11 – Потребление метанола при различных вариантах загрузки установки

В третьей главе, посвященной экспериментальному исследованию селективной адсорбции метанола композитами «соль в пористой матрице» из смеси «газовый конденсат-метанол», проведён анализ методов синтеза композитов, разработан оптимальный состав композита, а также определены достижимые глубина адсорбции и статическая сорбционная ёмкость при различных температурах выдержки пробы.

Экспериментальная работа выполнена на лабораторной базе Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН в лаборатории энергоаккумулирующих процессов и материалов.

Исследование глубины извлечения метанола композитными адсорбентами проводилось на основе системы «газовый конденсат-метанол», имитирующей систему «газовый конденсат-метанол», путем статической выдержки избытка адсорбента в 0,2% масс. растворе модельной смеси. Анализ содержания метанола в модельной системе до и после статической выдержки проводился методом газовой хроматографии.

По проведённым экспериментам по исследованию глубины адсорбции матриц и ряда синтезированных КСПМ можно заключить о возможной применимости для селективной адсорбции метанола всех синтезированных КСПМ и окиси алюминия (Таблица 1). Остаточное содержание метанола в смеси для данных адсорбентов

находится в пределах 0...10 ppm (0...0,001% масс.), т.е. на границе определяемости разработанным хроматографическим методом. Матрицы на основе угля (PV48E и сибунит) были исключены из дальнейшего рассмотрения ввиду низкой глубины адсорбции, т.е. низкой селективности к метанолу в газовой среде.

Таблица 1 – Показатели глубины адсорбции метанола при температуре 20°C

| Номер | Вид КСПМ | Содержание соли | Начальное содержание метанола, ppm | Конечное содержание метанола, ppm |
|-------|---|-----------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | CaCl ₂ /Al ₂ O ₃ | 27 % | 2000 | 1,20 |
| 2 | CaCl ₂ /Al ₂ O ₃ | 17 % | 2000 | 1,40 |
| 3 | CaCl ₂ /Al ₂ O ₃ | 12 % | 2000 | 2,08 |
| 4 | CaCl ₂ /Al ₂ O ₃ | 7 % | 2000 | 3,01 |
| 5 | CaCl ₂ /Sib | 24 % | 2000 | 10,00 |
| 6 | CaCl ₂ /Sib | 17 % | 2000 | 2,00 |
| 7 | LiBr/Al ₂ O ₃ | 24 % | 2000 | 2,80 |
| 8 | PV48E | – | 2000 | 238,58 |
| 9 | Al ₂ O ₃ | – | 2000 | 4,10 |
| 10 | сибунит (Sib) | – | 2000 | 197,44 |

Методика для газовой хроматографии была разработана для количественного определения метанола в насыщенных углеводородах алканового ряда (н-пентане, н-гексане). Измерение основано на определении анализируемого компонента ионизационно-пламенным детектированием. Анализ проводился на макрокапиллярной колонке с полярной неподвижной фазой (1,2,3,4,5,6-гексо(β-цианэтопен)гексан), нанесённой на Chromosorb P в больших количествах). Методика обеспечивает измерение содержания метанола в газовой среде в диапазоне концентраций от 0,001% масс. до 2,5% масс. Для определения наличия процесса вымывания соли из матрицы адсорбента использовали объёмный метод по Мору.

Исследование статической ёмкости адсорбента проводилось на основе системы «газовый конденсат-метанол» (а также построение изотермы адсорбции), путем статической выдержки недостатка адсорбента в 0,2% масс., 0,5% масс., 1,0% масс., 2,0% масс. и 3,0% масс. растворах модельной системы. Анализ содержания метанола в модельной системе до и после статической выдержки проводился методом газовой хроматографии. Результат определения статической ёмкости Al₂O₃ и КСПМ 24-CaCl₂/Sib представлен на Рисунке 12.

На основе результатов исследования сорбционной ёмкости окиси алюминия (Рисунок 12) по метанолу заключили о нецелесообразности дальнейшего рассмотрения данного адсорбента ввиду его малой ёмкости при содержании метанола более 200 ppm (0,02% масс.).

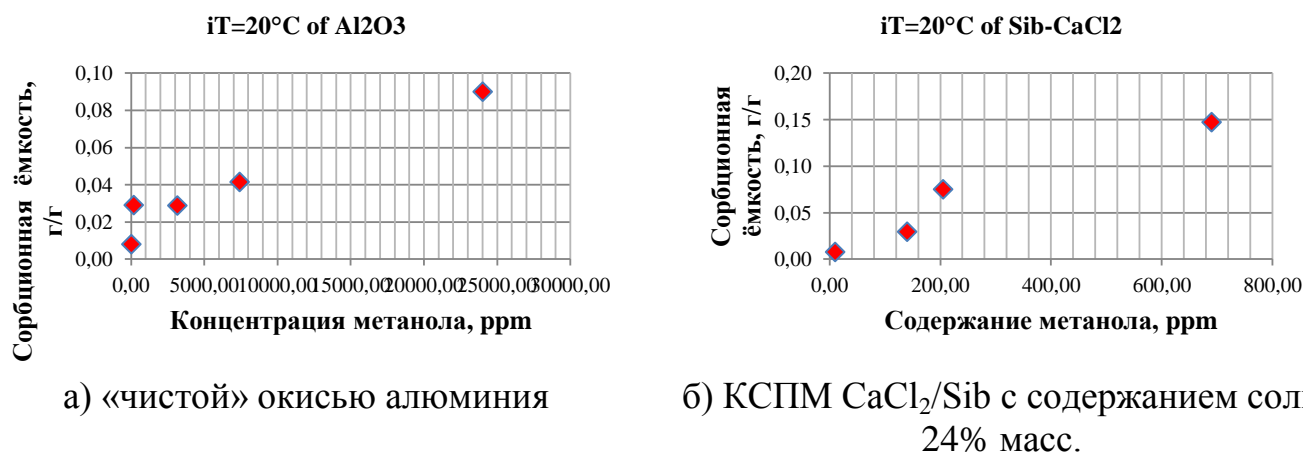


Рисунок 12 – Изотерма адсорбции метанола при 20 °С

Изучение сорбционной ёмкости КСПМ на основе сибунита с содержанием хлорида кальция 24 и 17% масс. показало, что при содержании соли 24% масс. заключили о нецелесообразности дальнейшего рассмотрения данного адсорбента ввиду его малой ёмкости при содержании метанола более 700 ppm (0,07% масс.), при котором наблюдается вытекание внесённой соли из пор матрицы. При уменьшении содержания соли в порах сибунита до 17% масс. ёмкость адсорбента незначительно увеличилась при смещении границы применимости адсорбента в растворах с содержанием метанола до 3000 ppm (0,3% масс.). На основе полученных результатов дальнейшее рассмотрение данных КСПМ не проводилось.

Изучение сорбционной ёмкости КСПМ на основе Al₂O₃ было выполнено для содержания хлорида кальция 7, 12, 17 и 27% масс., а также бромид лития 24% масс. Изучение сорбционной ёмкости КСПМ LiBr/Al₂O₃ с содержанием соли 24% масс. показало нецелесообразность дальнейшего исследования адсорбента ввиду его низкой стабильности при содержании метанола более 500 ppm (0,05% масс.), при котором наблюдается вытекание внесённой соли из пор матрицы.

На базе проведенных испытаний КСПМ CaCl₂/Al₂O₃ был отобран наиболее оптимальный для изучаемого приложения – с содержанием соли 17% масс. Более высокое содержание соли было исключено ввиду низкого порога стабильности адсорбента, несмотря на более высокую сорбционную ёмкость. Повышение стабильности было достигнуто понижением количества внесённой соли, что снизило сорбционную ёмкость, по этой причине КСПМ с содержанием соли 12 и 7 % масс. были также исключены из дальнейшего рассмотрения.

Для выявления влияния температуры процесса адсорбции на результат были исследованы статические сорбционные ёмкости КСПМ CaCl₂/Al₂O₃ с содержанием соли 17% масс. для температурного интервала 0...40 °С (Рисунок 13).

Проведенные эксперименты показали, что влияние температуры носит нелинейный характер в отличие от подобных исследований по газу. Наиболее высокая статическая ёмкость достигалась при температуре испытаний 0 °С.

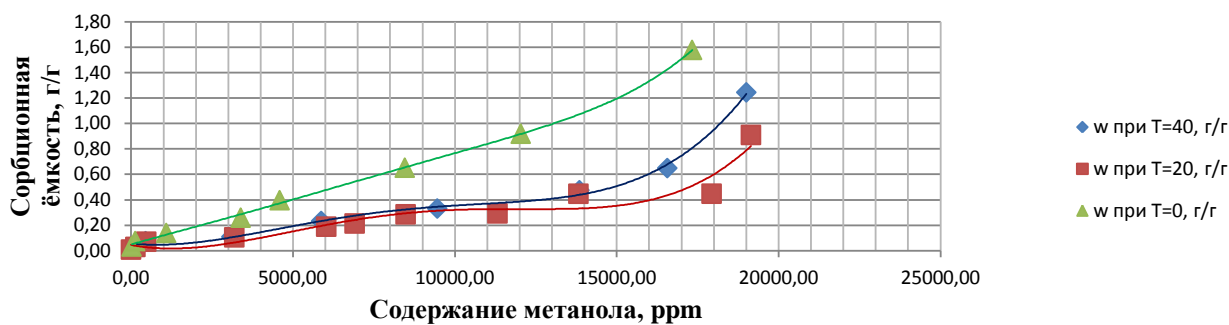


Рисунок 13 – Сравнение изотерм адсорбции метанола КСПМ CaCl₂/Al₂O₃ с содержанием соли 17% масс. при 0, 20 и 40°C

Исследования сорбционной ёмкости КСПМ CaCl₂/Al₂O₃ с содержанием соли 17% масс. (Рисунок 13) обосновало целесообразность дальнейшего рассмотрения данного адсорбента для разработки технологии адсорбции метанола в динамических условиях ввиду оптимального соотношения стабильности при содержании метанола до 18 000 ppm (1,8% масс.) и статической сорбционной ёмкости 0,45 г/г.

В четвертой главе, посвященной разработке комплексной ресурсосберегающей технологии предотвращения гидратообразования в технологических трубопроводах и аппаратах в различных термобарических условиях с использованием метанола, как ингибитора гидратообразования, были разработаны рекомендации к внедрению технологии использования метанола полученного методом селективной адсорбции на основе исследования динамической ёмкости КСПМ CaCl₂/Al₂O₃ с содержанием соли 17% масс.

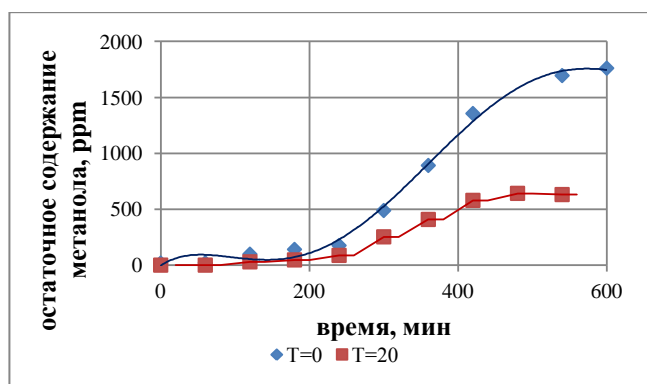
Исследование процесса селективной адсорбции метанола из модельного газового конденсата проводилось на динамической установке при атмосферном давлении. Динамическая установка содержала следующие основные технологические блоки: подготовки модельной смеси, динамического оборудования, адсорбционной очистки, анализа проб.

Модельный газовый конденсат и химически чистый метанол статически выдерживали над прокаленным цеолитом при нормальных условиях в течение 12ч до полной осушки. Далее компоненты отфильтровывали от механических примесей и объёмным методом при нормальных условиях готовили модельную смесь необходимой концентрации. Ёмкость, содержащую готовую модельную смесь, помещали в термостатирующую ячейку, выдерживали в течение 12ч до установления рабочей температуры испытаний. Подготовленную модельную смесь подавали по системе подводящих капилляров в адсорбер при помощи насоса перистальтического с установленной объёмной скоростью испытаний (1-3 см³/мин). Объёмная скорость измерялась расходомером на выходе из адсорбера. Очищенную модельную смесь отбирали с верха адсорбера и направляли на хроматографический анализ. Адсорбер был оборудован термостатирующей рубашкой с циркулирующим

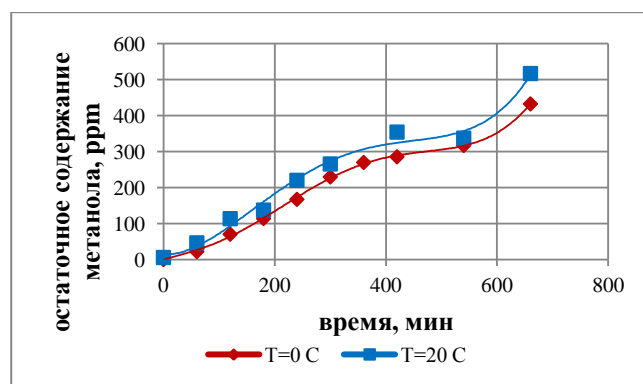
хладагентом-теплоносителем, поступающим из термостатирующей ячейки. Для сокращения нагрузки на термостатирующую ячейку и потерь холода в окружающую среду термостатирующую рубашку и все капилляры термоизолировали. Испытания проводили при 0,03 МПа изб. по перепаду давления в экспериментальной установке.

Регенерацию адсорбента проводили при температуре 150 °С в течение 8ч и дальнейшей продувкой очищенным воздухом. После каждого цикла опытов проводился контроль массы КСПМ и анализ содержания и распределения внесенной соли в матрице при помощи азотной порометрии. Анализ содержания соли в очищенной модельной смеси производили по окончании каждого опыта реакционным методом с раствором азотнокислого серебра.

Сорбционные кривые (Рисунок 14-а), полученные в ходе динамических испытаний КСПМ $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием соли 17% масс. при прокачке через адсорбер модельной смеси с содержанием метанола 1,2% масс. с объёмной скоростью 1 см³/мин., отражают аналогичную тенденцию, полученную в ходе статических экспериментов:



а) при объёмной скорости 1 см³/мин



б) при объёмной скорости 2 см³/мин

Рисунок 14 – Сорбционные кривые КСПМ $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием соли 17% масс.

—сорбционные кривые имеют ступенчатую форму с неявно выраженным плато стадии образования кристаллосольватов. Данная стадия соответствует мольному соотношению хлорида кальция к метанолу 2 моль/моль и лежит во временном промежутке 60...200 мин.;

—сорбционная ёмкость КСПМ при понижении температуры процесса адсорбции значительно увеличивается.

Рисунок 14(б) демонстрирует сорбционные кривые, полученные в ходе проведения динамических испытаний КСПМ на основе окиси алюминия с массовым содержанием хлорида кальция 17 % при прокачке через адсорбер модельной смеси с содержанием метанола 0,5 % масс. Сорбционный характер отражает аналогичную тенденцию, полученную в ходе статических экспериментов и экспериментах, проведенных при отличных объёмных скоростях и начальных концентраций метанола в модельных смесях:

—сорбционные кривые имеют ступенчатую форму с неявно выраженным плато в стадии образования кристаллосольватов. Данная стадия соответствует мольному соотношению хлорида кальция к метанолу 2 моль/моль и лежит во временном промежутке 80...120 мин.;

—сорбционная ёмкость КСПМ при понижении температуры процесса адсорбции также увеличивается.

По результатам проведённых экспериментов по исследованию сорбционной ёмкости отобранного КСПМ на основе окиси алюминия с массовым содержанием хлорида кальция 17% можно заключить о практической применимости в качестве адсорбента для селективного поглощения метанола из модельной смеси газового конденсата с массовым содержанием метанола до 1,2 %. Данный адсорбент стабилен в присутствии метанола до 1,2 % масс. (12 000 ppm) при постоянной прокачке очищаемого продукта при сохранении значительной ёмкости, 0,07 г/г.

На основе проведённого экспериментального исследования процесса сорбции метанола в динамических условиях была разработана комплексная технология

В настоящий газовый конденсат поступает в блок стабилизации конденсата (Рисунок 1), с давлением 2,0 МПа изб. и с температурой минус 50°С направляется на последовательный нагрев в рекуперативном теплообменнике Т-2 и теплообменнике Т-3 с внешним теплоносителем. Газовый конденсат нагревается до температуры 55-60°С, сепарируется в аппаратах С-5/1 при давлении 1 МПа и С-5/2 при давлении 0,2 МПа и выводится из блока к потребителю, как стабильный газовый конденсат, содержащий растворённый метанол. Газ стабилизации высокого и низкого давления, содержащие растворённый метанол направляются на утилизацию на факел высокого и низкого давления соответственно.

Для эксплуатации установки с использованием композита «соль в пористой матрице» необходимо внести изменения в технологическую схему установки (Рисунок 15).

В блоке стабилизации конденсата на линии между теплообменником Т-2 и Т-3 устанавливается два отвода и между ними врезается запорная арматура, которая при работе установки селективной адсорбции всегда находится в открытом состоянии. Газовый конденсат поступает в блок стабилизации конденсата, с давлением 2,0 МПа изб. и с температурой минус 50°С направляется на первичную сепарацию, где отделяется капельная влага, и далее на нагрев в рекуперативном теплообменнике Т-2 до температуры минус 43°С (минус 45°С). Подогретый газовый конденсат направляют в адсорбер АДС-1, находящийся в стадии адсорбции. Очищенный газовый конденсат с температурой минус 35-37°С нагревают до температуры 55-60°С, сепарируют в аппаратах С-5/1 при давлении 1 МПа и С-5/2 при давлении 0,2 МПа и выводится из блока к отребителю, как стабильный газовый конденсат

Разработанная ресурсосберегающий способ селективной адсорбции метанола на основе композита «соль в пористой матрице» позволяет очистить нестабильный конденсат до нормативных требований к газовому конденсату стабильному. При этом, выделенное количество метанола, направленное на рецикл в низкотемпературный узел для ингибирования процесса гидратообразования, позволяет значительно сократить общее количество подаваемого метанола. Так потребление метанола для базовой схемы может быть сокращено на 73,2%, а для комплексной ресурсосберегающей технологии дополнительно сокращает потребление метанола на 76,9%. Таким образом, комплексная ресурсосберегающая технология использования метанола для предотвращения гидратообразования в технологических трубопроводах и низкотемпературных аппаратах сокращает потребление метанола на 85,5% по сравнению с базовой схемой.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1 На основе результатов исследований физико-химических основ формирования гидратов газа и методов предупреждения в технологических трубопроводах и аппаратах выявлены актуальные и в то же время нерешённые задачи, на основе которых сформулированы задачи диссертационного исследования.

2 Проведено математическое моделирование физико-химических свойств сырого газа, на базе которого разработана эффективная технология ввода метанола, основанная на применении процессов многоступенчатого фракционирования в аппарате дефлегмационного типа для совершенствования процесса подготовки природного газа к магистральному транспорту. Показано, что разработанные технические мероприятия могут снизить расход метанола в 4-4,5 раза при подземном хранении и подготовке газа при сохранении требуемого качества, что сокращает эксплуатационные затраты при подготовке природного газа и его дальнейшем трубопроводном транспорте до 10-13 %.

3 Разработаны двухосновные адсорбенты типа композит «соль в пористой матрице» для селективной адсорбции растворённого в деэтанализованном конденсате метанола, как основа ресурсосберегающей технологии применения метанола. Показано, что адсорбент для селективного поглощения метанола на основе окиси алюминия с массовым содержанием хлорида кальция 17% ($Al_2O_3-CaCl_2-17$) обладает значительной статической ёмкостью 0,45 г/г при достаточном уровне стабильности в равновесных насыщенных растворах «конденсат-метанол» и, таким образом, перспективен для практического применения.

4 Предложена комплексная система подготовки и транспорта природного газа с пониженным потреблением метанола, на основе оптимизированной технологии ингибирования газа в теплообменных аппаратах и технологических трубопроводах и использовании метанола, десорбированного после селективной адсорбции. Показано, что разработанный двухосновный адсорбент обладает

значительным, по сравнению с традиционными, уровнем динамической ёмкости 0,07 г/г. Предложены основные технические рекомендации по реализации процесса селективной адсорбции метанола из деэтанализованного конденсата. Показано, что разработанные технические мероприятия позволяют снизить расход метанола в 7-8 раз при сохранении требуемого качества подготовки газа, что сокращает эксплуатационные затраты при подготовке природного газа на станциях ПХГ перед его трубопроводным транспортом до 18,7-23,1 %.

Основные результаты работы опубликованы в 15 научных трудах.

- в ведущих рецензируемых журналах и изданиях, утверждённых ВАК РФ:

1 Колчин, А.В. Повышение эффективности использования метанола в магистральной системе транспорта газа на этапе подготовки / А.В. Колчин, Г.Е. Коробков, А.П. Янчушка, К.Ш. Ямалетдинова // Успехи современного естествознания. – 2018. – №1. – С. 102-108.

2 Мухаметова, Н.Д. Применение элементов фракционирования в процессе комплексной подготовки газа / Н.Д. Мухаметова, А.В. Колчин, А.В. Курочкин, Ф.Р. Исмагилов // Научно-технологический журнал Технологии нефти и газа. - 2018. - №2. - С. 3-7.

3 Колчин, А.В. Оптимизация ингибирования метанолом в магистральной системе транспорта газа на этапе подготовки / А.В. Колчин, А.В. Курочкин, Г.Е. Коробков // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья.– 2016. – №4. –С. 47-53.

4 Колчин, А.В. Оптимизация ингибирования метанолом технологических трубопроводов при низких давлениях эксплуатации / А.В. Колчин, А.В. Курочкин, Г.Е. Коробков // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2017. – №6. –С. 45-49.

5 Мухаметова, Н.Д. Оптимизация термобарических условий подготовки газа методом низкотемпературной сепарации / Н.Д. Мухаметова, А.В. Колчин, А.В. Курочкин, Ф.Р. Исмагилов // Нефтегазовое дело. - 2018. – Т. 16, №4. - С. 79-88.

6 Колчин, А.В. Совершенствование очистки газа и газоконденсата шельфовых месторождений с целью предупреждения образования гидратов в трубопроводе / А.В. Колчин, Г.Е. Коробков, А.П. Янчушка // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – №5 – С. 209-215.

7 Елизарьева, Н.Л. Анализ влияния характеристик газа на эффективность узла редуцирования / Н.Л. Елизарьева, А.В. Колчин, А.В. Курочкин, Г.Е. Коробков // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2015. - №4 (102). – С. 178-186.

- патенты:

8 Патент RU 2016 127 122 А Промысловый комплекс переработки скважинной продукции газоконденсатного месторождения / А.К. Ахтямов, Н.Л. Елизарьева, М.В. Клыков, А.В. Колчин, и др. Бюл. №02. – 12.01.2018. - 2 с.

- в публикациях в изданиях, включённых в международную базу данных Scopus:

9 Mukhametova, N.D. Gas Condensate Field Infrastructure Reengineering on the Declining Production Stage to Increase Profitability of Exploitation / N.D. Mukhametova, A.V. Kolchin, N.L. Elizareva, A.K. Akhtyamov, A.S. Ovechnikov, A.V. Kurochkin // Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, 7-10 November, Abu Dhabi, UAE.- 2016 (<https://doi.org/10.2118/183262-MS>).

10 Elizareva, N.L. Resource Efficient Central Gas Processing Facility with Reduced Methanol Demand / N.L. Elizareva, A.V. Kolchin, A.V. Kurochkin // SPE Russian Petroleum Technology Conference, 26-28 October, Moscow, Russia. – 2015 (<https://doi.org/10.2118/176678-MS>).

11 Kolchin, A.V. Analysis of hydrate formation with the use of neural networks / A.V. Kolchin // SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 30 September-2 October, New Orleans, Louisiana, USA. – 2013 (<https://doi.org/10.2118/167618-STU>).

- в материалах различных конференций:

12 Колчин, А.В. Оптимизация потребления метанола в газотранспортной системе на этапе подготовки природного газа / А.В. Колчин // Трубопроводный транспорт – 2013: материалы IX Международной учебно-научно-практической конференции. УГНТУ, Уфа. 2016. - С. 78-80.

13 Колчин, А.В. Modeling of phase changes in a possible zone of hydrate crystallization / А.В. Колчин, Г.Е. Коробков // Инновации и наукоемкие технологии в образовании и экономике: сборник материалов I международной научно-методической конференции. РИЦ БашГУ, Уфа, 2014. - С. 195-196.

14 Колчин, А.В. Обоснование выбора метода описания фазовых превращений для инженерного расчета условий гидратообразования / А.В. Колчин, Г.Е. Коробков // Трубопроводный транспорт – 2013: материалы IX Международной учебно-научно-практической конференции. УГНТУ, Уфа. 2013. - С. 161-162.

15 Kolchin, A. Analysis of hydrate formation with the use of neural networks technology / A. Kolchin // Book of abstracts “East meets west”, Poland, Krakow. – 2012. - С. 57-58.