

КОМПЛЕКСНЫЙ РЕАГЕНТ С СИНЕРГЕТИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ ДЛЯ ПРОМЫСЛОВОЙ ОБРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

А. Н. Гурбанов

НИПИнефтегаз; Азербайджан, Аз. 1123, г. Баку, тел. (99412) 3735393,
e-mail: q a b d u l a g a @ m a i l . r u

Интенсивный розвиток нафтогазової промисловості Республіки вимагає подальшого розроблення та впровадження нових високоефективних комплексних реагентів для промислової підготовки газу до транспортування. В процесі видобування, збору та транспортування газу в умовах моря у зв'язку із зміною термодинамічних показників у системі виникають технологічні ускладнення.

Наведено результати фізико-хімічних і технологічних показників розробленого нового комплексного реагенту на основі місцевих хімічних продуктів. Виявлено, що запропонована композиція інгібітору володіє синергетичними властивостями. Також наведено результати промислових випробувань запропонованого комплексного реагенту для осушення газу, з метою запобігання утворення гідратів і відкладення мінеральних солей в системі видобування і промислової підготовки природного газу до транспортування.

За результатами випробування комплексного реагенту для промислової обробки природного газу вибрано оптимальний склад реагенту і технологічний режим роботи установки комплексної підготовки газу до далекого транспортування.

Ключові слова: композиція, гідрат, абсорбент, солевідкладення, газоконденсат, осушення, вуглеводні

Интенсивное развитие нефтегазовой промышленности Республики требует разработки и внедрения новых высокоэффективных комплексных реагентов для промышленной подготовки газа к транспорту. При добыче, сборе и транспорте газа в условиях моря в связи с изменением термодинамических показателей в системе образуются технологические осложнения.

Приведены результаты физико-химических и технологических показателей разработанного нового комплексного реагента на основе местных химических продуктов. Выявлено, что предлагаемая композиция ингибитора обладает синергетическими свойствами. Также приведены результаты промышленных испытаний предложенного комплексного реагента для осушки газа, предотвращения образования гидратов и отложения минеральных солей в системе добычи и промышленной подготовки природного газа к транспорту.

По результатам испытания комплексного реагента для промышленной обработки природного газа выбран оптимальный состав реагента и технологический режим работы установки комплексной подготовки газа к дальнему транспорту.

Ключевые слова: композиция, гидрат, абсорбент, солеотложения, газоконденсат, осушка, углеводороды

Intense development of oil and gas industry in the Republic requires the development and implementation of new highly efficient complex reagents for pre-transportation gas treatment. During the extraction, collection and transportation of gas under offshore conditions changes of thermodynamic indicators lead to technological complications.

The article provides the results of analysis of physical-chemical and technological indicators of new complex reagent developed on the basis of local chemical products. It is revealed that proposed inhibitor composition possesses synergetic properties. The proposed reagent has been industrially tested for gas dehydration, hydrates formation and mineral deposits prevention in gas production and treatment systems and the results of tests are provided.

On the basis of test results the optimal composition of reagent and technological regime of the unit for preparation of gas for further transport are selected.

Keywords: composition, hydrate, absorbent, mineral deposits, gas condensate, dehydration, hydrocarbons

Интенсивное развитие газовой промышленности в Республике, введение в эксплуатацию крупных морских газоконденсатных месторождений требует создания новых технологических процессов, а также эффективных реагентов для качественной обработки природного газа с целью подготовки его к транспортировке. Опыт эксплуатации установок комплексной подготовки газа показал, что некачественная его обработка на промыслах обусловлена отсутствием надежных и современных технологических процессов, высокоэффективных доступных реагентов для осушки и очистки газа, а также ингибиторов гидратообразования.

В процессе промышленной обработки газа серьезные технологические осложнения возникают при наличии в его составе агрессивных

примесей (H_2S , CO_2), минеральных солей, приводящих к образованию гидратов, коррозии промышленного оборудованию, отложению солей в отдельных узлах промышленного оборудования и установок комплексной подготовки газа [1,2].

В мировой практике для очистки природных и нефтяных газов от кислотных компонентов, а также осушки его от влаги широкое распространение получил абсорбционный способ с использованием жидких поглотителей.

Наличие в республике крупных месторождений природного газа делает актуальной проблему разработки новых реагентов для осушки газа от влаги на основе нефтехимических продуктов отечественного производства.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні властивості продуктів, що входять до складу композиції

Исходные компоненты	Плотность, кг/см ³	Кинематическая вязкость при 20°C	Температура замерзания композиции, °C	Температура регенерации, °C	Растворимость		
					в воде	в спирте	в углеводородном конденсате
ППГ	1020-1040	50,5	-67	140-150	+	+	-
ИС	815	3	- 70	88	+	+	-+
ПАВ	1230	Н.б. 300	-15	102-105	+	+	-

С целью повышения качества подготовки и надежности транспортировки природного газа на газоконденсатных месторождениях, отвечающих требованиям отраслевого стандарта, требуется разработка новых высокоэффективных, экологически чистых реагентов для одновременной осушки газа и предотвращения образования гидратов в системе его промышленной подготовки и транспортировки.

С целью снижения себестоимости процесса обработки природного газа и обеспечения нормального транспорта его к потребителю разработана эффективная и экономичная композиция комплексного действия с синергетическими свойствами на основе нефтехимических продуктов отечественного производства является весьма актуальной.

Для разработки нового состава реагента нами были исследованы физико-химические свойства серии реагентов, производимых химической отраслью Республики.

Для этого отобраны образцы различных химических реагентов, и в лабораторных условиях проведены экспериментальные исследования по определению их основных физико-химических и технологических показателей.

Результаты экспериментов показали, что среди исследуемых реагентов для осушки газа, предотвращения гидратообразования и солеотложения наиболее эффективным является композиция ингибиторов, создаваемых на основе полипропиленгликоля (ППГ) с добавкой изопропилового спирта (ИС) и поверхностного активного вещества (ПАВ). Основные физико-химические свойства ППГ, ИС и ПАВ подробно описаны в работе.

В лабораторных условиях были изучены физико-химические свойства каждого продукта, входящего в состав нового многофункционального реагента при различных соотношениях исходных компонентов. Результаты исследований приведены в таблице 1.

По предварительным исследованиям как наиболее эффективная была выбрана композиция при следующем соотношении компонентов (в % вес.): ППГ – 80-85; ИС – 8-10; ПАВ – 0,1-0,3. Все дальнейшие опыты проводились с композицией вышеуказанного состава. Результаты опытов по определению температуры замерзания водных растворов композиции приведены в таблице 2.

Таблиця 2 – Залежність температури замерзання від концентрації водних розчинів композиції

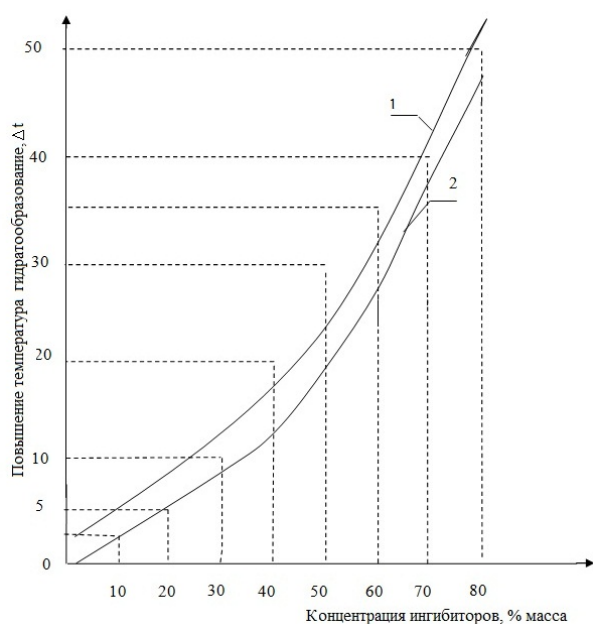
композиция, % (вес.)	вода, % (вес.)	температура замерзания, °C
10	90	- 0,4
20	80	- 10,0
30	70	- 20,0
40	60	- 34,0
50	50	- 42,0
60	40	- 60,0
70	30	- 62,0
80	20	- 67,0
90	10	- 48,0
100	0	- 44,0

Одним из положительных показателей композиции ингибитора является ее низкая температура замерзания. Например, 70-80% раствор ее замерзает при температуре минус 62-67^бС, полностью смешивается с водой в любых соотношениях.

Низкая температура замерзания композиции позволяет использовать ее для предотвращения гидратообразования в процессе промышленной подготовки газа в широком интервале температур.

Степень понижения равновесной температуры гидратообразования природного газа определялась на лабораторной установке по известной методике [3-5].

В ходе исследования были сняты показатели давления и температуры, которые соответствовали условиям образования гидратов исследуемого газа в зависимости от концентрации водных растворов композиции и традиционного ингибитора, широко применяемых для предотвращения гидратообразования при подготовке к транспорту газа моноэтиленгликолем. Сравнительные результаты опытов приведены на рисунке 1, из которого видно, что водные растворы композиции ингибитора обладают хорошими антигидратными свойствами, поэтому предлагается использование его в технологии подготовки природного и компримированного газа к транспорту.



1 – композиції інгібітора;
2 – моноетиленгліколь

Рисунок 1 – Залежність зниження температури гідратоутворення газу от концентрації водних розчинів інгібітора

Исследования по определению эффективности в качестве ингибитора солеотложения проводились на лабораторной установке. Для проведения опытов была использована пластовая вода общей минерализацией 20-25 г/л.

Пластовая вода заливалась в сосуд, из которого через дозатор вместе с потоком природного газа поступала на образец, помещенный в нагревательную печь. Температуру в печи поддерживали в пределах 105-125⁰С.

По окончании эксперимента образец осушали при температуре 125⁰С, затем взвешивали для определения количества отложений на его поверхности и далее рассчитывали эффективность композиции относительно предупреждения солеотложения.

В таблице 3 представлены результаты исследований композиции в качестве ингибитора солеотложения.

Таблица 3 – Эффективность использования композиции ингибитора по результатам исследования

Содержание композиции в пластовой воде, мг/л	Количество осадка в теплообменной поверхности образца, г	Защитный эффект, %
0	0,442	---
10	0,142	68,5
20	0,084	81,0
30	0,064	85,5
40	0,058	86,8

Из таблицы 3 видно, что использование композиции позволяет достичь высокого защитного эффекта предотвращения отложения

солей в стволах скважин, отдельных узлах установок комплексной подготовки газа и на теплообменных поверхностях установок регенерации осушителей газа.

Исследования вспенивающих свойств композиции проводились на лабораторной установке, которая представляет собой стеклянный абсорбер высотой 950 мм, диаметром 40 мм. В нижней части абсорбера имеется сетчатая тарелка, под которую поступает газовый поток. Абсорбер по всей высоте градуирован.

Целью данной работы является разработка и внедрение новых эффективных и экономичных ингибиторов для подготовки газа к дальнейшей транспортировке, осуществление мероприятий по охране окружающей среды при рациональном использовании природных ресурсов страны, а также создание малоотходных технологий. Изучены физико-химические свойства сточных вод, образующихся при производстве пропиленгликоля, и в ходе лабораторных исследований определены следующие соотношения компонентов (мас. %): глицерин – 2,0; смесь монодиглицеридов карбоновых кислот – 2,5; эпихлоргидрин – 4,0; хлористый натрий – 18,0; едкий натр – 0,5; вода – остальное.

Чтобы определить возможность использования сточных вод в качестве ингибитора гидратообразования, проводили лабораторные исследования по изучению зависимости температуры замерзания от концентрации водных растворов предлагаемого ингибитора. Откуда видно, что новый ингибитор и его водные растворы имеют низкую температуру замерзания.

Исследовано изменение вязкости ингибитора при различных его концентрациях и температурах. В результате обнаружено, что понижение температуры не влечет резкого увеличения вязкости сточных вод, что дает возможность использовать их для промышленной обработки природного газа при относительно низких температурах.

Исследования проводили по следующей методике: компоненты перемешивали в мерной стеклянной пробирке со шлифованной пробкой в течении минуты после чего смесь отстаивали 10мин, после чего фиксировали переход слоев. Растворимость компонентов изучали при температуре 18⁰С. Под словом "растворимость" в данном случае подразумевается перемещение линии раздела фаз в зависимости от условий проводимого опыта.

Установлено, что углеводородный конденсат и индивидуальные углеводороды практически нерастворимы в сточных водах, поэтому не оказывают отрицательного влияния на свойства нового ингибитора гидратообразования. В результате исследования определили, что при использовании различных концентраций нового ингибитора, снижение равновесной температуры начала гидратообразования составляет 20-25⁰С

Эффект от ее снижения достигается за счет наличия в сточных водах глицерина, смеси его эфиров, хлористого натрия, так как глицерин

является многоатомным спиртом, а многоатомные спирты и растворы солей сами по себе хорошие ингибиторы гидратообразования. Результаты также показали, что добавление к сточной воде метанола или гликолей значительно снижает температуру ее замерзания и улучшает ингибирующие свойства, что имеет большое значение при подготовке газа к транспортировке, особенно в условиях относительно низких температур. Поэтому исследовали также физико-химические свойства систем сточная вода – метанол и сточная вода – полипропиленгликоль (ППГ).

На основании полученных данных установлено, что предлагаемую композицию можно применять в качестве ингибитора гидратообразования при промышленной обработке природного газа в условиях умеренной климатической зоны. Сточная вода, являющаяся побочным продуктом отечественного производства пропиленгликоля, имеет достаточную промышленную базу и значительно дешевле, чем другие ингибиторы. Она нетоксична и не образует токсичных соединений в воздушной среде в присутствии других веществ или факторов, не обладает способностью к проникновению сквозь кожу, не оказывает поражающего воздействия на организм человека, пожаровзрывобезопасна, не требует специальных мер и средств для защиты обслуживающего персонала.

Многолетний опыт использования установок регенерации гликолей показывает, что необходимо постоянное усовершенствование их с целью получения высококонцентрированного гликоля и улучшения качества обрабатываемого газа. Кроме того, большое значение имеет определение потерь ингибитора в процессе регенерации.

Учитывая вышеизложенное, в лабораторных условиях нами изучались регенерационные свойства ППГ и его водных растворов при различных концентрациях и температурах регенерации.

Опыты проводили на установке разгонки в пределах температур 105-150°C. Результаты экспериментов приведены на рисунке 1, из которого видно, что при температуре регенерации 150°C без применения вакуума концентрация ППГ достигает 99%, а ДЭГа – всего лишь 91-92%.

Установлено, что водные растворы ППГ регенерируются при более низких температурах. Это связано со сложностью состава полипропиленгликоля и объясняется тем, что между молекулами абсорбата и абсорбента имеется непрочная связь, которая легко разрывается при нагревании раствора.

Одним из основных показателей абсорбентов является их термическое разложение в процессе регенерации. С целью изучения этого явления нами проводились исследования регенерации полипропиленгликоля и ДЭГа при высоких температурах, причем после каждого опыта определялся химический состав ППГ и ДЭГа с целью выяснения степени их разложения.

При равных условиях и температуре регенерации разложение полипропиленгликоля не наблюдается, а диэтиленгликоль почти полностью разлагается, что приводит к отложению последнего в колоннах регенерации и отдельных узлах установки осушки газа, что, в свою очередь, нарушает режим работы установки. При проведении экспериментов в пределах каждой температуры регенерации гликолей (160-200°) определяли их физико-химические свойства. Замечено, что до температуры регенерации (200°C) никаких изменений в структуре ППГ не происходит, а диэтиленгликоль при этом теряет практически все первоначальные физико-химические свойства.

Для сравнения с физико-химическими свойствами полипропиленгликоля нами изучались регенерационные свойства широкого используемого ДЭГа и его водных растворов в идентичных условиях. Результаты опытов представлены на рисунке 1, из которого видно, что при температуре регенерации (150°C) концентрация регенерированного диэтиленгликоля достигает 92% вес., в этих же условиях концентрация регенерированного ППГ приближается к 99,5% вес. Как известно, для получения высококонцентрированного ДЭГа необходимо применение вакуума или высокой температуры регенерации (163°C).

Регулирование количества газового потока проводилось ротаметром марки РС-3. Для проведения опытов абсорбер заполняли 0,3 л композиции при различных ее концентрациях (10-95%) и температурах (от +40 до минус 10°C). Газ подавался под тарелку в нижнюю часть абсорбера, где контактировал с рабочим раствором; скорость газа изменялась от 0,1 до 0,2 м/с. Результаты исследований показали, что при различных условиях эксперимента вспенивание композиции не наблюдается.

Изменение температуры окружающей среды и обрабатываемого газа приводит к изменению вязкости ингибитора. В связи с этим, была определена вязкость водных растворов композиции при различных концентрациях (60-100% вес.) и температурах (+20 – минус 10°C). Опыты проводились по существующей методике.

Результаты исследований показали, что понижение температуры не влечет за собой резкого увеличения вязкости композиции, а это позволяет использовать ее для промышленной обработки природного газа при относительно низких температурах.

Для определения возможных потерь углеводородного конденсата с композицией, и наоборот, была изучена взаимная растворимость системы композиция + углеводородный конденсат, системы композиция + углеводородный конденсат, а также композиции и индивидуальных углеводородов. Опыты проводились при различной температуре и концентрации водных растворов композиции. Полученные результаты приведены в таблице 4.

В процессе исследований установлено, что растворимость конденсата в композиции незна-

Таблиця 4 – Зависимость растворимости конденсата в композиции от ее температуры и концентрации

Концентрация смеси, % (вес.)		Растворимость конденсата в композиции при различных температурах, °С							
композиция	вода	0		20		40		60	
		% вес	Г, л	% вес	г/л	% вес	г/л	% вес	г/л
100	0	0,016	0,17	0,030	0,36	0,036	0,39	0,036	0,41
80	20	0,014	0,15	0,028	0,31	0,031	0,35	0,034	0,38
60	40	0,013	0,13	0,026	0,27	0,027	0,30	0,02	0,35
40	60	0,011	0,10	0,020	0,23	0,020	0,26	0,021	0,28
20	80	0,007	0,07	0,017	0,18	0,018	0,21	0,020	0,22
5	95	0,002	0,02	0,008	0,08	0,012	0,12	0,014	0,16

чительна и при температуре от 0 до +60°C составляет соответственно 0,016 - 0,036 % (вес.).

Важным показателем использования композиции в системе добычи и промышленной подготовки газа являются ее регенерационные свойства. Регенерация водных растворов композиции проводилась обычной разгонкой, концентрация насыщенных и регенерированных растворов композиции определялась химическим методом (ГОСТ 8287-57).

Результаты эксперимента показали, что концентрация регенерированной композиции, при температуре 130-145°C приближается к 92-96% (вес.) следовательно, композиция является эффективным ингибитором для защиты промышленного оборудования от предупреждения солеотложения и гидратообразования.

Результаты исследований также показали, что новая композиция многофункционального действия обладает синергетическими свойствами.

Защитное действие разработанной композиции намного превышает действие индивидуальной компонент, входящих в состав комплексного ингибитора.

На основании лабораторных испытаний был выбран следующий оптимальный состав композиции, % (вес.):

Полипропиленгликоль (ППГ) – 85
 Изопропиловый спирт (ИС) – 10
 ПАВ – 0,3
 Вода – остальное

Указанному составу композиции соответствуют следующие значения физико-химических показателей:

Плотность композиции – 1035 кг/м³
 Вязкость при 20°C – 18 сСт
 Температура замерзания – 64°C
 Температура регенерации – 130-145°C

С целью эффективного использования композиции при промышленной обработке газа необходимо выдерживать остаточную концентрацию насыщенной композиции не ниже 60% вес.

В ходе исследование установлено, что добавка поверхностного активного вещества смесь полипропиленгликоля и изопропанола позволяет получить синергетическую композицию, которая способствует комплексному ре-

шению вопросов осушки газа, предотвращения гидратообразования и отложения минеральных солей в системе добычи и промышленной обработки природного газа.

Результаты опытно-промышленного испытания комплексного ингибитора гидратообразования и солеотложения на газоконденсатное месторождения в НГДУ им. Н.Нариманова ПО «Азнефть» где имеют место вышеуказанные осложнения, подтвердило его эффективность.

Эффективность ингибирования определялась периодическими анализами продукции газоконденсатных месторождений: качества газа и отложения солей на установке комплексной подготовки газа, определения их концентрации в поступающем растворе и периодическими визуальными наблюдениями осаждения солей на газопромышленных оборудованьях. Следует отметить, что при испытании композиции ингибитора норма расход его составил 6,5-7,0 кг/1000 м³ газа. Результаты промышленные испытания композиции ингибитора приведены в таблице 5, из которой видно, что композиция обеспечивают точки росы осушенного газа по влаге минус 9-12 °С и при этом удовлетворяет качеству промышленной обработки газа. Эффект защиты от солеотложения достигает соответственно 85-86%.

ВЫВОДЫ

В состав комплексного ингибитора входят недорогие и недефицитные продукты, ингибитор сохраняет свои качества при длительной эксплуатации; вспенивание и растворимость в углеводородном конденсате не наблюдались.

В период испытаний композиции никаких осложнений в работе установки подготовки газа и скважины не наблюдалось.

Промышленные испытания комплексного ингибитора в системе обработки газа доказали возможность его использования на других газовых и газоконденсатных месторождениях, на которых наблюдаются вышеуказанные промышленные осложнения.

Таблиця 5 – Результати опытно-промислових випробувань комплексного абсорбента на установці підготовки газу

Газ			Концентрація насиченими водяними парами композиції % мас.	Концентрація регенерованої композиції % мас.	Температура регенерованої композиції, °Ж	Температура точки роси осушеного газу, °С	Продуктивність установки, по газу, млн. м ³ /сут	Потери композиції, г/1000м ³ газу	Кількість подаваного композиції в газовий потік, кг/1000 м ³	Защитний ефект, по солевоткладенню (содержание солей 20г/л)
Давлення, МПа		Температура, °С								
на вході абсорбера	на виході абсорбера	на вході абсорбера								
3,2	3,0	18,5	95,5	98,5	145	мінус 6,5	0,750	20-25	7	86,5
3,2	3,0	17,8	95,5	98,0	145	мінус 6,0	0,750	20-25	7	86,5
3,0	2,9	18,6	94,5	98,0	145	мінус 6,0	0,750	20-25	7	85,8
3,1	3,0	18,2	94,5	98,5	145	мінус 7,0	0,760	20-25	7	85,3
3,0	2,9	18,4	94,5	98,0	145	мінус 6,0	0,795	20-25	7	86,4
3,0	2,9	18,5	95,5	97,0	140	мінус 5,5	0,785	20-25	7	85,8
3,1	2,9	18,8	95,5	98,0	142	мінус 6,0	0,785	20-25	7	86,5
3,2	3,1	18,5	95,5	98,0	144	мінус 6,0	0,780	20-25	7	85,8
3,2	3,1	18,5	94,5	98,5	145	мінус 6,5	0,780	20-25	7	86,4

Литература

1 Расулов А. М. Борьба с гидратообразованием / А.М. Расулов // Газовая промышленность. – 2002. – № 2. – С. 50-53.
 2 Бекиров Т. М. Технология обработки газа и конденсата / Т.М.Бекиров, Г.А.Ланчаков. – М.: Недра, 1997. – 362 с.
 3 Гурбанов А. Н. Выбор и исследование нового ингибитора для подготовки газа к транспорту // Нефтепромысловое дело. – 2009. – № 7. – С. 56-63.

4 Бухгалтер Э.Б. Метанол и его использование в газовой промышленности / Э.Б. Бухгалтер. – М.: Недра, 1986. – 238 с.
 5 Гурбанов А. Н. Промышленные испытания монопропиленгликоля в качестве осушителя природного газа / Гурбанов А. Н. // Нафтогазова енергетика. – 2011. – № 1(14). – С.29-33.

*Стаття надійшла до редакційної колегії 02.10.14
 Рекомендована до друку професором Кондратом Р.М. (ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)
 професором Ісмайловим Г.Г. (НІПНафтогаз, м. Баку, Азербайджан)*