

Казанский Федеральный Университет
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов¹

Kazan Federal University,
Department of high-viscosity oils and natural bitumen

Российское газовое общество²
Russian Gas Society

Анализ Астраханского газоконденсатного месторождения (АГКМ)
Технологии, применяемые на АГКМ, пути развития. Составление
технологических блок-схем по подготовке и переработке природного
газа и газового конденсата

Analysis of the Astrakhan gas condensate field (AGCM) Technologies used at
the AGCM, development paths. Preparation of technological flowcharts for
the preparation and processing of natural gas and gas condensate

Хисамутдинов Радмир Рифкатович, Khisamutdinov Radmir Rifkatovich ^a

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ^b

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich ^c

магистрант кафедры высоковязких нефтей и природных битумов ^a

кандидат технических наук, доцент кафедры высоковязких нефтей и природных битумов,
член экспертного совета РГО, и.о. руководителя группы «Водородная и альтернативная,
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой высоковязких нефтей и
природных битумов

Казань, Россия

kemalov@mail.ru, gasparini.rt@gmail.com

Аннотация: изучение газа Астраханского газоконденсатного месторождения, проектирование, составление технологической блок-схемы по добыче, подготовке и переработке природного газа и газового конденсата данного месторождения

Ключевые слова: газоконденсатное месторождение, добыча, подготовка и переработка природного газа и газового конденсата

Abstract: study of gas from the Astrakhan gas condensate field, design, preparation of a technological flowchart for the extraction, preparation and processing of PG and GC of this field.

Keywords: gas condensate field, extraction, preparation and processing of natural gas and gas condensate

Введение (Introduction)

Проведем подробный экскурс по данному месторождению и подготовке получаемого сырья. ООО «Газпром добыча Астрахань» — крупнейший газохимический комплекс, не имеющий аналогов в России. В настоящее время Общество объединяет в технологическую цепь 14 структурных подразделений. Основными видами деятельности ООО «Газпром добыча Астрахань» являются:

- добыча газа и газового конденсата;
- производство и реализация серы, товарного газа, бензина, дизельного и котельного топлива, сжиженных газов;
- капитальный ремонт основных фондов;
- охрана окружающей среды при всех видах деятельности;
- обеспечение производства технологической связью и автоматизированными системами управления;
- осуществление грузовых и пассажирских перевозок;
- профессиональное обучение, повышение квалификации персонала.

По итогам проведенного пересчета запасов левобережной части Астраханского газоконденсатного месторождения (ГКМ) прирост промышленных запасов на лицензионном участке ООО «Газпром добыча Астрахань» составил 510 млрд куб. м газа и 146,8 млн т газового конденсата. С момента освоения месторождения на Астраханском ГКМ добыто 220 млрд куб. м газа. Таким образом, прирастив запасы на 510 млрд куб. м компенсирован объем добытых за три десятилетия ископаемых.

1. Газоконденсаты Астраханского газоконденсатного месторождения: современное состояние

Астраханское газоконденсатное месторождение (АГКМ), расположенное в юго-западной прибортовой зоне Прикаспийской впадины, 60 км севернее г. Астрахани, было открыто в 1976 г. и введено в эксплуатацию в 1986 г. Месторождение является крупнейшим в Европейской части России и уникальным по запасам и флюидалному составу [1, 2].

Формирование АГКМ обусловлено палеотектоническими, геохимическими и термодинамическими процессами, проходившими в карбонатных толщах среднего и нижнего карбона. Литологическая и тектоническая обособленность Астраханского свода явилась благоприятным фактором для формирования замкнутой, изолированной газогидродинамической системы с особыми условиями для накопления углеводородов, образования сероводорода и углекислого газа, а также возникновения жёстких термобарических условий залегания пластовых флюидов [1–3].

Начальное пластовое давление месторождения составляет 61,2 МПа на глубине 4050 м, пластовая температура – 110⁰С. Потенциальное содержание углеводородов C₅+ изменяется по площади месторождения от 221 до 320 г/м³ газа сепарации (в сред-нем – 265 г/м³), давление начала конденсации варьируется от 38 до 42 МПа [4]. В настоящее время разрабатывается только лицензионный участок ООО «Газпром добыча Астрахань», на котором сосредоточены основные запасы углеводородного сырья (более 65 %) [1].

Авторами статьи проведены анализ современного состояния физико-химических характеристик конденсатов, отобранных в 2012–2013 гг. при испытании 20 эксплуатационных скважин АГКМ, и оценка качества различных топливных фракций.

Таблица 1 – Текущее пластовое давление на скважинах в период отбора проб конденсатов

| № скв. | Текущее пластовое давление, МПа |
|--------|---------------------------------|
| А-1 | 37,11 |
| А-2 | 38,40 |
| А-3 | 49,51 |
| А-4 | 46,92 |
| А-5 | 44,32 |
| А-6 | 47,68 |
| А-7 | 54,12 |
| А-8 | 50,20 |
| А-9 | 48,85 |
| А-10 | 45,06 |
| А-11 | 39,54 |
| А-12 | 40,06 |
| А-13 | 47,89 |
| А-14 | 38,93 |
| А-15 | 46,05 |
| А-16 | 47,76 |
| А-17 | 45,83 |
| А-18 | 46,38 |
| А-19 | 49,06 |
| А-20 | 48,57 |

В таблице 1 приведены значения пластового давления, замеренные на момент отбора образцов конденсатов. Как видно из данных таблицы, текущее пластовое давление на момент отбора проб конденсатов из скважин равно или выше давления начала конденсации. Минимальное текущее пластовое давление отмечается на скв. А-1 (37,11 МПа) и А-2 (38,40 МПа). Физико-химические характеристики стабильных конденсатов определялись экспериментально в процессе лабораторного анализа в соответствии с требованиями действующих ГОСТов и методик. Стабилизация конденсатов проводилась на лабораторной установке дегазации при 50⁰С. По величине плотности (797,1–811,1 кг /м³) конденсаты относятся к типу тяжелых. Об этом свидетельствуют и данные фракционного состава. Температура выкипания 10%-ных отгонов варьируется в интервале 89,5–98,5⁰С; 50%-ных отгонов – в интервале 180,3–193,0⁰С; 80%-ных отгонов – в интервале 297,1–310,0⁰С. Конец кипения конденсатов превышает 360

$^{\circ}\text{C}$. До 360°C выкипает 88,7–89,6 % объемов конденсатов. В конденсатах присутствуют твердые парафины в количестве 2,14–3,10 % масс. и смолистые соединения – 0,50–1,01 % масс.

Конденсаты и все их фракции характеризуются резким запахом сернистых соединений, содержание которых в конденсатах варьируется в пределах 1,08–1,23 % масс.

На основании анализа физико-химических характеристик установлено, что конденсаты похожи по всем параметрам, но не идентичны. Наблюдаемые различия в величинах плотностей – до 10 кг/м^3 , во фракционном составе – до 10°C по точкам выкипания 10, 50, 80 % об.; по содержанию твердых парафинов – до 0,53 % масс., смол силикагелевых – до 0,2 % масс.; по температурам помутнения – до 9°C , температурам застывания – до 12°C .

Плотности конденсатов из скв. А-1, А-2 и А-5 (797,1–799,3 кг/м^3) ниже плотностей конденсатов из других скважин (800,7–811,1 / см^3). Однако для совместной переработки конденсатов эти различия незначительны.

Разгонка конденсатов для построения кривой истинных температур кипения (ИТК), а также на фракции группового углеводородного состава и топливные фракции проводилась на автоматической установке фракционированной разгонки нефтей фирмы Fisher в соответствии с ASTM 2892 и ASTM 5236.

Поглощение газообразных сернистых соединений осуществлялось с помощью 10%-ного раствора хлористого кадмия в блоке сероочистки установки. Сравнительная характеристика конденсатов, отобранных в период 2012–2013 г.г., по фракционному составу приведена на рис. 1.

Можно отметить, что кривые фракционных составов в целом однотипны по виду и расположены близко друг к другу, однако фракционные составы конденсатов не идентичны. Так, конденсаты из скв. А-1 и А-5 содержат в своем составе большее количество легких фракций (верхние кривые на рис.1), чем конденсаты из других скважин,

а конденсат из скв. А-13 – большее количество высококипящих фракций (нижняя кривая). Компонентный состав нормальных и изопреноидных алканов стабильных конденсатов АГКМ исследовался на газовом хроматографе Varian CP-380, снабженном 50- метровой капиллярной колонкой (CP-Sil 5 CB) и пламенно-ионизационным детектором, в режиме программирования температуры. Обработка хроматограмм и их расчет проводились с использованием прикладной программы Galaxie.

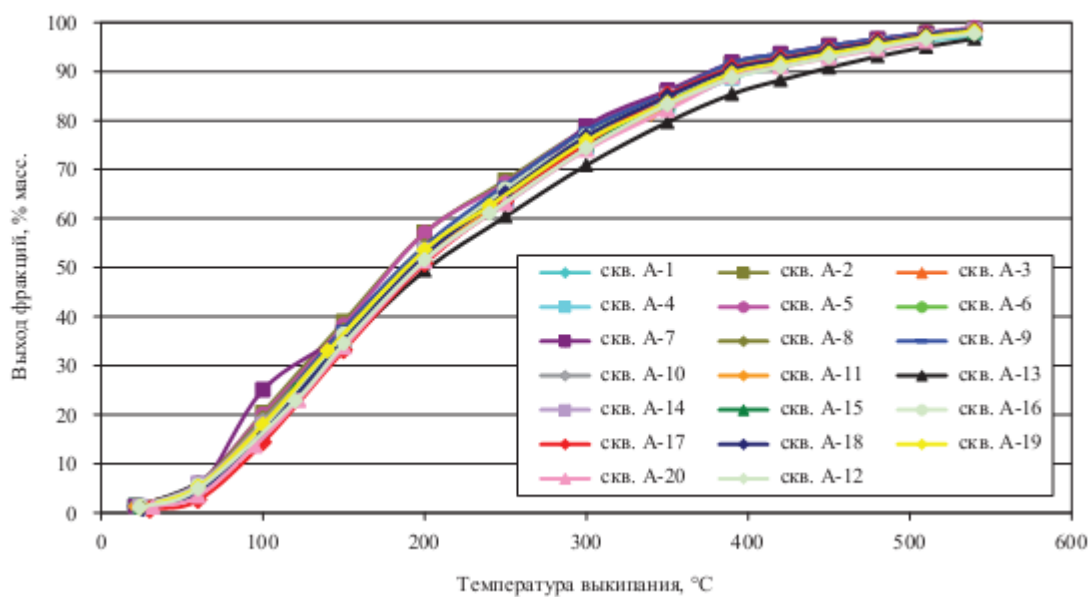


Рисунок 1 – Фракционный состав конденсата (кривые ИТК)

На рис. 2 представлено молекулярно-концентрационное распределение н-алканов в исследуемых конденсатах. Согласно рис. 2, кривые молекулярно-концентрационного распределения н-алканов конденсатов однотипны и расположены близко друг к другу за исключением конденсата из скв. А-17, доля низкокипящих углеводородов (УВ) С5–С8 в котором ниже, чем в других конденсатах. Такое отличие, вероятно, вызвано условиями отбора данной пробы конденсата с сепаратора. Для всех конденсатов отмечается достаточно протяженный ряд н-алканов в 36–40 атомов углерода и один ярко выраженный максимум в области низкокипящих углеводородов С6–С7.

Компонентный состав конденсатов АГКМ : н-алканы – 27,72–30,05 % масс ., ациклические изопреноидные алканы – 2,33–2,75 % масс ., лег-кие ароматические УВ (бензол , толуол , этилбензол и ксилолы) – 5,75–6,42 % масс ., легкие нафтеновые УВ (циклопентан, метилциклопентан , циклогексан и метилциклогексан) – 3,79–4,40 % масс . Нормальные алканы более чем в 10 раз преобладают над изопреноидными. Для астраханских конденсатов характерным является то , что при значительной притяженности ряда нормальных алканов в 36–40 атомов углерода в составе конденсатов содержится достаточно высокое количество низко-кипящих УВ C_5-C_8 (28–31 % масс .), в 1,5 раза превышающее количество высококипящих УВ $C_{16}-C_{32}$ (16,8–21,8 % масс.). Такие особенности компонентного состава свойственны флюидам , находящимся в зоне аномально высоких температур и давлений .

Генетические показатели конденсатов также достаточно близки . Так, коэффициенты нечетности в области УВ $C_{15}-C_{17}$ изменяются в интервале 1,01–1,07; в области высококипящих УВ $C_{25}-C_{26}$ наблюдается некоторое преобладание нечетных УВ над четными ($(C_{25} + C_{27}) / 2 C_{26} = 1,10-1,20$); в области УВ $C_{28}-C_{30}$ – противоположная тенденция: четные УВ преобладают над нечетны ми ($(C_{28}+C_{30}) / 2C_{29} = 1,04-1,24$). Отношение пристан/фитан (0,94–1,06), характеризующее фациально-генетическую обстановку и тип основного органического вещества , как и отношения пристан/н- C_{17} (0,19–0,20) и фитан/н- C_{18} (0,23–0,25), меняются в узком интервале, что указывает на общность источника и условий образования конденсатов АГКМ . Низкие значения отношения пристан/фитан связаны с сапропелево-гумусовым органическим веществом (ОВ) [5].

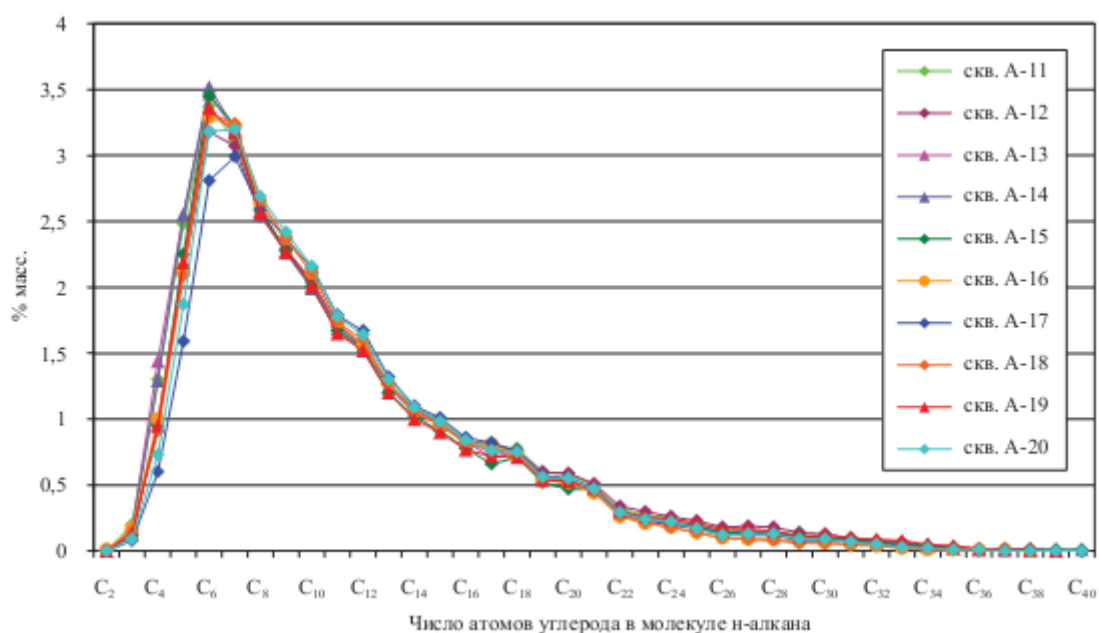


Рисунок 2 – Молекулярно – концентрационное распределение н-алканов в конденсатах АГКМ

Групповой углеводородный состав был определен для трех конденсатов с разными значениями величин плотностей : из скв. А-1 – с плотностью 799,3 кг /м³, из скв. А-2 – с плотностью 797,2 кг /м³ и из скв. А-4 – с плотностью 807,2 кг /м³. Групповой углеводородный состав фракций конденсатов, выкипающих до 300⁰С, определяли методом анилиновых точек; фракций, выкипающих выше 300⁰С, – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе фирмы Varian (табл . 2).

Таблица 2 – Групповой углеводородный состав конденсатов АГКМ

| Тип УВ | Содержание, % масс. на конденсат | | |
|-------------------|----------------------------------|----------|----------|
| | Скв. А-1 | Скв. А-2 | Скв. А-4 |
| Фракция НК-200 °С | | | |
| Метановые | 28,95 | 30,72 | 28,55 |
| Нафтеновые | 12,45 | 14,18 | 11,83 |
| Ароматические | 10,21 | 10,78 | 10,62 |
| Фракция НК-300 °С | | | |
| Метановые | 40,21 | 40,59 | 38,54 |
| Нафтеновые | 17,08 | 18,22 | 15,98 |
| Ароматические | 17,82 | 18,08 | 18,55 |
| Фракция НК-540 °С | | | |
| Метановые | 69,21 | 70,89 | 67,93 |
| Нафтеновые | | | |
| Ароматические | 26,41 | 26,45 | 28,50 |

В групповом углеводородном составе конденсатов преобладают метановые УВ – в бензиновой фракции НК-200⁰С их содержание составляет 28,55–30,72 % масс., в то время как нафтеновых УВ – 11,83–14,18 % масс. и ароматических – 10,21–10,78 % масс. В дистиллятной части НК-300 °С наблюдается такое же соотношение групп УВ – преобладание метановых (38,54–40,59 % масс.) и примерно одинаковое количество нафтеновых (15,98–18,22 % масс.) и ароматических (17,82–18,55 % масс.), на основании чего конденсаты можно отнести к метановому типу с приблизительно равным содержанием нафтеновых и ароматических углеводородов.

Во фракциях, выкипающих выше 350⁰С, содержание ароматических УВ возрастает и сравнивается с суммой метановых и нафтеновых, однако низкие выходы этих фракций не изменяют общей картины метанового основания конденсатов.

Сравнительный анализ групповых углеводородных составов конденсатов приведен на рис. 4.

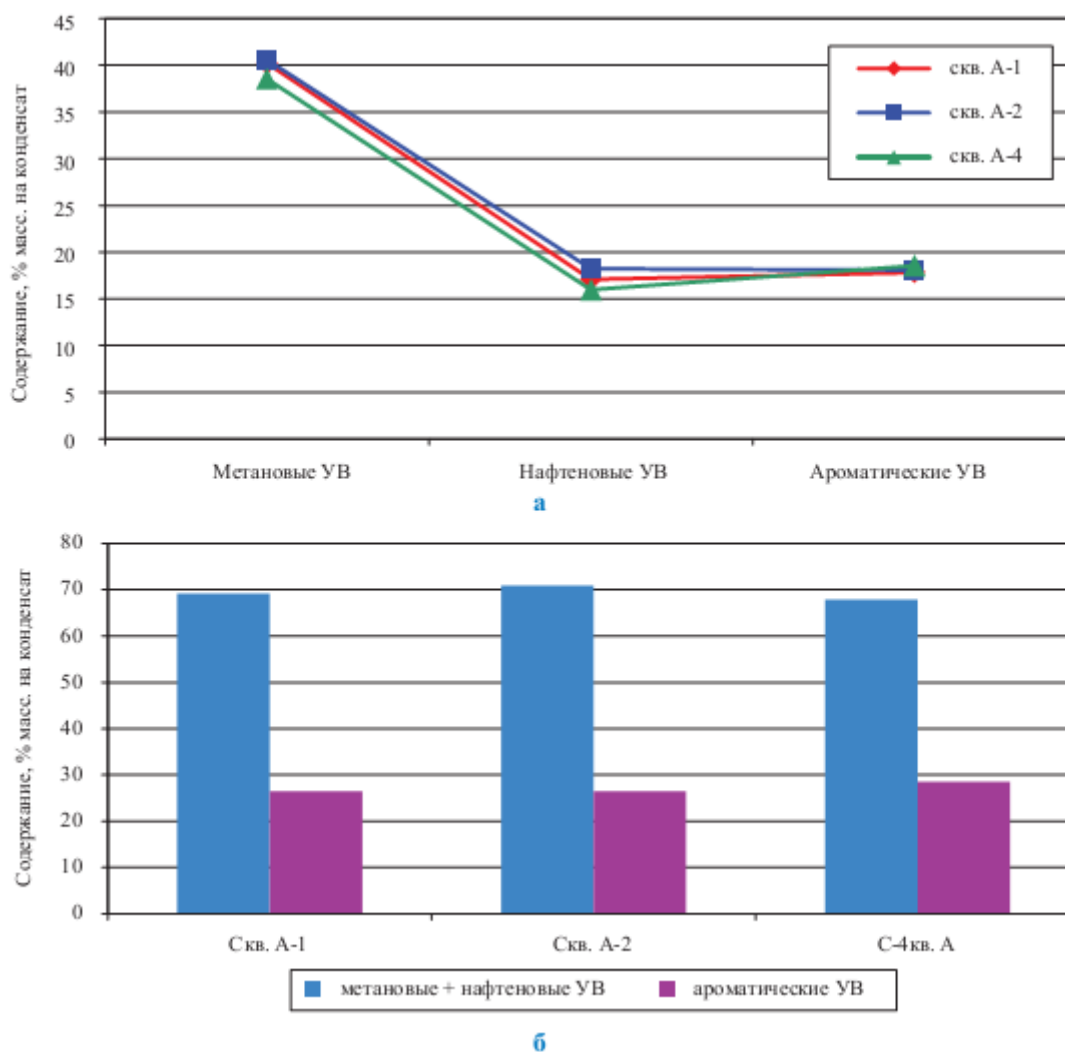


Рисунок 4 – Сравнение групповых углеводородных составов конденсатов: а – фракции НК -300⁰С; б – фракция НК - 540⁰С.

Кривые группового состава дистиллятной фракции НК-300⁰С конденсатов (рис. 4 а) однотипны с примерно равным содержанием в этих конденсатах метановых , нафтенных и ароматических углеводородов. Конденсат из скв. А-4 характеризуется более высокой плотностью, чем конденсаты из скв. А-1 и А-2, содержит в своем составе (во фракции НК-540⁰С) меньшее количество метановых и более высокое содержание ароматических углеводородов (рис. 4б). Содержание всех топливных фракций в конденсате высокое. Широкая бензиновая фракция НК-200⁰С составляет более половины от массы конденсата – 50,0–52,5 % масс . В более легких конденсатах из скв. А-2 и А-5 выход этой фракции выше

(55,7–55,8 % масс.), а в более тяжелом конденсате из скв. А-13 – ниже (48,1 % масс.).

Легкая бензиновая фракция НК-120 °С содержится в количестве 21,0–24,0 % масс., на долю бензиновой фракции НК-160 °С приходится 35,7–39,0 % масс., бензиновой фракции НК-180 °С – 42,1–46,4 % масс. Выход керосиновых дистиллятов составляет 34,6–39,7 % масс.

Содержание фракций дизельного топлива: дистиллят облегченного фракционного состава 140–320 °С – 44,2–48,6 % масс., более тяжелых фракций 160–340 °С – 42,5–47,5 % масс. и фракций 180–350 °С – 36,3–38,9 % масс. Таким образом, конденсат представляет собой перспективное сырье для получения широкого спектра топливных фракций, требующих, однако, процесса гидроочистки.

Переработка природного газа и газового конденсата согласно варианта месторождения

Следующими вопросами, затронутыми в данной работе будут переработка и облагораживание ПГ и ГК на Астраханском месторождении, пиролиз с материалами Хипек и Цитек, формирование технологической блок-схемы. Рассмотрим процесс пиролиза.

Пиролиз - это процесс разложения углеводородного сырья, который протекает при высоких температурах. В пиролизных газах преобладают непредельные углеводороды, а жидкие продукты пиролиза (смола) содержит ароматические углеводороды. Количество образующихся при данном процессе газообразных олефинов (главным образом этилена) зависит от характера и качества сырья. Максимальный выход этилена получается в результате пиролизе этана. Наименьшее количество олефинов образуется при пиролизе тяжелых нефтяных фракций.

Основным сырьем, используемым для пиролиза с целью добычи этилена являются этан, бутан и пропан, содержащиеся в попутных газах нефтедобычи. Также в этих целях используются газовые и низкооктановые бензины,

полученные прямой перегонки нефти. В странах с недостаточным количеством газообразных и легких жидких углеводородов (например, Япония) с целью получения этилена в качестве сырья для пиролиза применяют любые нефтяные фракции.

Процесс производства этилена путем пиролиза углеводородного сырья включает в себя следующие стадии:

- Компромитирование пиролизного газа
- Удаление тяжелых углеводородов, осушка
- Разделение (газофракционирование)
- Удаление сероводорода, ацетилен и двуокиси углерода
- Концентрирования этилена (в случае, если он предназначается для производства полиэтилена).

Сернистые соединения могут быть удалены из сырья до начала пиролиза, но чаще всего сероводород удаляют после пиролиза. Очистка от ацетилен и тяжелых углеводородов может быть произведена на разных стадиях процесса. А вот влага должна быть удалена еще до стадии газофракционирования, поскольку как при низких температурах разделения начинают образовываться кристаллогидраты, забивающие аппаратуру фракционирующих установок.

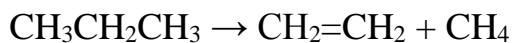
При фракционном разделении пиролизного газа получается 97 – 98 % этилен, который пригоден для производства этанола и окиси этилена. Для производства полиэтилена необходим этилен более высокой чистоты, поэтому он подвергается дополнительной очистке.

Закономерности процесса пиролиза углеводородов.

Для процесса пиролиза характерно глубокое разложение исходного сырья. Причём, наряду с реакциями расщепления, благодаря которым образуются непредельные углеводороды, протекают и вторичные реакции циклизации, изомеризации и уплотнения продуктов полученных в результате первичного расщепления. Протекание большого количества разнообразных реакций объясняет тот факт, что в процессе пиролиза получается сложная

смесь продуктов – от твердых, до газообразных.

Первичные реакции при пиролизе могут идти в двух различных направлениях: разрыв цепи по углеродной связи С-С с образованием предельного и непредельного углеводородов, например:



и реакция дегидрирования (разрыв связей):



Какие реакции будут преобладающими зависит от используемого сырья. При пиролизе этана преимущественной является реакция дегидрирования, а в процессе пиролиза пропана и высших углеводородов преобладают реакции расщепления. Оба типа реакций проходят с увеличением объема и поглощения тепла, а, следовательно, им благоприятствуют низкие давления и высокие температуры.

Протекающие при пиролизе вторичные реакции более многочисленны и разнообразны. Объединяет их то, что в противоположность реакциям расщепления, все эти реакции идут с уменьшением объема и выделением тепла, поэтому их протеканию благоприятствуют невысокие температуры и повышенное давление.

Таким образом, на конечный состав продуктов пиролиза углеводородов влияет Состав продуктов пиролиза температура, время контакта и парциальное давление паров исходного сырья. Рассмотрим эти зависимости.

Влияние температуры. С увеличением температуры выход пропилена и этилена повышается, причём выход пропилена своего максимума достигает при более низкой температуре, нежели выход этилена. Таким образом, изменяя температуру, можно регулировать соотношение выхода этилена и пропилена.

Влияние времени контакта. Выход этилена начинает возрастать при увеличении времени контакта, достигает своего максимума, и начинает снижаться. Выход пропилена своего максимума достигает значительно раньше. Таким образом, можно подобрать время контакта для получения

требуемого соотношения этилена и пропилена.

Влияние давления. При понижении давления исходного пропана выход этилена растет. Поэтому обычно процесс пиролиза производится при давлении, приближенном к атмосферному, но а парциальное давление паров исходного сырья снижают, разбавляя его водяным паром. С возрастанием соотношения водяной пар: пропан выход кокса резко снижается, а выход этилена напротив возрастает.

Таким образом, зная все эти закономерности, можно регулировать процесс пиролиза таким образом, чтобы получать из углеводородов максимальное количество необходимого продукта.

Керамический катализатор Хипек

Таблица 3 – Фазовый бруто – состав и свойства керамического материала ХИПЕК.

| Фазовый бруто-состав, мас. % | | | | | Физико-механические свойства | | | |
|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----|--------------------------------|---------------------------------|------------------|---|---|
| Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | CaO | Fe ₂ O ₃ | плотность, г/см ³ | пористость, % | прочность на сжатие, н/см ² | удельная поверхность, м ² /г |
| 18.6 | 49.9 | 30.6 | 0.8 | 0.1 | 0.84 | 75 | до 300 | 80 |

На первом этапе в импульсном режиме изучены каталитические свойства керамического материала “ХИПЕК” и разработанного на его основе (с целью снижения отложения пироуглерода на поверхности металла) плёночного покрытия толщиной 2-6 мкм (состава, мас. %: 2.9 ZnO, 7.1 P₂O₅) на металлической (марка стали 45Х26НС2Б) стружке из материала промышленного реактора ОАО “Сибур-Нефтехим”. В качестве сравнения представлены данные по выходу целевых продуктов на кварцевой крошке, металлической стружке и пустом кварцевом реакторе (рис. 4).

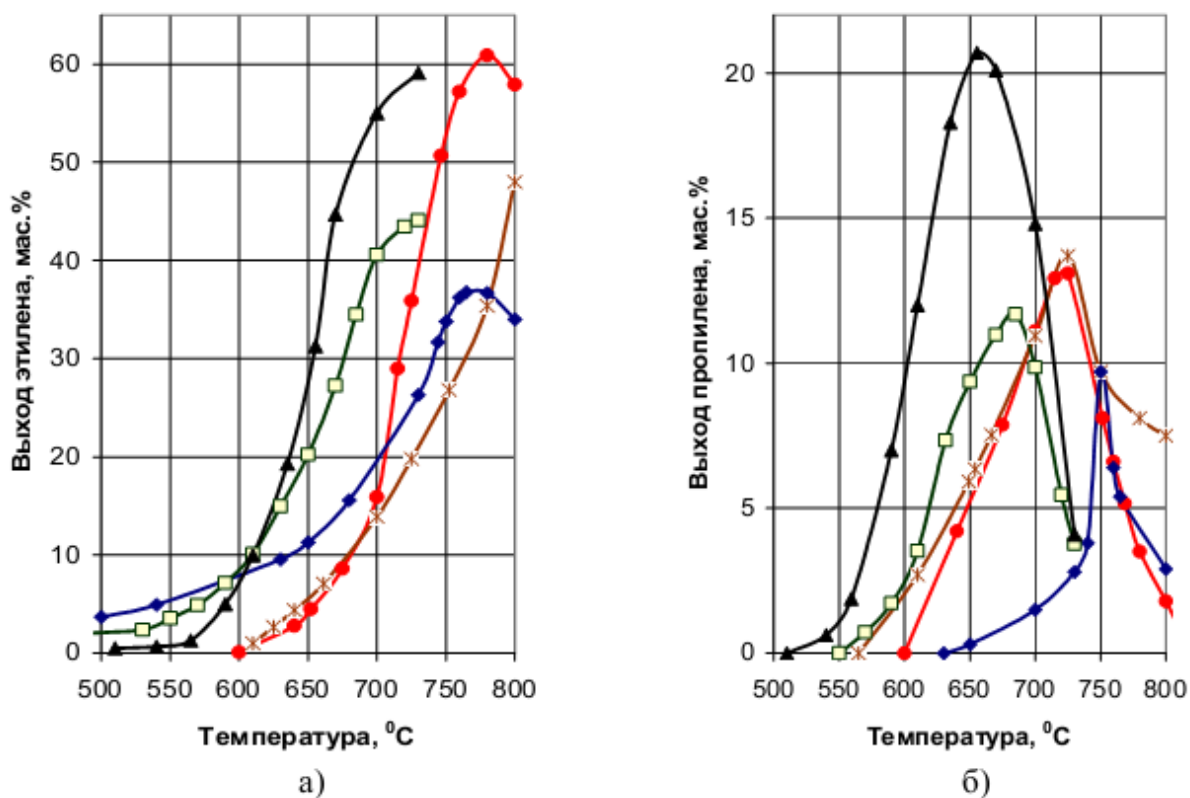


Рисунок 5 – Выход этилена (а) и пропилена (б) при пиролизе ПБУС в импульсном режиме

- пустой кварцевый реактор (время контакта 6.6 с)
- ✱ кварцевая крошка (время контакта 0.75 с)
- ◆ металлическая стружка (время контакта 4.6 с)
- металлическая стружка с покрытием (время контакта 4.6 с)
- ▲ “ХИПЕК” (время контакта 2.3 с)

Повышение температуры процесса способствует увеличению выхода этилена (рис. 5а). Наибольший выход этилена (59 мас.% при 730°C) из приведённых данных наблюдается на “ХИПЕК”. Отмечено уменьшение температуры, при которой достигается максимальный выход этилена при термораспаде ПБУС, на 50°C в присутствии “ХИПЕК” по сравнению с его аналогичным выходом в отсутствие катализатора при большем времени контакта (60.9 мас.% при 780°C). Выход пропилена (рис. 4б) достигал максимума, а при дальнейшем повышении температуры наблюдалось его резкое снижение, которое объясняется расходом его во вторичных процессах. Выход пропилена был также выше на “ХИПЕК” (20.7 мас.%

при 655°C). В случае проведения процесса пиролиза в отсутствие катализатора образование пропилена происходило при температуре выше 600°C, тогда как при каталитическом превращении ПБУС на “ХИПЕК” пропилен наблюдался при 540°C. Сравнивая выходы этилена и пропилена, полученные на металлической стружке с покрытием и без покрытия при одном времени контакта (4.6 с) необходимо отметить, что выходы целевых продуктов выше в случае использования стружки с покрытием, причём максимальный выход смещается в область более низких температур на 50°C. Важно отметить отсутствие образования кокса при проведении пиролиза на катализаторе “ХИПЕК” и металлической стружке с покрытием. Вероятно, нанесённое покрытие блокирует активные зоны металлов Fe, Ni, Cr, содержащиеся в стружке и способствующие процессу коксообразования. На основании экспериментальных данных по уравнению Аррениуса рассчитаны энергии активации брутто-процессов разложения исходных алканов и образования продуктов реакции (табл. 4).

Таблица 4 – Значения энергии активации брутто – процессов расходования основных исходных компонентов (пропан, бутаны) и накопления продуктов (метан, этилен) при пиролизе ПБУС на катализаторах в импульсном режиме

| Катализатор | τ , с | E_a^{br} , кДж/моль | | | |
|---|------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| | | CH ₄ | C ₂ H ₄ | C ₃ H ₈ | Σ C ₄ H ₁₀ |
| металлическая стружка | 4.6 | 152.9 ± 6.4 | 50.6 ± 5.6 | 174.6 ± 9.1 | 172.9 ± 9.0 |
| металлическая стружка с плёночным покрытием | 4.6 | 72.3 ± 4.8 | 102.8 ± 8.2 | 117.9 ± 7.4 | 119.3 ± 8.1 |
| “ХИПЕК” | 2.3 | 72.3 ± 3.9 | 117.1 ± 5.8 | 142.8 ± 8.8 | 214.2 ± 9.9 |

По своей каталитической активности в конверсии ПБУС, а также по суммарному выходу алкенов и селективности по этилену испытанные катализаторы располагаются в следующий ряд (сравнение проведено при ~80%-ной конверсии ПБУС): “ХИПЕК” > металлическая стружка с покрытием > металлическая стружка. По выходу метана – противоположная

зависимость. Таким образом, наиболее эффективным катализатором пиролиза ПБУС в импульсном режиме является катализатор “ХИПЕК”. Данный катализатор является наиболее активным: реакция на нем уже идёт при $T > 500^{\circ}\text{C}$, и полная конверсия достигается при 740°C . Кроме того, “ХИПЕК” не изменял своей активности при проведении многочасовых испытаний (10 ч).

Проведено систематическое исследование кинетики процесса пиролиза пропан-бутановой углеводородной смеси (ПБУС) на керамическом материале “ХИПЕК”, характеризующегося высокой термостабильностью (до 1000°C) и пористостью (75%), прочностью на сжатие (до 300 н/см^2), при различных температурах и времени контакта:

- установлено, что увеличение температуры и времени контакта способствует повышению конверсии ПБУС и выхода этилена, при этом образование пропилена проходит через максимум;

- отмечено, что использование керамического материала “ХИПЕК” в качестве катализатора снижает температуру процесса пиролиза ПБУС и количество образовавшегося пироуглерода по сравнению с проведением реакции без катализатора.

Очистка и осушка природного газа

В газовой промышленности ежегодно основная часть затрат идет на предварительную обработку газа до его поступления в транспортный трубопровод.

К качеству природного газа, подаваемого на транспорт и дальнейшую переработку, предъявляются большие требования. С развитием газодобывающей промышленности появилась проблема газовых гидратов, которые осложняют технологию транспорта, добычи, хранения и переработки газов: газы всех известных месторождений углеводородов в определенных термодинамических условиях вступают в соединение с водой и образуют твердые кристаллические вещества – гидраты углеводородных

газов, скапливающиеся в различных системах трубопроводов. Они отлагаются в технологических аппаратах, арматуре, контрольно-измерительных приборах, на стенках газопроводов, сужая живое сечение трубы [1]. Кристаллические соединения, образуемые ассоциированными молекулами углеводородов и воды, называются кристаллогидратами. Гидраты углеводородных газов обычно имеют смешанный состав. Большие полости кристаллической водной решетки заполняются жидким пропаном и изобутаном, а малые полости – метаном, этаном, азотом, углекислым газом и др. Вся эта система образует устойчивую кристаллическую структуру. Основными нормируемыми показателями газа являются: точка росы газа по влаге и углеводородам, предельное содержание механических примесей, сероводорода и кислорода. Присутствие влаги в газе усиливает коррозию, при каталитических процессах вызывает отравление катализаторов, приводит к протеканию побочных реакций. Содержание влаги в углеводородных газах выше, чем в воздухе, причём с повышением температуры эта разница уменьшается. Влагосодержание зависит от углеводородного состава. Чем больше в газе тяжелых углеводородов, тем выше его влагосодержание. Для обеспечения подачи кондиционного газа в систему магистральных газопроводов требуется строительство установок по обработке газа, в первую очередь по его осушке. Для осушки природного газа используются в основном три способа: низкотемпературная сепарация, абсорбционная осушка с использованием гликолей и адсорбционная осушка. Адсорбционная осушка применяется перед закачкой газа в подземные хранилища [2], на установках сжижения газа, при подготовке к транспортировке газа, на гелиевых заводах, при осушке газа перед криогенными процессами, при осушке пропанобутановой фракции, очистке газа от H_2S , CO_2 , меркаптанов.

Анализ опыта, накопленного в области очистки природных газов, показывает, что основными процессами для обработки больших потоков газа являются абсорбционные с использованием химических и физических абсорбентов и их комбинаций.

Окислительные и адсорбционные процессы применяют, как правило, для очистки небольших потоков газа либо для тонкой очистки газа.

Наиболее широкое практическое применение в качестве абсорбентов получили моно- и диэтаноламин. Использование диэтанолamina особенно целесообразно в тех случаях, когда в исходном газе наряду с H_2S и CO_2 содержатся COS и CS_2 , которые вступают в необратимую реакцию с моноэтаноламином, вызывая его значительные потери [3].

Вспенивание растворов аминов – одна из серьезных проблем при эксплуатации установок очистки газа. Вспенивание приводит к нарушению режима работы установок, ухудшению качества очищенного газа и, как следствие, к необходимости снижения производительности установок по газу. Основная причина вспенивания – это примеси, поступающие вместе с сырым газом и попадающие в абсорбент. Наиболее эффективное средство – вывод примесей из системы путем непрерывной фильтрации раствора амина. На фильтрацию направляют часть циркулирующего раствора. Как правило, фильтрации подвергается регенерированный раствор амина.

Выбор процесса очистки природного газа от сернистых соединений зависит от многих факторов, основными из которых являются: состав и параметры сырьевого газа, требуемая степень очистки и область использования товарного газа, наличие и параметры энергоресурсов, отходы производства и др.

На Астраханском газоперерабатывающем заводе для очистки природного газа, содержащего в своём составе H_2S , CO_2 , COS , используются установки очистки от данных компонентов с помощью абсорбции диэтаноламином. Газ после удаления из него сернистых соединений подается на установку осушки и отбензинивания газа, в которой в качестве адсорбента влаги используются молекулярные сита (цеолиты), загруженные в аппараты (адсорберы). Использование молекулярных сит позволяет получить точку росы до -90 °С, что особенно важно при дальнейшей низкотемпературной переработке газа.

Для осушки газов, содержащих кислые компоненты, наиболее надёжен цеолит.

При нормальном технологическом режиме на установку осушки и отбензинивания вместе с обессеренным газом уносятся амины в виде капельной жидкости. Газ, пройдя теплообменник, поступает в колонну промывки, в которой удаётся при помощи воды, подаваемой на промывку, смыть большую часть амина, унесённого газом. При вспенивании аминов на установках очистки большой объём аминов в виде пены поступает на установку осушки и отбензинивания, в результате чего происходит повышение уровня в колонне промывки выше допустимого. Мгновенное снижение производительности установки может привести к нежелательным последствиям, а аварийное поддержание уровня в колонне промывки не даёт желаемых результатов. Часть аминов в виде пены и капельной жидкости с газом уносится дальше и попадает в адсорберы (заливает адсорберы), загруженные молекулярными ситами, что уменьшает их способность поглощать влагу и увеличивает гидратообразование и, следовательно, повышает расход метанола, который используется как ингибитор гидратообразования и для разрушения уже образованных кристаллогидратов на стенках трубок теплообменников, регулирующих клапанов и лопаток колеса детандера. При многократном повторении данного процесса возникает необходимость в замене молекулярных сит в адсорберах на новые, объём которых достигает 20 м³, т. к. снижается их способность поглощать влагу, содержащуюся в углеводородном газе, и происходят «проскоки» влажного газа, что приводит к незапланированным финансовым убыткам. При регенерации цеолитов, при температуре близкой к 300 °С, происходит удаление поглощённой ими влаги, в случае присутствия аминов на их поверхности и в порах происходит спекание цеолитов, образование кокса на их поверхности и быстрый выход их из работы.

При сравнении мер, препятствующих уносу аминов в виде капельной жидкости при нормальном технологическом режиме и, особенно, при

вспенивании аминов, выяснилось: наиболее правильным решением данной проблемы является установка на входе обессереного газа в установку осушки и отбензинивания газа перед колонной промывки дополнительного сепаратора с каплеотбойной сеткой, что позволит предотвратить унос аминов в адсорберы и, следовательно, предотвратит нарушения технологического режима, продлит срок службы цеолитов, сэкономит значительные финансовые ресурсы.

Изучения газоконденсатов Астраханского ГКМ методом ИК-спектроскопии

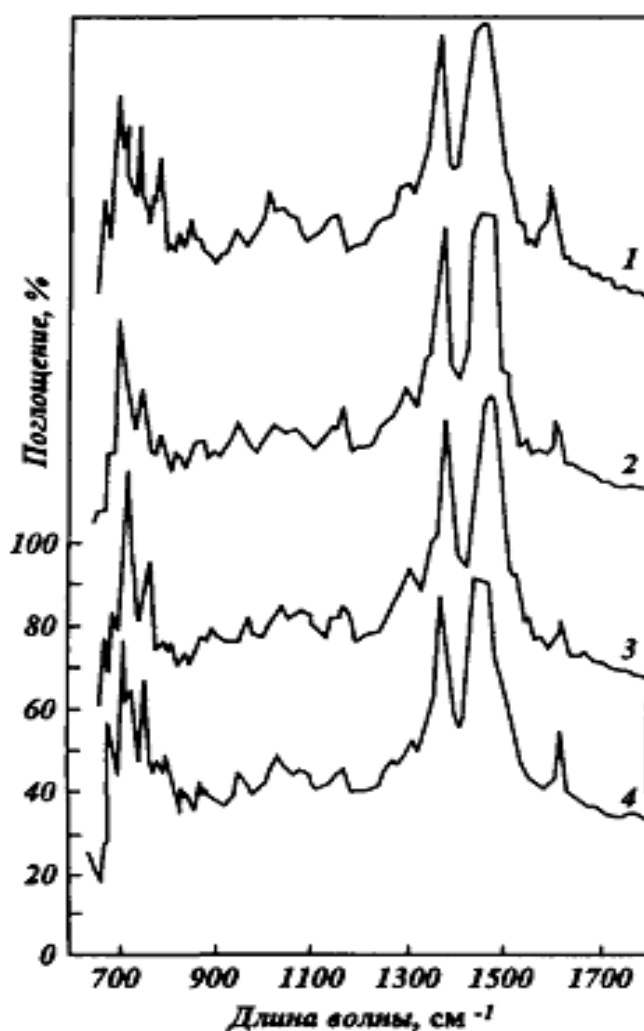


Рисунок 6 – Инфракрасные спектры конденсатов: 1 – Астраханского; 2 – Тасбулат; 3 – Ракушечного; 4 – Южно- Жетыбайского

На рис. 6 представлены ИК-спектры конденсатов из месторождений, находящихся в более жестких термодинамических условиях. В конденсате месторождений Тасбулат и Астраханское пластовые давление и температура соответственно равны 60 МПа и 106 °С, 35 МПа и 130 °С (присутствует сложная ароматика). В конденсатах Ракушечного и Южно-Жетыбайского месторождений при та-ком же диапазоне пластовых температур, но давлении 26 МПа расширения сигнала при полосе поглощения 820 см⁻¹ не наблюдается.

Заключение (Conclusions)

Анализ современного состояния физико-химических характеристик конденсатов, отобранных в 2012–2013 гг. при испытании 20 эксплуатационных скважин АГКМ, и оценка качества различных топливных фракций позволяют сделать следующие выводы:

1) конденсаты АГКМ из исследованных 20 скважин относятся к тяжелым с плотностью 797,1–811,1 кг /м³, парафинистым (содержание твердых парафинов – 2,14–3,10 % масс.), малосмолистым (содержание силикагелевых смол – 0,50–1,01 % масс.), высокосернистым (содержание общей серы – 1,08–1,20 % масс.). По всем физико-химическим характеристикам они схожи между собой, но не идентичны;

2) конденсаты характеризуются достаточно протяженным рядом n-алканов в 36–40 атомов углерода и одним ярко выраженным максимумом в области низкокипящих углеводородов C₆–C₇. В составе конденсатов отмечено высокое содержание низкокипящих УВ C₅–C₈ (около 30 % масс.), что присуще флюидам, находящимся в зоне аномально высоких давлений и температур;

3) конденсаты выкипают в широком температурном интервале до 540 °С и содержат в своем составе все товарные фракции – бензиновые, керосиновые, дизельные, отличающиеся высокими выходами. Это позволяет рассматривать конденсаты как перспективное сырье для

топливной промышленности. Однако все топливные фракции имеют недостатки, не позволяющие использовать их по прямому назначению в качестве моторных топлив, основным из которых является повышенное по сравнению с нормами содержание серы. Только после процесса сероочистки и ряда других мероприятий по улучшению качества топливных фракций (повышению вязкости, октанового и цетанового чисел и др.) эти фракции можно использовать в качестве топлив различного назначения. Рекомендуется совместная переработка конденсатов ввиду схожести их свойств и фракционного состава. Однако в случае необходимости получения более высоких выходов бензинов целесообразно использовать продукцию скв. А-2 и А-5, в составе которых отмечено наиболее высокое содержание бензиновых фракций;

4) геохимические коэффициенты всех исследованных конденсатов достаточно близки, что указывает на общую геохимическую историю данных флюидов. Источником их образования послужило ОВ сапропелево-гумусового типа;

5) в процессе разработки месторождения закономерно происходит снижение пластового давления, которое влияет на компонентный и фракционный составы добываемого конденсата. На скважинах, из которых были получены образцы конденсата, текущее пластовое давление равно или превышает давление начала конденсации пластовой системы. Анализ физико-химических характеристик конденсатов пока -зал, что конденсаты имеют близкие значения физико-химических свойств, но не идентичные. Конденсаты из скв. А-1, А-2 (по которым отмечается самое низкое текущее пластовое давление) и скв. А-5 по физико-химическим параметрам и фракционному составу не -сколько легче конденсатов из других скважин.

Учитывая близость текущего пластового давления к давлению начала конденсации пластовой системы, особенно актуальным становится мониторинг изменения составов и свойств добываемых пластовых флюидов

Список литературы (References):

1. Акимова И.Ю. Экспорт российского природного газа: Проблемы и перспективы. М.: Олимп-Бизнес, 2005 г.
2. А.Г. Коржубаев, И.В. Филимонова, Перспективы комплексного развития нефтяной и газовой промышленности Восточной Сибири и Дальнего Востока. Газовая промышленность, 2011, №6, с. 10-16.
3. А.Г. Коржубаев, И.В. Филимонова Перспективы комплексного развития нефтяной и газовой промышленности Восточной Сибири и Дальнего Востока. Газовая промышленность, 2011, №6, с. 10-16.
4. Дунаев А.В. Особенности технологических процессов промысловой подготовки природного газа с низким конденсатным фактором / А.В. Дунаев, Д.М. Федулов, А.Н. Кубанов и др. // Газовая промышленность. – 2015. – № 11. – С. 80–83.
5. Кубанов А.Н. Опыт эксплуатации технологии ПНТА и перспективы внедрения новых способов извлечения жидких углеводородов / А.Н. Кубанов, Е.Н. Туревский, С.А. Шевелев // Оценка эффективности научно-технических решений, реализованных на нефтегазодобывающих объектах ОАО «Газпром»: материалы науч.-тех. Совета ОАО «Газпром». – М.: ИРЦ Газпром, 1999. – С. 134–143.