

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКОГО ИНГИБИРОВАНИЯ ТЕХНОГЕННОГО ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Медведев В.И.

научный руководитель канд.техн.наук Семенов А.П.

РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина

В жидком и газообразном углеводородном сырье присутствуют соединения, такие как углеводороды C_1 - C_4 , диоксид углерода, сероводород, которые при определенных термобарических условиях в присутствии воды образуют газовые гидраты. Г.г. представляют собой кристаллические соединения включения (клатраты), в которых молекулы гостя удерживаются за счет вандерваальсовых сил в полостях молекулярного размера кристаллической решетки, образованной связанными молекулами воды (Н-связи) [3].

Образование техногенных гидратов при добыче, транспортировке и переработке углеводородного сырья представляет собой серьезную технологическую проблему. Газовые гидраты отлагаются на стенках труб и оборудования, что приводит к резкому уменьшению пропускной способности добывающих скважин, технологических трубопроводов вплоть до их полной закупорки. Образование газогидратных пробок может привести к остановке многих процессов и спровоцировать, таким образом, значительные финансовые потери. Например, в 2010 году компания BP столкнулась с последствиями гидратообразования на объекте Deepwater Horizon в Мексиканском заливе [4].

В настоящее время продолжают исследования различных видов ингибиторов, позволяющих предотвратить или замедлить процесс гидратообразования. Ингибиторы гидратообразования можно разделить на две группы: термодинамические ингибиторы, обычно используемые в очень больших количествах (рабочие концентрации 10 – 60 % масс.), и низкодозируемые ингибиторы гидратообразования (НДИ), которые подразделяются на кинетические ингибиторы (КИГ) и антиагломеранты (АА) [2].

ТИГ (Растворимые в воде соли-электролиты (NaCl), низкомолекулярные спирты (метанол, моно-, ди- и триэтиленгликоль)) вступают в конкуренцию с молекулами воды за формирование водородных связей, в результате формирование гидратов с термодинамической точки зрения становится менее вероятным. Метанол – самый распространенный в нашей стране ингибитор гидратообразования. Он имеет ряд существенных недостатков, среди которых высокая токсичность, пожароопасность, высокие рабочие концентрации (10-60 % масс.), поэтому использование метанола как ингибитора гидратообразования является экологически небезопасным и дорогостоящим. Применение метанола приводит к значительным финансовым расходам, которые усиливаются трудностями, возникающими при регенерации и переработке использованного метанола.

Альтернативным вариантом решения проблемы образования техногенных газовых гидратов является использование кинетических ингибиторов гидратообразования (КИГ), представляющих собой водорастворимые ВМС, которые вмешиваются в процесс кристаллизации гидратов, замедляя его, а также воздействуют на начальные стадии роста кристаллов. КИГ подавляют формирование мелких кристаллов посредством воздействия на их точки роста (центры кристаллизации) и, таким образом, увеличивают индукционный период образования газовых гидратов. Самое главное, что КИГ эффективно подавляют процесс гидратообразования в значительно более низких концентрациях по сравнению с ТИГ (0,1 – 2,0% масс.) [2].

В данной работе исследовались коммерчески доступные образцы ингибиторов гидратообразования Luvicar 55W и Luvicar EG (производитель компания BASF). По данным производителя ингибитор Luvicar EG представляет собой поливинилкапролактан в растворителе, а ингибитор Luvicar 55W – сополимер винилкапролактама и винилпирролидона в соотношении 1:1 (также в растворителе).

От производителя была получена информация о том, что оба образца являются растворами полимеров в низкомолекулярном растворителе без указания точных данных. Для проведения исследований по определению ингибирующих свойств данных реагентов была необходима информация по содержанию активной высокомолекулярной основы в каждом из образцов и составу низкомолекулярного растворителя. Поэтому сначала низкомолекулярный растворитель отгоняли на роторном испарителе при остаточном давлении 7 мбар, а затем твердый остаток подвергали лиофильной сушке в течение 48 часов. По массе остатка после сушки определяли содержание полимера в образце. Таким образом, содержание полимерной основы в образце Luvicar 55W составило (% масс.) 51,6 %, в образце Luvicar EG – 53,8 %. Рефрактометрическим методом было установлено, что растворителем для Luvicar 55W была вода (показатель преломления 1,333), а для Luvicar EG – моноэтиленгликоль (показатель преломления 1,430).

Помимо этого, содержание МЭГ в Luvicar EG исследовалось хроматографически методом внешнего стандарта на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2. Навеску Luvicar EG перед проведением анализа разбавляли дистиллированной водой в 500 раз. Градуировку проводили 0,367 % мас. водным раствором МЭГ, приготовленным гравиметрически. Для разделения компонентов использовалась набивная колонка длиной 2 м и внутренним диаметром 2 мм (адсорбент – Nusep R 80/100). Детектирование компонентов осуществлялось с помощью ПИД. Параметры работы хроматографа при проведении анализов были следующие: начальная температура термостата колонок – 90 °С, нагрев термостата колонок со скоростью 10 °С/мин до 205 °С, температура испарителя – 220 °С, температура детектора – 220 °С, расход газа-носителя (аргон) – 45 мл/мин, расход водорода – 30 мл/мин, расход воздуха – 300 мл/мин. Объем вводимой пробы составлял 1 мкл. Ввод пробы осуществлялся с помощью дозатора автоматического жидкостного (ДАЖ-2). Время удерживания МЭГ при указанных условиях составило 13,14 минут.

Результаты анализа свидетельствуют о том, что содержание МЭГ в растворе ингибитора составляет 54,4 % масс. Расхождение в концентрации МЭГ с данными полученными после лиофильной сушки можно объяснить крайне низкой летучестью МЭГ и, соответственно, неполным его удалением даже при выдерживании в течение 96 часов в условиях высокого вакуума на лиофильной сушке (остаточное давление $1 \cdot 10^{-6}$ бар).

Для оценки возможности использования тех или иных реагентов при добыче или транспортировке углеводородного сырья проводят лабораторные исследования по определению ингибирующих свойств реагентов в условиях, приближенных к реальным. Наиболее широкое распространение получил метод, основанный на использовании установок типа «качающаяся ячейка», который позволяет исследовать кинетику гидратообразования в различных условиях для разных гидратообразующих систем.

Исследование проводилось на лабораторной установке RCS6. Лабораторная установка RCS6 позволяет контролировать процесс гидратообразования как визуальным способом, так и по изменению термобарических параметров в каждой из шести ячеек.

Все опыты проводились с 0,5 % масс. (в расчете на сухой полимер) водными растворами реагентов Luvicar 55W и Luvicar EG. Был использован метод, заключающийся в охлаждении ячеек, содержащих гидратообразующий газ и водный раствор ингибитора, с постоянной скоростью 1 °С/ч. Преимущество данного метода заключается в том, что он позволяет просканировать необходимый диапазон по температуре и давлению и определить предельную величину переохлаждения, при которой кинетический ингибитор способен подавлять гидратообразование. В каждую ячейку помещали шар из нержавеющей стали и наливали по 10 мл жидкости (дистиллированная вода или 0,5 % масс. водный раствор ВМС). Свободный объем ячеек трижды продували исследуемым газом. В первом случае это был чистый метан, образующий гидрат КС-I, а во втором – газовая смесь 88,2 % CH_4 + 7,0 % C_2H_6 + 4,5 % C_3H_8 + 0,2 % $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ + 0,1 % $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ (% мол.), образующая гидрат КС-II. После продувки в ячейки подавали газ до начального давления 60 – 120 бар в первой серии опытов (метан), до 40 – 80 бар во второй серии опытов (смесь C_1 - C_4). Начальная температура составляла 22 °С. Скорость охлаждения во всех опытах была равна 1 °С/ч. При охлаждении содержимое ячеек перемешивалось путем их отклонения на угол $\pm 45^\circ$ с частотой 10 мин⁻¹. Для получения статистически более достоверных результатов каждый из опытов проводили в шести ячейках.

На рисунке 1 показаны результаты одного из опытов по определению ингибирующих свойств реагента Luvicar 55W при начальном давлении во всех ячейках 80 бар. Из данных, представленных на рисунке, видно, что при охлаждении ячеек давление в них падает линейно до тех пор, пока не начинает протекать процесс гидратообразования. При этом, как и следовало ожидать, в системе без ингибитора фазовый переход начинается значительно раньше при температуре $T = 8,2$ °С и давлении $p = 75,7$ бар. В ячейке без ингибитора переохлаждение к моменту начала гидратообразования составило 2,1 °С. В ячейках № 1 – 5, благодаря наличию ингибитора гидратообразование начинается значительно позже при температуре T_1 от 3,5 °С до 5 °С и давлении p_1 от 73,6 бар до 74,4 бар, что соответствует среднему переохлаждению 5,9 °С (доверительный интервал ± 1 °С). Полученные экспериментальные данные обрабатывали путем расчета максимальной величины переохлаждения в точках на кривых $p(T)$, в которых наблюдалось отклонение от прямой вследствие протекания гидратообразования. Для этого рассчитывали равновесную температуру при давлении p_1 на основании уравнения регрессии, полученного с использованием экспериментальных данных о равновесии гидрата метана [1].

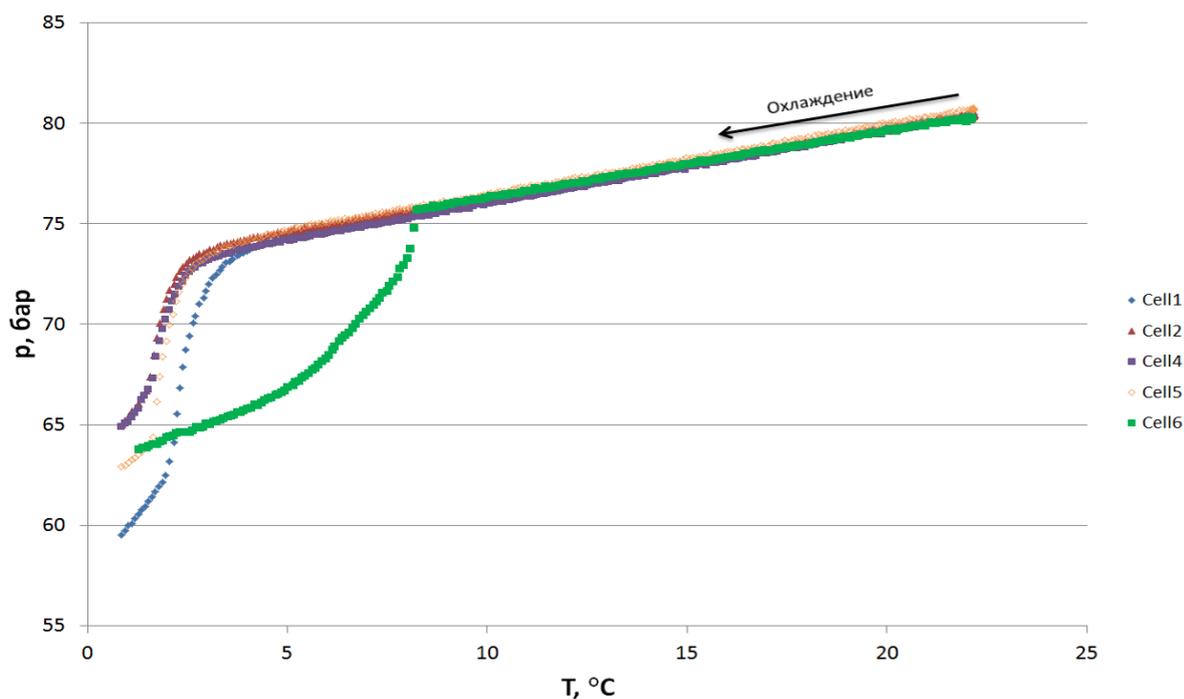


Рисунок 1 – Результаты исследования ингибирующих свойств реагента Luvicap 55W при начальном давлении в ячейках 80 бар, гидратообразующий газ – метан; в ячейках № 1 – 5 жидкая фаза 0,5 % раствор ингибитора, в ячейке № 6 – дистиллированная вода без ингибитора

Полученные результаты свидетельствуют, что и при более высоком начальном давлении наблюдаются аналогичные закономерности, что и при 80 бар.

Результаты исследования ингибирующих свойств реагентов Luvicap 55W и Luvicap EG в процессе образования гидрата метана (КС-I) представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты исследования ингибирующих свойств реагентов Luvicap 55W и Luvicap EG в процессе образования гидрата КС-I

Ингибитор	Начальное давление, бар	p_1 , бар	T_1 , °C	Предельная степень переохлаждения $\Delta T = T_1 - T_{eq}$, °C
-	60	56,8	5,8	$1,9 \pm 0,8$
-	80	75,2	8,3	$2,0 \pm 0,2$
-	100	95,0	10,4	$2,0 \pm 0,5$
-	120	114,0	12,1	$2,0 \pm 1,1$
Luvicap 55W	60	55,1	0,8	$6,5 \pm 0,5$
Luvicap 55W	80	74,0	4,0	$6,2 \pm 1,0$
Luvicap 55W	100	92,6	5,7	$6,5 \pm 0,9$
Luvicap 55W	120	112,3	8,2	$5,7 \pm 1,1$
Luvicap EG	60	55,6	0,6	$6,8 \pm 0,4$
Luvicap EG	80	73,0	3,3	$6,8 \pm 0,4$
Luvicap EG	100	92,7	5,2	$7,0 \pm 0,8$
Luvicap EG	120	111,0	7,2	$6,7 \pm 0,3$

Результаты, полученные в опытах по определению ингибирующих свойств реагента Luvicap EG и Luvicap 55W в процессе образования гидрата КС-II

представлены в таблице 2. Для вычисления равновесной температуры при давлении p_1 использовали уравнение, которое отражает зависимость температуры ($^{\circ}\text{C}$) от давления (бар) на линии трехфазного равновесия гидрата, полученного из газовой смеси 88,2 % CH_4 + 7,0 % C_2H_6 + 4,5 % C_3H_8 + 0,2 % $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ + 0,1 % $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ в диапазоне от 12 до 21 $^{\circ}\text{C}$. Данное уравнение регрессии получено с использованием данных программы CSMHYD2.0, которые были подтверждены нами экспериментально.

Таблица 2 – Результаты исследования ингибирующих свойств реагентов Luvicap 55W и Luvicap EG в процессе образования гидрата КС-II

Ингибитор	Начальное давление, бар	p_1 , бар	T_1 , $^{\circ}\text{C}$	Предельная степень переохлаждения $\Delta T = T_1 - T_{\text{eq}}$, $^{\circ}\text{C}$
-	40	38,2	8,3	$5,9 \pm 0,3$
-	60	57,3	13,4	$4,0 \pm 0,5$
-	80	77,0	14,6	$4,9 \pm 0,4$
Luvicap 55W	40	37,0	1,0	$13,0 \pm 0,5$
Luvicap 55W	60	54,3	3,6	$13,4 \pm 0,3$
Luvicap 55W	80	73,3	4,8	$14,3 \pm 0,7$
Luvicap EG	40	37,0	0,5	$13,5 \pm 1,0$
Luvicap EG	60	54,8	3,9	$13,2 \pm 0,3$
Luvicap EG	80	74,2	6,5	$12,7 \pm 0,4$

Анализируя результаты экспериментов, приведенные в таблицах 1 и 2, следует отметить, что:

1) начальное давление (от 40 до 120 бар) в системе практически не влияет на величину максимальной степени переохлаждения, которая достигается в системе перед началом гидратообразования, как в присутствии 0,5 % ингибиторов Luvicap 55W или Luvicap EG, так и без них;

2) структура образующегося гидрата (КС-I или КС-II) влияет на величину максимальной степени переохлаждения. При ингибирования гидратов КС-II величина максимальной степени переохлаждения во всех опытах в 2 – 2,5 больше, чем в случае ингибирования гидратов КС-I при полностью аналогичных условиях. Поэтому реагенты Luvicap 55W и Luvicap EG при 0,5 % концентрации способны ингибировать образование гидратов КС-II при существенно большем значении движущей силы по сравнению с гидратами КС-I;

3) реагенты Luvicap 55W и Luvicap EG при концентрации 0,5 % масс. способны ингибировать образование гидратов КС-I при степени переохлаждения не выше 6 – 7 $^{\circ}\text{C}$, гидратов КС-II при степени переохлаждения не выше 13 – 14 $^{\circ}\text{C}$. Для ингибирования гидратообразования при более высоких степенях переохлаждения реагенты Luvicap 55W и Luvicap EG должны использоваться в большей концентрации или в сочетании с подходящими термодинамическими ингибиторами.

Список используемой литературы

1. Gayet P., Dicharry C., Marion G. et al. — Chemical Engineering Science. — 2005. — V.60. — P. 5751–5758.
2. Perrin A., Musa O. M., Steed J. W. The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors. Chemical society reviews. 2013.
3. Sloan E.D., jr. Clathrate Hydrates of Natural Gases. New York. Basel: Marcel Dekker, Inc. 1990. P. 1-641
4. <http://minesmagazine.com/388/> (дата обращения 12.02.2015)

