

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА НУКЛЕАЦИЮ И ДАЛЬНЕЙШИЙ РОСТ ГАЗОГИДРАТА В СИСТЕМАХ ВОДА–ОРГАНИЧЕСКАЯ ЖИДКОСТЬ–ГАЗ

А.С. Стопорев^{1,2}, А.П. Семенов³, А.Ю. Манаков^{1,2}

¹Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
г. Новосибирск, Россия

³Российский государственный университет нефти и газа (национальный
исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва, Россия

Газовые гидраты представляют собой кристаллические нестехиометрические соединения включения типа «гость-хозяин», в которых роль «хозяина» играют водородно-связанные молекулы воды, а «гости» – небольшие молекулы (метан, этан, сероводород, азот, углекислый газ, водород, пропан, изобутан и т.д.), занимающие пустоты в каркасе «хозяина» [4]. Настоящий всплеск интереса к газогидратам возник в связи с быстро развивающейся нефтегазодобывающей отраслью после публикации [2], где E. G. Hammerschmidt описал газогидратную природу пробок, закупоривающих трубопроводы при транспорте неосушенного попутного нефтяного газа. В настоящее время в связи с развитием шельфовой добычи нефти и магистрального транспорта углеводородного сырья очень остро стоит вопрос предотвращения гидратообразования. Это подталкивает исследователей искать эффективные способы борьбы с гидратообразованием и гидратоотложениями [3,4]. Более того, некоторые природные компоненты нефти (например, смолы, асфальтены) по эффективности ингибирования гидратообразования сравнимы со своими синтетическими аналогами, применяемыми в нефтяной промышленности, и способны конкурировать с ними за сорбционные места на поверхности гидрата [1,6]. В работе [6] методами молекулярной динамики показано, что асфальтены, концентрирующиеся на межфазной поверхности вода – газ, способствуют повышению диффузии метана и облегчают сборку клатратных полостей, т.е. выступают в роли промоторов гидратообразования. При этом асфальтены, находящиеся в объемной водной фазе демонстрируют незначительный эффект ингибирования гидратообразования. Таким образом, можно заключить что влияние природы и состава границы раздела, на которой происходит нуклеация и рост газовых гидратов, на данные процессы имеет важное значение как для понимания фундаментальных основ взаимодействия гидратных частиц с компонентами среды, так и контроля технологических процессов при добыче и транспорте нефти и газа.

Таблица 1

Составы газовых смесей

Смесь Компонент	Смесь I					Смесь II				
	N ₂	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	N ₂	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
Содержание, мол.%	0,08	0,02	73,79	18,69	7,42	0,08	0,02	75,26	17,70	6,94

В данной работе использовались следующие реагенты: дистиллированная вода, метан (чистота >99,99%), этан (чистота >99,95%), пропан (чистота >99,95%), газовые смеси (таблица 1), неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) Surfynol 420, Span 60 и Span 80, нефти (таблица 2), асфальтены (нефть Западно-Сибирского месторождения), смолы и асфальтены (нефть Южно-Филиппинского месторождения).

Таблица 2

Характеристики исходных нефтей и модельных жидкостей

Шифр нефти Характеристика	ММ	ВЕМ	ВМ	Декан	Толуол
Содержание асфальтенов, масс.%	0,5	0,7	2,6	Отс,	Отс,
Содержание смол, масс.%	4,0	6,8	7,7	Отс,	Отс,
T _{потери текучести} , °C	-7	-9	-7	-30	-95
Плотность нефти, кг/м ³	841	834	879	730	867
Динамическая вязкость нефти при температуре 21°C, мПа·с	45,4	16,8	54,4	0,85	0,56

ММ, ВЕМ, ВМ – нефть Мамонтовского, Ван-Еганского и Вахского месторождений соответственно

Для каждой системы были получены значения переохлаждений (ΔT), общего падения давления в системе от начального значения ($\Delta P_{\text{общ}}$; P_0 составляло около 154 бар для метана и 45 бар для газовых смесей) и изменения крутящего момента (ΔM) при гидратообразовании. Было показано, что Surfynol 420 имеет меньшую антиагломерирующую активность, по сравнению с Span 60, Span 80 и нефтями, которые в случае метана значительно снижают значение крутящего момента (при этом гидрата в присутствии Span 60 образуется больше). Присутствие ПАВ оказывает влияние и на предельно достижимое переохлаждение системы: наличие ПАВ делает процесс нуклеации более предсказуемым и, соответственно, контролируемым. Среднее значение достижимого переохлаждения в нефтях увеличивалось при увеличении их плотности, что подтверждает полученные нами ранее результаты [5].

Проведение аналогичных экспериментов с чистым толуолом и с добавкой асфальтенов, выделенных из нефтей

Западно-Сибирского и Южно-Филиппинского месторождений (выделение осуществлялось в соответствии с [7]) также, как и в случае с нефтями, позволило установить незначительное общее уменьшение достижимого переохлаждения и увеличения крутящего момента как для раствора смол, так и асфальтенов в толуоле, что может указывать на наличие в структуре данных соединений центров гетерогенной нуклеации гидратов. Наибольший эффект наблюдался для смол нефти Южно-Филиппинского месторождения. На основании полученных данных можно предположить, что смолы являются более активными по отношению к процессам нуклеации и агломерации гидратных частиц, чем асфальтены.

В случае формирования гидрата кубической структуры II (КС-II) из газовых смесей Span 80 также проявлял значительную активность (по сравнению с нефтями) как в роли антиагломеранта, так и кинетического ингибитора. Наиболее эффективной нефтью как в качестве антиагломеранта, так и кинетического ингибитора при гидратообразовании из газовой смеси выступает нефть ММ. Далее идут нефти ВЕМ и ВМ в порядке уменьшения активности (практически совпадают). В таком же ряду в данных нефтях происходит увеличение содержания смол и асфальтенов, т.е. на основе имеющихся данных можно сказать, что соединения такого типа способствуют нуклеации гидратов КС-II в водонефтяных эмульсиях и более сильной адгезии образованных частиц друг с другом. Наиболее вероятно, что на этих соединениях находятся активные центры гетерогенной нуклеации гидратов.

Следует отметить, что в случае газовых смесей регистрировалось значительное отклонение условий образования гидрата от равновесной кривой сосуществования фаз гидрата, воды и газа как для газовой смеси начального состава, так и после растворения и перераспределения газовых компонентов в нефти. Наблюдаемое смещение равновесной температуры гидратообразования в область более высоких температур говорит о формировании гидрата, обогащенного пропаном и этаном по сравнению с газовой фазой. Таким образом, поскольку нуклеация и рост гидрата в водо-нефтяных системах происходит на границе раздела вода – нефть, в начальный период рост идет за счет газа, растворенного в нефти, где происходит концентрирование тяжелых компонентов, т.е. в таких системах наблюдается локальное (вблизи границы раздела вода – нефть) и частичное (метастабильное по составу) равновесное сосуществование фаз. Данный результат является нетривиальным и говорит о том, что в подобных системах формирование гидрата происходит при более высоких температурах по сравнению с расчетными значениями, что может оказывать значительное влияние на возможность непредвиденного формирования гидратов при добыче и транспортировке нефти и газового конденсата.

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-35-50031 мол_нр

Литература

1. Gao S. Investigation of Interactions between Gas Hydrates and Several Other Flow Assurance Elements//Energy Fuels. – 2008. – V. 22. – P. 3150 – 3153.
 2. Hammerschmidt E.G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission line//Ind. Eng. Chem. – 1934. – V. 26. – P. 851 – 855.
 3. Kelland M.A. History of the development of low dosage hydrate inhibitors//Energy & Fuels. – 2006. – V. 20 (3). – P. 825 – 847.
 4. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. – CRC Press (Taylor and Francis Group): Boca Raton, FL, 2008. – 721 p.
 5. Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K., Strelets L.A., Kosyakov V.I. Nucleation rates of methane hydrate from water in oil emulsions//Can. J. Chem. – 2015. – V. 93 (8). – P. 882 – 887.
 6. Zi M., Chen D., Ji H., Wu G. Effects of asphaltenes on the formation and decomposition of methane hydrate: a molecular dynamics study//Energy & Fuels. – 2016. – V. 30 (7). – P. 5643 – 5650.
- ГОСТ 11858-66. Нефтепродукты. Методы испытаний. Ч. 1. / Под ред. С.И. Бобарыкин. – М.: Изд. Стандартов, 1987. – С. 388 – 395