

© А.П. Мельник
д-р техн. наук
С.В. Кривуля
канд. геол. наук УкрНДІгаз
С.О. Крамарев
канд. техн. наук
С.Г. Малік
НТУ «ХПІ»
Т.І. Марценюк
К.М. Діхтенко
канд. техн. наук УкрНДІгаз

Дослідження інгібіторів гідратуутворення для заміни метанолу

УДК 66.074:541.182

Приведено дослідження ряду композицій, які інгібують процес утворення кристалогідратів між водою і вуглеводневою сировиною.

Ключові слова: інгібітори гідратуутворення, комплексні інгібітори, захисний ефект, аналог метанолу.

Приведены исследования ряда композиций, которые ингибируют процесс образования кристаллогидратов между водой и углеводородным сырьем.

Ключевые слова: ингибиторы гидратообразования, комплексные ингибиторы, защитный эффект, аналог метанола.

It were shown researches of a number compositions which inhibit process of formation of crystalline hydrates between water and hydrocarbon feedstock.

Key words: hydrate inhibitors, complex inhibitors, protective effect, analogue of methanol.

Уперше про газові гідрати, що ускладнюють експлуатацію газотранспортного і газопромислового обладнання, стало відомо 1934 р. із публікацій американського вченого І.Г. Гаммер-Шмідта, а згодом (1946 р.) І.Г. Стрижакова [1]. Такі сполуки утворюються у результаті міжмолекулярної взаємодії води та вуглеводнів. Зокрема, вступати у взаємодію з метаном може 5–6 молекул води, утворюючи твердий продукт, який випадає в осад і закупорює трубопроводи та інше обладнання, що призводить до їх зупинки і зумовлює необхідність видалення утворених кристалогідратів, наприклад, шляхом підігрівання, зниження тиску чи додаванням деяких реагентів.

Як відомо зі світової практики, у нафтогазовій галузі для попередження утворення кристалогідратів і руйнування вже утворених кристалогідратів як реагент застосовують метанол. Зокрема, в Україні для цього використовують більше ніж 10 тис. т метанолу на рік. Разом з тим, що метанол є найбільш ефективним реагентом під час здійснення технології видобування природного газу, він характеризується високою токсичністю та пожежонебезпечністю. Значна його частина потрапляє у навколишнє середовище, що може мати негативні наслідки для флори та фауни. Тому дослідження, спрямовані на часткову чи повну заміну метанолу, є важливими та актуальними не лише для вітчизняної нафтогазової промисловості.

Незважаючи на те, що впродовж багатьох років ведеться пошук реагентів-замінників [2–6], серед яких виділяють гліколи, солі (дихлорид кальцію, дихлорид магнію), на сьогодні не знайдено повноцінного аналога метанолу у технологічних процесах видобування і підготовки природного газу. Саме тому одним із завдань нашого дослідження є пошук реагентів із метою заміни метанолу в процесах попередження утворення кристалогідратів вуглеводнів із водою.

Для оцінки захисного ефекту досліджуваних реагентів використано оригінальну методику, згідно з якою визначається

час утворення кристалогідрату із суміші води та вуглеводню у присутності метанолу t_m і час утворення кристалогідрату у присутності реагенту t_p . Захисний ефект Z обчислюють за формулою:

$$Z=100 t_p/t_m. \quad (1)$$

Як реагенти використано суміші Кінг 1–Кінг 12, що відрізняються як співвідношенням між компонентами К1–К3, так і їх концентрацією у метанолі. Дослідження проведено при температурах мінус 4–мінус 9 °С. Як воду використано суміш, до складу якої входять: 27 г/л NaCl, 1,5 г/л MgCl₂, 1,5 г/л CaCl₂, решта – вода.

Одержані результати (табл. 1) свідчать про те, що шляхом вибору компонентів, їх співвідношення і концентрації можна знайти такі, які збільшують час утворення кристалогідратів. Зокрема, домішки 5 % об. інгібітору Кінг 1 дають змогу збільшити час кристалоутворення на 2,3 хв, що забезпечує посилення захисного ефекту майже на 11 % порівняно з метанолом. Домішки до метанолу 10 % об. реагенту Кінг 2 збільшують час утворення кристалогідратів на 4,16 хв, унаслідок чого захисний ефект покращується на ~20 %. Заміна

Таблиця 1
Час утворення кристалогідратів і захисний ефект досліджуваних реагентів порівняно з метанолом при температурі –4 °С

Назва інгібітору	K1, % об.	K2, % об.	K3, % об.	Метанол, % об.	Час, хв	Z, %
Кінг 1	5	0	0	95	23,3	110,95
Кінг 2	5	5	0	90	25,16	119,81
Кінг 3	10	10	0	80	24,25	115,48
Кінг 4	0	0	5	95	20,45	97,38
Кінг 5	0	0	10	90	21,25	101,19
Кінг 6	0	0	20	80	20,33	96,81
Кінг 7	1	0	4	95	24,83	118,24
Кінг 8	5	0	5	90	21	100,00
Кінг 9	10	0	10	80	23	109,52
Метанол	0	0	0	100	21	100

Таблиця 2

Вплив деяких інгібіторів на гідратуутворення при температурі мінус 9 °С і повній заміні метанолу

Назва інгібітору	Час, хв	Z, %
Метанол*	6,2	100
Бішофіт	5,2	83,8
Кінг 10	12	193,5
Кінг 11	7,1	114,5
Кінг 12 **	9,3	150

* Витрати інших інгібіторів такі ж, як і витрати метанолу.

** Інгібітор Кінг 12 – 30 % мас. водний розчин поліольних сполук, спеціально модифікований інгібітор Кінг 11.

цією ж сумішню 20 % об. метанолу також зумовлює уповільнення гідратуутворення з захисним ефектом, на ~ 15,5 % більшим порівняно з метанолом. Збільшення концентрації складної суміші (Кінг 4–Кінг 6) з 5 до 10, а потім – до 20 % об. вказує на екстремальну залежність захисного ефекту від концентрації домішок. При цьому захисний ефект змінюється у межах 98–101 %, що може бути прийнятним у промислових умовах, оскільки це допомагає зменшити кількість метанолу на 20 % об.

Композиція Кінг 7 виявляє один із найвищих захисних ефектів. Разом із тим збільшення її концентрації з 5 до 20 % об. (Кінг 7–9) вказує на існування мінімуму захисного ефекту за концентрації 10 % об. Хоча і у цьому випадку також можлива заміна метанолу до 20 % об.

Оскільки інгібітори Кінг 2–3 показали високий захисний ефект, то додатково проведено дослідження композиції без компонента К1 (Кінг 10) порівняно не тільки з метанолом, але й з бішофітом та поліольними природними сполуками (Кінг 11–12) при температурі мінус 9 °С (табл. 2).

Отримані результати вказують на те, що в умовах від'ємних температур можлива і повна заміна метанолу на вибрані інгібітори, які можуть попереджувати утворення кристалогідратів. При цьому бішофіт проявляє дещо меншу ефективність порівняно з метанолом. У той же час інгібітори Кінг 10–12 дещо ефективніші від метанолу. Композиції Кінг 10 та Кінг 11–12 можуть бути перспективними, тому що для їх одержання використано доступну вітчизняну сировину. Крім того, необхідно зазначити: якщо інгібітор Кінг 10 під час нагрівання до високих температур може спалахувати, то Кінг 11–12 є водним розчином повністю безпечних речовин, для одержання яких немає необхідності в отриманні спеціальних дозволів.

Відомо, що у водному середовищі за наявності метанолу швидкість корозії може збільшуватися. Тому для оцінки можливого корозійного впливу композицій досліджуваних речовин на газопромислове обладнання визначено швидкість корозії у кислотній мінералізованій воді (середовище NACE) за співвідношень реагент–вода 70:30 і 50:50, які часто використовують у промисловій практиці (табл. 3). Одержані результати досліджень свідчать про те, що композиції розроблених реагентів не тільки не створюють умов для протікання корозійних процесів, але, навпаки, суттєво зменшують швидкість корозії, проявляючи захисний ефект у межах 90–99 % із коефіцієнтом гальмування 10–252. Домішки іншого інгібітору корозії мало впливають на корозійні властивості середовищ.

Висновки

Дослідженнями у лабораторних умовах встановлено, що за наявності деяких речовин при від'ємних температурах

Таблиця 3

Швидкість корозії V у мінералізованій кислотній воді В зразків сталі НКТ марки Д, захисний ефект Z та коефіцієнт гальмування γ при температурі 40 °С, швидкості перемішування 1 м/с за наявності домішок сумішей метанолу з іншими інгібіторами гідратуутворення

Реагент Р	Відношення Р:В	V , мм/рік	Z , %	γ
Метанол+5 % Кінг 1	70:30	0,05	98,4	63,1
Метанол+10 % Кінг 2	70:30	0,02	99,4	168,3
Метанол+20 % Кінг 3	70:30	0,3	90,7	10,7
Метанол+5 % Кінг 1	50:50	0,04	98,8	84,6
Метанол+10 % Кінг 2	50:50	0,08	98,0	49,3
Метанол+20 % Кінг 3	50:50	0,03	99,3	148,3
Метанол+5 % Кінг 4	70:30	0,04	98,8	84,2
Метанол+10 % Кінг 5	70:30	0,04	98,6	72,1
Метанол+20 % Кінг 6	70:30	0,02	99,4	168,3
Метанол+5 % Кінг 7	70:30	0,01	99,6	252,5
Метанол+10 % Кінг 8	70:30	0,06	98,2	56,1
Метанол+20 % Кінг 9	70:30	0,06	98,2	56,1
Метанол+5 % Кінг 1*	70:30	0,33	89,5	9,5
Метанол+10 % Кінг 2*	70:30	0,04	98,6	72,1
Метанол+20 % Кінг 3*	70:30	0,03	99,5	126,2
Метанол+5 % Кінг 1*	50:50	0,06	98,3	59,2
Метанол+10 % Кінг 2*	50:50	0,06	98,5	68,9
Метанол+20 % Кінг 3*	50:50	0,02	99,5	197,3
Метанол	70:30	3,19	0	1
Метанол	50:50	3,74	0	1

* 1,1 % Кінг 1–3 замінено на інгібітор корозії Інко С.

спостерігається збільшення часу утворення кристалогідратів води з вуглеводнями. Доведено, що створені композиції інгібують утворення кристалогідратів із захисним ефектом у межах 97–193 % порівняно з метанолом. Установлено, що розробленими композиціями можна частково, а у деяких випадках повністю, замінювати метанол у технологічних процесах, в яких утворюються кристалогідрати.

Показано, що розроблені інгібітори гідратуутворення також проявлять у досліджених середовищах властивості інгібіторів корозії, тому їх можна віднести до комплексних інгібіторів. Для перевірки можливості застосування розроблених композицій необхідно здійснити промислові випробування.

Список літератури

1. Царев В.П. Газовые гидраты и тайна Бермудского треугольника / В.П. Царев // Газовая промышленность. – 1989. – № 8. – С. 46–49.
2. Макогон Ю.Ф. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспортировке газа / Ю.Ф. Макогон, Г.А. Саркисянц. – М.: Недра, 1966. – 31 с.
3. Дегтярев Б.В. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в районах Севера / Б.В. Дегтярев, Г.С. Лутошкин, Э.Б. Бухгалтер. – М.: Недра, 1969. – 29 с.
4. Макогон Ю.Ф. К вопросу предупреждения образования гидратов газа растворами электролитов / Ю.Ф. Макогон, Г.В. Лисичкин. – М.: ВНИИГазпром, 1972. – № 2. – С. 36.
5. Кларк Л. Применение ингибиторов гидратообразования низкой дозировки на промысловых шельфах / Л. Кларк, Д. Андерсон, Л. Фростман // Нефтегазовая вертикаль. – 2009. – № 3. – С. 12.
6. Кинетические ингибиторы и антиагломераты [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.techno-press.ru>.