

УДК 553.981.2

Разложение гидратов природного газа в присутствии метанола

М. Е. СЕМЕНОВ, Л. П. КАЛАЧЕВА, Е. Ю. ШИЦ, И. И. РОЖИН

*Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН,
ул. Октябрьская, 1, Якутск 677980 (Россия)**E-mail: xotoy_82@mail.ru*

(Поступила 21.07.09; после доработки 28.10.09)

Аннотация

Получены новые экспериментальные данные по кинетике реакций образования и разложения гидратов, синтезированных из природного газа Иреляхского газонефтяного месторождения (Якутия). Установлено, что продолжительность индукционного периода при образовании гидрата природного газа зависит от термобарических условий его синтеза. Получены кинетические данные влияния метанола на скорость разложения гидратов природного газа при атмосферном давлении. Установлено, что влияние метанола на скорость разложения гидратов определяется изменением механизма диссоциации.

Ключевые слова: гидрат природного газа, равновесное условие, кинетика, метанол

ВВЕДЕНИЕ

Исследование газовых гидратов – перспективное технологическое направление развития газовой промышленности, которое способствует выводу газовых технологий на принципиально новый качественный уровень. Разработка эффективных технологий транспортировки и хранения газа в газогидратном состоянии требует, прежде всего, создания научных основ управления процессами образования и разложения газогидратов [1]. Вместе с тем, процессы образования и разложения газовых гидратов все еще остаются малоизученными. Так, на сегодняшний день наиболее полно исследован только процесс разложения гидрата метана, для которого определена температурная область (242–271 К) проявления эффекта самоконсервации при атмосферном давлении [1].

Цель данной работы – исследование кинетики реакций образования и разложения гидратов, синтезированных из природного газа, а также их разложения в присутствии метанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбран гидрат, синтезированный из дистиллированной воды и природного газа Иреляхского газонефтяного месторождения (ГНМ) (Якутия) в статических условиях при заданных давлении и температуре.

Для получения газовых гидратов необходимы данные о давлении и температуре гидратообразования, которые определяются компонентным составом гидратов [2, 3]. Индивидуальный компонентный состав природного газа Иреляхского ГНМ исследован методом газодсорбционной хроматографии на хроматографическом программно-аналитическом комплексе “Кристалл 2000М” по ГОСТ 23781–87 в соответствии с ГОСТ Р ИСО МЭК 17025–2006 в аккредитованной лаборатории ИПНГ СО РАН (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.516690). Установлено, что исследуемый природный газ имеет следующий состав, % (по объему): CH_4 88.86, C_2H_6 2.25, C_3H_8 0.97, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 0.12, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 0.22, C_{5+} 0.04, CO_2 0.04, N_2 7.14, He 0.36, M_{cp} 17.55.

ТАБЛИЦА 1

Равновесные условия образования гидрата из природного газа Иреляхского ГНМ

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T, К | 273 | 274 | 275 | 276 | 277 | 278 | 279 | 280 | 281 | 282 | 283 | 284 | 285 | 286 |
| P, атм | 10.49 | 11.98 | 13.67 | 15.60 | 17.78 | 20.26 | 23.08 | 26.28 | 29.92 | 34.05 | 38.75 | 44.10 | 45.83 | 52.10 |

На основании полученных данных по методике [4, 5] рассчитаны термобарические условия гидратообразования (табл. 1). Для определения коэффициента сжимаемости газа использовано эмпирическое уравнение Бертелло, которое обеспечивает достаточную точность для давлений синтеза гидратов до 100 атм.

Далее из расчетных значений для синтеза гидратов были выбраны следующие условия: температура синтеза <278 К при давлении в 20 атм и <286 К – при 50 атм. При давлении 20 атм рабочей камерой служил толстостенный цилиндр, изготовленный из оргстекла, а при более высоких температурах – стальной цилиндр (рис. 1).

Успешный синтез гидратов, в том числе и природного газа, определяется также величиной соотношения количества воды и газа-гидратообразователя. Для наиболее полного перевода системы вода – природный газ в гидратную форму необходимо рассчитать требуемое

соотношение при заданных температуре и давлении. Ранее [6] было показано, что в 1 л гидрата может содержаться до 200 л природного газа. С учетом этого соотношения по уравнению состояния идеального газа определено теоретически необходимое количество воды, которое полностью свяжет газ в гидрат в выбранных нами условиях его синтезирования (табл. 2).

Для получения непосредственно гидратов природного газа в камеру высокого давления наливали рассчитанное количество дистиллированной воды (см. рис. 1, табл. 2), вакуумировали и заполняли природным газом. Давление в камере создавалось с избытком, чтобы обеспечить переход системы вода – газ в гидрат без дополнительной подачи газа. Заправленная таким образом водой и газом камера помещалась в охлаждающую камеру с установленной равновесной температурой гидратообразования. Для повышения степени превращения системы вода – газ в гидрат температуру неоднократно повышали/понижали в диапазоне значений от 286 до 266 К.

Один из основных способов контроля кинетики гидратообразования – это измерение количества газа, перешедшего в гидрат. С этой целью каждые 24 часа фиксировалось объемное поглощение природного газа по изменению давления в камере. По мере образования газового гидрата давление в системе начинало медленно снижаться до установления постоянного значения, что свидетельствовало об окончании процесса перехода системы вода – газ в гидрат. Таким образом, продолжительность процесса получения синтетических гидратов природного газа

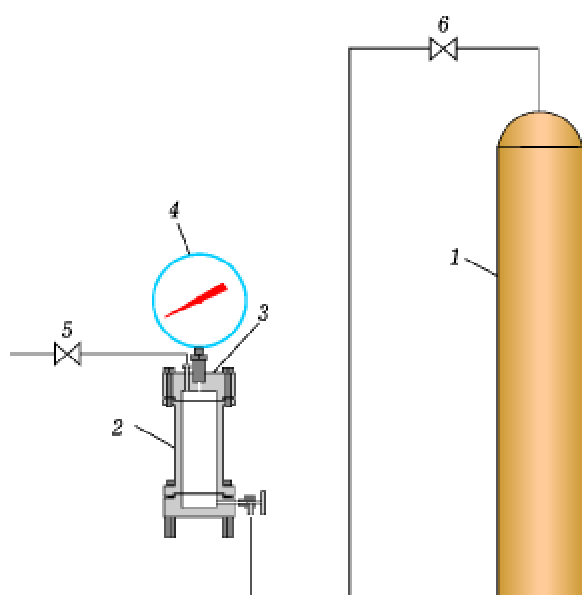


Рис. 1. Схема установки для получения гидратов природного газа: 1 – баллон с природным газом; 2 – камера высокого давления; 3 – крышка-фланец; 4 – образцовый манометр; 5, 6 – впускной и выпускной краны.

ТАБЛИЦА 2

Расчетные соотношения количества воды и газа

| Вместимость камеры, мл | Объем, мл | |
|---------------------------|-----------|---------|
| | воды | газа |
| 213.74 | 19.50 | >3900 |
| 521.64 | 116.00 | >23 200 |

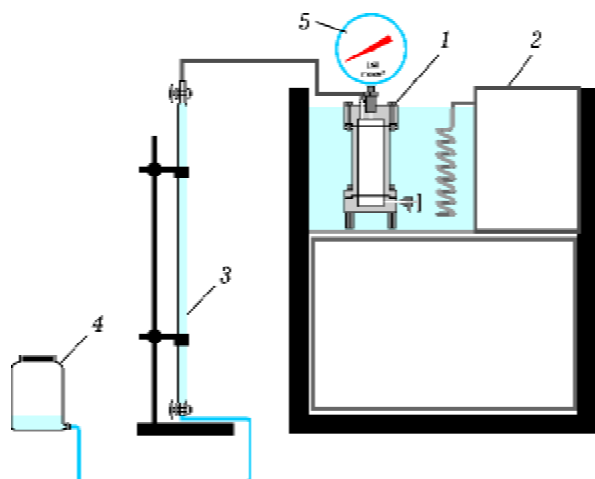


Рис. 2. Экспериментальная установка для изучения процесса разложения гидрата: 1 – камера высокого давления; 2 – термостат; 3 – газовая бюретка; 4 – вытесняющий сосуд, 5 – образцовый манометр.

зависит от давления в камерах и составляет 20 сут при давлении 50 атм и 25 сут – при 20 атм.

Кинетику диссоциации гидратов природного газа изучали на оригинальной экспериментальной установке (рис. 2). Так, для разложения гидратов давление в камере резко понижали до атмосферного с помощью вы-

пускного крана, камеру вакуумировали и погружали в термостат с температурой 298 К.

Для разложения гидратов в присутствии метанола давление в камере также понижали до атмосферного и через выпускной кран добавляли метанол в соотношениях метанол : гидрат, равных 0 : 1, 1 : 5, 1 : 1. Далее камеру погружали в термостат при температуре 298 К. Объем газа, выделяющегося при разложении гидрата, измеряли методом вытеснения с помощью бюретки.

Степень разложения гидратов α определяется по формуле

$$\alpha = V_t/V_\infty \tag{1}$$

где V_t – объем газа, выделившегося к моменту времени t ; V_∞ – объем газа, выделившегося при полном разложении гидратов [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образование гидратов природного газа

Для определения влияния условий синтеза на кинетику гидратообразования природного газа проведены эксперименты при различных давлениях. На рис. 3 приведены результаты изменения объема газа в зависи-

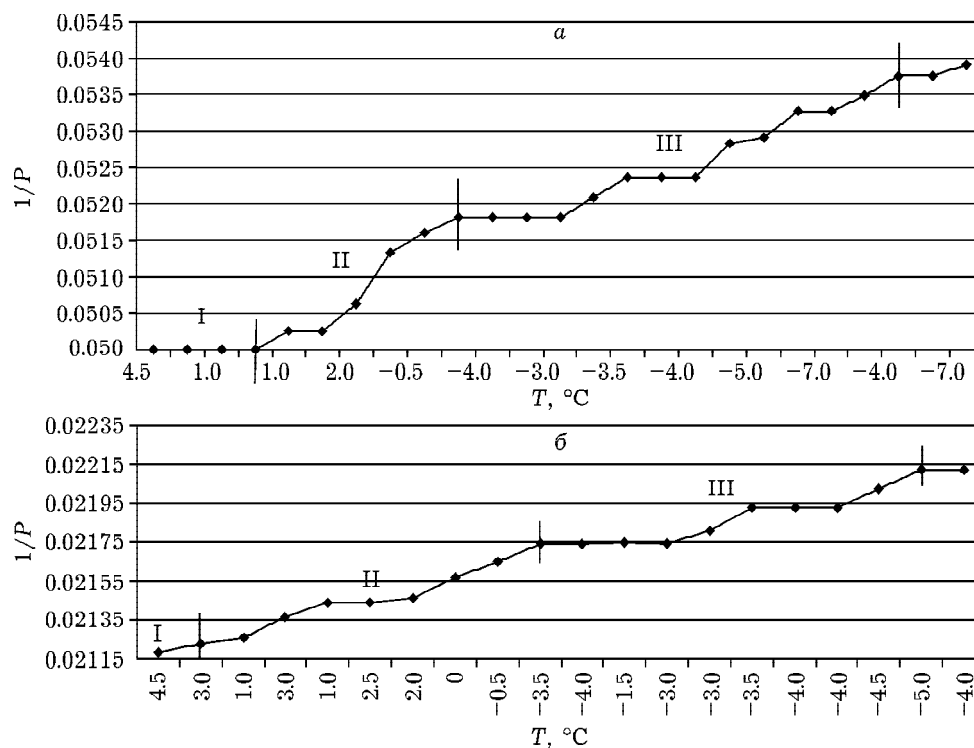


Рис. 3. Кинетика образования гидратов природного газа при 20 (а) и 50 атм (б). Точки фиксировались каждые 24 ч. I – индукционный период, II – поверхностно-пленочный рост гидратов, III – объемно-диффузионный рост.

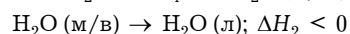
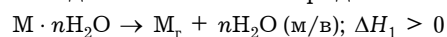
мости от температуры при давлениях 20 и 50 атм. Видно, что процессу гидратообразования предшествует временной интервал пребывания системы вода – газ в метастабильном состоянии, который называется индукционным периодом. Установлено, что продолжительность этого периода возрастает с уменьшением давления синтеза гидратов. Далее в результате поверхностно-пленочного гидратообразования наблюдается резкое увеличение поглощения газа. Затем происходит переход к объемно-диффузионному механизму роста гидрата, который характеризуется меньшей скоростью по сравнению с поверхностно-пленочным механизмом, так как диффузия гидратообразователя к месту роста кристалла реализуется уже через образовавшуюся пленку гидрата. С увеличением толщины гидратной пленки на поверхности раздела фаз скорость объемно-диффузионного роста гидрата замедляется, а затем экспоненциально падает до нуля. Установлено, что при более высоком давлении скорость объемно-диффузионного роста гидрата сопоставима со скоростью образования поверхностно-пленочного гидрата.

Таким образом, скорость образования гидратов природного газа в значительной мере зависит от давления синтеза и лимитируется скоростью объемно-диффузионного процесса.

Разложение гидратов природного газа

Для определения скорости и особенностей механизма разложения гидратов природного

газа исследована кинетика их диссоциации при атмосферном давлении. Установлено, что разложение гидрата природного газа в этих условиях (рис. 4, кривая 1) протекает аналогично двухстадийному процессу диссоциации гидрата пропана, описанному А. Н. Нестеровым [3]. Так, на первой стадии гидрат природного газа разлагается на газ и метастабильную фазу воды. Тепловой эффект реакции ΔH_1 имеет положительное значение, так как эта реакция эндотермическая [3]. На второй стадии происходит фазовый переход метастабильной воды в термодинамически стабильную фазу льда. Скачкообразное увеличение степени разложения гидрата, наблюдаемое на кинетической кривой, можно объяснить повышением температуры в системе за счет экзотермической реакции ($\Delta H_2 < 0$) превращения метастабильной фазы воды в лед. Таким образом, схему разложения гидрата природного газа при атмосферном давлении можно представить как



где $H_2O \text{ (м/в)}$ – метастабильная вода; $H_2O \text{ (л)}$ – лед.

Для определения роли и оценки ускоряющего действия ингибитора гидратообразования исследован процесс диссоциации в присутствии метанола. Результаты разложения гидратов природного газа при атмосферном давлении и постоянной температуре 298 К в присутствии метанола приведены на рис. 4, кривые 2, 3. Установлено, что средняя скорость разложения гидратов при соотношении

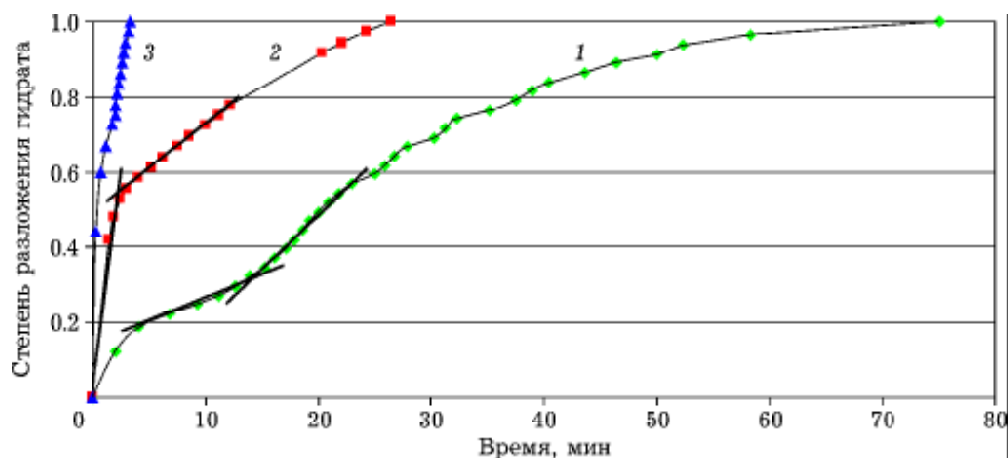
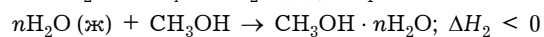
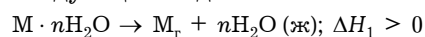


Рис. 4. Кинетика разложения гидратов природного газа Иреляхского ГНМ. ($P = 1$ атм, $T = 298$ К.) Соотношение метанол : гидрат: 0 : 1 (1), 1 : 5 (2), 1 : 1 (3).

метанол : гидрат, равном 1 : 5, увеличивается в 3 раза, а при соотношении 1 : 1 – в 15 раз по сравнению со скоростью разложения гидратов без использования метанола. Это связано с гидратацией молекул спирта молекулами воды, образовавшимися при разложении гидрата, что приводит к перераспределению водородных связей между молекулами воды. Повышение концентрации метанола в растворе приводит к увеличению количества водородных связей между молекулами воды и спирта и образованию собственных надмолекулярных структур с водой. При этом метанол быстро разрушает клатратную решетку гидрата. Таким образом, механизм реакции диссоциации гидратов природного газа при воздействии метанола можно записать в следующем виде:



где $H_2O(\text{ж})$ – жидкая вода.

Таким образом, впервые показано, что разложение гидрата природного газа при атмосферном давлении протекает в две стадии с промежуточным образованием метастабильной воды и льда. Установлено, что в присутствии метанола механизм разложения изменяется, так как процесс диссоциации характеризуется отсутствием этой промежуточной стадии и более высокой скоростью. Ускоряющее действие ингибитора обусловлено образованием собственных надмолекулярных структур спирта с водой, за счет чего рав-

новесие в реакции сдвинуто в сторону активного выделения газа-гидратообразователя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования получена зависимость продолжительности синтеза гидратов природного газа от давления. Установлено отсутствие стадии образования метастабильной воды и льда при ускоренном ингибитором их разложении. Полученные данные необходимо учитывать при рассмотрении проблемных вопросов, касающихся техногенного гидратообразования в условиях добычи, подготовки, транспортировки газа, инновационных технологий, связанных с необходимостью перевода природного газа в его клатратную форму, а также новых методов разработки газогидратных залежей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Истомин В. А., Нестеров А. Н., Чувиллин Е. М., Квон В. Г., Решетников А. М. // Газохимия. 2008. №3. С. 30–44.
- 2 Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
- 3 Нестеров А. Н. Кинетика и механизм гидратообразования газов в присутствии поверхностно-активных веществ: Дис. ... д-ра хим. наук. Тюмень, 2006. 279 с.
- 4 Истомин В. А., Квон В. Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ООО "ИРЦ Газпром", 2004. 506 с.
- 5 Бондарев Э. А., Васильев В. И., Воеводин А. Ф., Павлов Н. Н., Шадрин А. П. Термогидродинамика систем добычи и транспорта газа. Новосибирск: Наука, 1988. 272 с.
- 6 Калачева Л. П., Шиц Е. Ю., Федорова А. Ф., Протопопова А. М. // Химия уст. разв. 2007. Т. 15, № 6. С. 667–670.