

Фаресов А.В., Пономарев А.И.
ФГБОУ ВПО «Уфимский
государственный нефтяной
технический университет»,
г. Уфа, Российская Федерация
ЗАО «Опытный завод Нефтехим»,
г. Уфа, Российская Федерация

A.V. Faresov, A.I. Ponomarev
FSBEI of HPE Ufa State Petroleum
Technological University, Ufa,
the Russian Federation
CJSC Neftechim Technologies, Ufa,
the Russian Federation

Проведен сравнительный анализ ингибиторов гидратообразования различных типов действия: термодинамические, антиагломератные, кинетические, рассмотрены преимущества и недостатки каждого класса реагентов. Для проведения лабораторных испытаний выбраны кинетические (поли-N-винилпирролидон, поликапролактан, сополимер N-винилпирролидона и капролактама) и термодинамические (метанол) ингибиторы гидратообразований, а также новый ингибитор кинетического действия СОНГИД-1801А производства ЗАО «Опытный завод Нефтехим».

Предложена методика тестирования ингибиторов гидратообразования на разработанной установке, представляющей собой термобарокамеру высокого давления (до 30 МПа) емкостью 250 см³, снабженную термостатируемой рубашкой с возможностью изменения температуры от -40°C до +25°C

Представлены результаты лабораторных исследований эффективности различных классов химических соединений в качестве ингибиторов гидратообразования низкой дозировки. Из проведенных испытаний установлено, что протестированные кинетические ингибиторы гидратообразования СОНГИД-1801А и стереоспецифичный сополимер поли-N-винилпирролидона и поликапролактама являются эффективными реагентами, способными предотвращать гидратообразование до нескольких дней и снижать температуру образования гидратов до 19 градусов. В результате проделанной работы установлено, что дозировка кинетических ингибиторов гидратообразования в десятки раз ниже классического термодинамического ингибитора метанола, что существенно позволяет снизить операционные затраты при защите трубопроводов от газогидратов.

A comparative analysis of various types of hydrate inhibitors (thermodynamic, anti-agglomerants, kinetic) is provided along with a discussion of the advantages and disadvantages of each class of chemicals. Kinetic (poly-N-vinylpyrrolidone, polycaprolactam, N-vinylpyrrolidone and caprolactam copolymer) and a thermodynamic (methanol) inhibitor, as well as a new type of kinetic hydrate inhibitor SONHYD-1801A manufactured by CJSC Neftechim Technologies were chosen for laboratory testing.

A method for evaluating the efficiency of hydrate inhibitors using an in-house fabricated experimental set-up is suggested. It is a thermal pressurized chamber (up to 30 MPa) with a volume of 250 cc, equipped with a thermostatically controlled jacket that allows testing in the -40°C to +25°C temperature range.

Results of laboratory studies are presented showing the performance of various classes of chemical compounds as low dosage hydrate inhibitors. The conducted tests show high efficiency of investigated kinetic hydrate inhibitors SONHYD-1801A and a stereospecific copolymer of poly-N-vinyl pyrrolidone and polycaprolactam. These chemicals are able to delay hydrate formation up to several days and to decrease the hydrate formation temperature up to 19°C. Based on the work done, the dosage of kinetic hydrate inhibitors is by an order of magnitude lower than that of the classical thermodynamic inhibitor, methanol. This results in a significant reduction in the operational costs associated with pipeline protection against gas hydrates.

Ключевые слова: ингибитор гидратообразования низкой дозировки, газогидрат, винилпирролидон, капролактан, СОНГИД-1801А.

Key words: low dosage hydrate inhibitor, gas hydrate, vinylpyrrolidone, caprolactam, SONHYD-1801A.

Введение

Газовые гидраты (также гидраты природных газов или клатраты) – кристаллические соединения, образующиеся при определённых термобарических условиях из воды и газа с низкой молекулярной массой. Имя «клатраты» (от лат. clathratus – «сажать в клетку»), было дано Пауэллом в 1948 году. Гидраты газа относятся к нестехиометрическим соедине-

ниям, то есть соединениям переменного состава и описываются общей формулой $M \cdot nH_2O$, где M-молекула газа гидратообразователя, n – число, характеризующее состав и зависящее от термобарических условий получения гидратов. Помимо индивидуальных гидратов известны и смешанные (в состав которых входят несколько газов).

Структура гидратов установлена рентгеноструктурными исследованиями и моделированием в 50-е годы (Штакельберг, Клауссен, Полинг, Марш). В последнее время выполнены нейтронографические исследования, которые дают более полные сведения о строении гидратов (дополняющие данные рентгеноструктурного анализа по расположению атомов водорода в водном решетке клатрата).

Установлено, что молекулы воды образуют полиэдрический каркас (решетка «хозяина»), в котором имеются полости. Эти полости могут занимать молекулы газов (молекулы - «гости»). Таким образом, гидраты газов относятся к клатратным соединениям (соединениям включения).

В 30-х годах 20 века Гаммершмидт установил, что причиной образования пробок в газопроводах при температурах выше 0°C, которые становились причиной отказов и аварий технологического оборудования, являются газогидратные образования. Именно его исследования стали основой дальнейшего изучения процессов гидратообразования в нефтегазовой сфере, а также методов борьбы, включающие как предупреждение гидратообразования так и ликвидацию гидратов.

И сегодня, спустя более полувека, одной из основных проблем, сопровождающих процессы добычи углеводородов на месторождениях природного газа и газонефтяных месторождениях с высоким газовым фактором, является образование газовых гидратов. Основными факторами, влияющими на процесс гидратообразования, являются температура, давление, состав газовой смеси и содержание воды в составе добываемой продукции.

Состав газа, добываемого на газовых месторождениях, существенно отличается от состава газоконденсатных, нефтегазоконденсатных и нефтяных месторождений. Если газ на газовых месторождениях, в основном, состоит из метана (до 95%), то на газоконденсатных, нефтегазоконденсатных и нефтяных месторождениях эта доля существенно снижается (вплоть до 30%) перераспределяясь в пользу более тяжелых углеводородов и неуглеводородных компонентов. К гидратообразующим относятся углеводородные газы C_1-C_4 , а также N_2 , CO_2 , H_2S . Причем с увеличением молекулярной массы указанных углеводородов и увеличением содержания неуглеводородных компонентов равновесные условия гидратообразования смещаются в область более высоких температур и более низких давлений. Поэтому вероятность гидратообразования на газоконденсатных, нефтегазоконденсатных и нефтяных месторождениях кратно увеличивается. На нефтяных месторождениях риск выпадения комплексных парафиногидратных отложений увеличивается, и бороться с ними намного сложнее.

Для борьбы с гидратообразованием используются различные методы: технические (смещение термобарических усло-

вий в безгидратную область за счет повышения температуры системы или снижения давления, удаление воды) и химические (применение антигидратных реагентов, таких как растворы солей, спиртов и др.). Остановимся более подробно на химических методах предотвращения гидратообразования.

Для предотвращения гидратообразования традиционно применяют классические ингибиторы термодинамического действия, основными представителями которых является класс спиртов, такие как метанол и гликоли. Механизм действия ингибиторов гидратообразования термодинамического действия заключается в снижении активности воды в водном растворе и, как следствие, изменением равновесных условий образования гидратов.

С развитием науки в конце прошлого века были разработаны принципиально новые ингибиторы гидратообразования кинетического действия, которые представляют собой водорастворимые полимеры, содержащие в своей структуре атомы азота и кислорода. Принцип действия ингибиторов основан на предотвращении формирования кристаллов в гидрате за счет блокирования полимерной молекулой центра кристаллизации. Большим преимуществом ингибиторов кинетического типа стала дозировка, которая кратно ниже дозировок термодинамических ингибиторов, что существенно позволяет снизить операционные затраты. Кинетические ингибиторы гидратообразования (КИГ) также относятся к категории «экологичных», что снижает риски при транспортировке и хранении. В связи с перечисленными преимуществами в последнее десятилетие КИГ набирают все большую популярность у добывающих компаний при выборе методов борьбы с гидратообразованием [1-5].

Экспериментальная часть

Для исследования ингибиторов гидратообразования низкой дозировки на предприятии ЗАО «Опытный завод Нефтехим» была разработана установка, представляющая собой термобарокамеру высокого давления (до 30 МПа) емкостью 250 см³. Камера (ячейка) имеет термостатируемую рубашку с возможностью изменения температуры от -40°C до

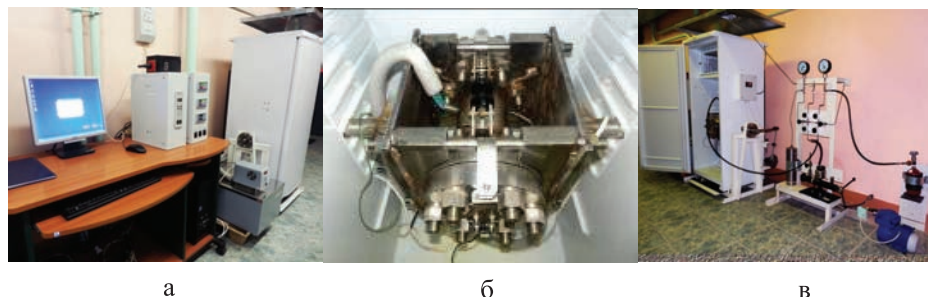


Рисунок 1. Общий вид экспериментальной установки:

а – блок управления и обработки результатов; б – термобарическая камера; в – газовый баллон и масляный насос

Таблица 1. Равновесные условия гидратообразования для водонасыщенной метан-пропановой смеси

Температура, °С	-10	-5	0	5	10	15	16	17	18	19	20
Давление, МПа	0,393	0,492	0,613	1,191	2,314	4,495	5,134	5,864	6,697	7,648	8,735

+25°С. Торцы термобарической камеры снабжены сапфировыми стеклами, через которые в проходящем свете происходит видеофиксация процессов гидратообразования. Давление и температура в камере контролируется датчиками с выводом показателей на компьютер. Общий вид установки представлен на рисунке 1.

Для проведения испытаний в качестве модельного газогидратообразователя была выбрана газовая смесь, состоящая из метана и пропана в соотношении 90/10 соответственно, с чистотой компонентов 99,98%. С целью минимизации влияния состава смеси на конечный результат смесь газов готовилась в объеме, достаточном для всей серии опытов. Для водонасыщенной метан-пропановой смеси был произведен расчет кривой гидратообразования с использованием программного обеспечения Центра газогидратных исследований университета Heriot-Watt г. Эдинбург. Результаты расчетов представлены на рисунке 2 и в таблице 1.

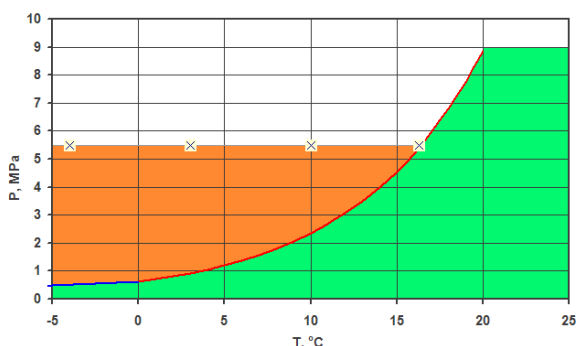


Рисунок 2. Расчетная кривая гидратообразования.

Для проведения экспериментов при давлении 5,5 МПа были выбраны три температуры: +10, +3, -4°С.

Последовательность проведения экспериментов заключалась в следующем:

- предварительно в опыте без ингибирования метан-пропановой смеси в камеру заливается дистиллированная вода объемом 100 мл;

- в опытах для тестирования КИГ в ячейку заливается 100 мл 1%-ного раствора испытываемого ингибитора кинетического типа в дистиллированной воде. В качестве ингибиторов гидратообразования испытывались классические кинетические ингибиторы гидратообразования – полимеры циклических структур N-винилпирролидона и капролактама, вновь разработанные ингибиторы гидратообразования следующего поколения, представляющие собой сополимеры указанных структур со специально подобранной стереорегулярностью и молекулярной

массой, а также принципиально новые химические структурные компоненты производства ЗАО «Опытный завод Нефтехим». В качестве реагента сравнения использовался 32%-ый раствор метанола в дистиллированной воде объемом 100мл;

- воздух из камеры откачивается вакуумным насосом до разрежения 76 мм.рт.ст.;

- включается охлаждение камеры при помощи термостата;

- в охлажденную камеру под давлением 6 МПа подается заранее подготовленная газовая смесь;

- камера повторно термостатируется в течение 50-70 минут до стабилизации давления в системе;

- по достижению заданной температуры давление в камере составляет 5,5-5,6 МПа;

- после установления температуры и давления включается привод для качания ячейки, что обеспе-

Таблица 2. Тестирование эффективности ингибиторов гидратообразования.

№	Образец	Концентрация, %	Температура, °С	Давление, МПа	Время тестирования, мин
	Без применения ингибитора (система газ-вода)	-	10	5,53	234
			3	5,61	112
			-4	5,54	-
	Поли-N-винилпирролидон	1	10	5,54	2 107
			3	5,59	416
			-4	5,57	53
	Поликапролактама	1	10	5,51	1 930
			3	5,54	349
			-4	5,59	33
	Сополимер поли-N-винилпирролидон и поликапролактама	1	10	5,56	2400 гидратов нет
			3	5,55	1 586
			-4	5,58	158
	Метанол	32	10	5,61	2400 гидратов нет
			3	5,54	2400 гидратов нет
			-4	5,55	476
	СОНГИД-1801А	1	10	5,52	2400 гидратов нет
			3	5,55	2400 гидратов нет
			-4	5,58	626

чивает лучшее перемешивание и усреднение компонентов системы.

Результаты и обсуждение

В результате проведенных испытаний были получены данные по эффективности кинетических ингибиторов гидратообразования, представленные в таблице 2 и на рисунках 3-6, а также проведено сравнение кинетических ингибиторов гидратообразования с метанолом. Эффективность реагентов оценивалась по времени задержки начала гидратообразования в системе.

Время задержки гидратообразования водонасыщенной метан-пропановой смеси фиксировалось путем контроля изменения давления в камере. Продолжительность периода задержки процесса гидратообразования характеризуется стабильным уровнем давления. В момент начала гидратообразования наблюдается (рисунки 3-5) резкое падение давления в камере, что объясняется переходом газа из газообразной в твердую фазу. Также из приведенных результатов видно влияние температуры на время задержки гидратообразования.

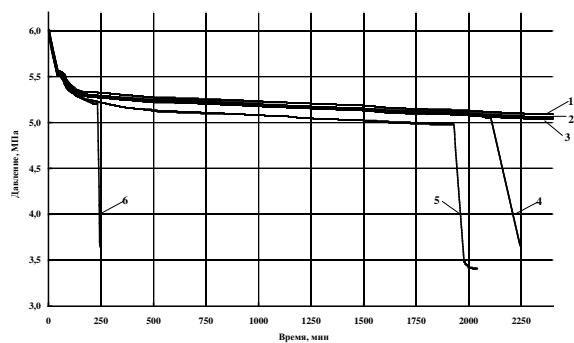


Рисунок 3. Оценка эффективности ингибиторов по времени задержки начала гидратообразования водонасыщенной метан-пропановой смеси при температуре 10°C: 1. СОНГИД-1801А; 2. Метанол; 3. Сополимер поли-N-винилпирролидона и поликапролактама; 4. Поли-N-винилпирролидон; 5. Поликапролактam; 6. Без ингибитора

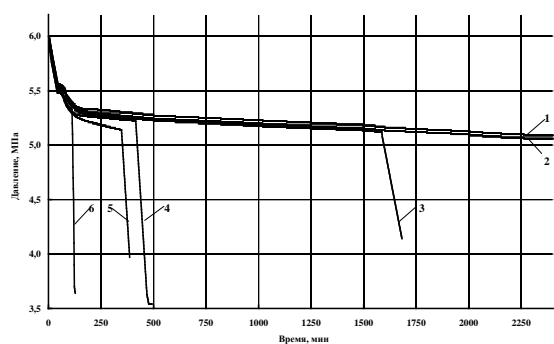


Рисунок 4. Оценка эффективности ингибиторов по времени задержки начала гидратообразования водонасыщенной метан-пропановой смеси при температуре 3°C: 1. СОНГИД-1801А; 2. Метанол; 3. Сополимер поли-N-винилпирролидона и поликапролактама; 4. Поли-N-винилпирролидон; 5. Поликапролактam; 6. Без ингибитора

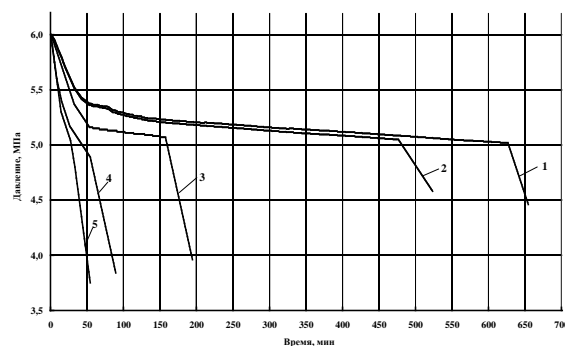


Рисунок 5. Оценка эффективности ингибиторов по времени задержки начала гидратообразования водонасыщенной метан-пропановой смеси при температуре -4°C:

1. СОНГИД-1801А; 2. Метанол; 3. Сополимер поли-N-винилпирролидона и поликапролактама; 4. Поли-N-винилпирролидон; 5. Поликапролактam

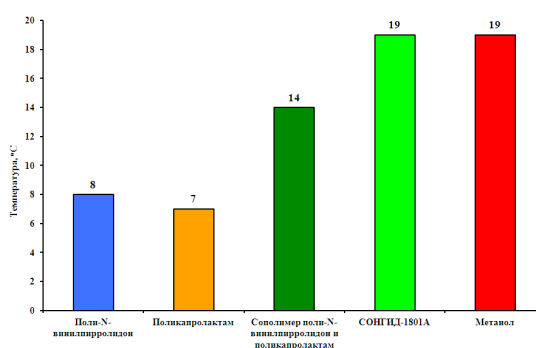


Рисунок 6. Снижение равновесной температуры гидратообразования водонасыщенной метан-пропановой смеси при давлении 5,5 МПа с использованием ингибиторов (продолжительность испытаний 24 часа)

Время 24 часа выбрано исходя из того, что за данный промежуток времени, добываемая продукция пройдет полный цикл сбора и подготовки.

Как видно из приведенных данных, ингибитор кинетического типа СОНГИД-1801А, а также стереоспецифический сополимер поли-N-винилпирролидона и поликапролактама являются реагентами, способными эффективно бороться с образованием газогидратов. Используемая в опытах дозировка ингибитора гидратообразования СОНГИД-1801А в 32 раза ниже дозировки метанола при сопоставимом снижении температуры и времени задержки гидратообразования, что доказывает высокую эффективность кинетических ингибиторов гидратообразования.

Выводы

В ходе проведенных испытаний определены температуры снижения образования газогидратов, при которой в течение 24 часов не происходит гидратообразования:

Поликапролактam – на 7°C при 1%-й концентрации;

Поли-N-винилпирролидон – на 8°С при 1%-й концентрации;

Сополимер поли-N-винилпирролидона и полиакпролактама – на 14°С при 1%-й концентрации;

СОНГИД-1801А – на 19°С при 1%-й концентрации;

Метанол – на 19°С при концентрации 32%.

Из проведенных испытаний видно, что протестированные кинетические ингибиторы гидратообразования СОНГИД-1801А и стереоспецифичный сополимер поли-N-винилпирролидона и полиакпро-

лактама являются эффективными реагентами, способными предотвращать гидратообразование до нескольких дней и снижать температуру образования гидратов до 19 градусов.

В результате проделанной работы установлено, что дозировка кинетических ингибиторов гидратообразования в десятки раз ниже классического термодинамического ингибитора метанола, что существенно позволяет снизить операционные затраты при защите трубопроводов от газогидратов.

СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985. 232 с.
2. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
3. Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ИРЦ Газпром, 2004. 508 с.
4. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
5. Кэрролл Дж. Гидраты природного газа. М.: Технопресс, 2007. 316 с.

REFERENCES

1. Makogon Yu.F. Gazovie gidrati, predupregdenie ih obrazovaniya i ispol'zovanie. M.: Nedra, 1985. 232 s. [in russian].
2. Byk S.Sh., Makogon Yu.F., Fomina V.I. Gazovie gidrati. M.: Himiya, 1980. 296 s. [in russian].
3. Istomin V.A., Kvon V.G. Predupregdenie i likvidaciya gazovih gidratov v sistemah dobichi gaza. M.: IRC Gazprom, 2004. 508 s. [in russian].
4. Istomin V.A., Yakushev V.S. Gazovie gidrati v prirodnihi usloviyah. M.: Nedra, 1992. 236 s. [in russian].
5. Carroll J.J. Gidrati prirodnogo gaza. M.: Tehnoproess, 2007. 316 s.

Фаресов А. В., зам. начальника отдела маркетинга ЗАО «Опытный завод

Нефтехим», г. Уфа, Российская Федерация.
Faresov A.V. Deputy Chief of Marketing Department CJSC Neftechim Technologies, Ufa, the Russian Federation.

Пономарев А. И., доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений» ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Российская Федерация.
Ponomarev A.I., Doctorate Degree in Engineering, Professor, Head of Chair of Development and Exploitation of Gas and Gas Condensate Fields, FSBEI of HPE Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, the Russian Federation.

e-mail: faresov@gmail.com

STUDIES ON THE EFFICIENCY OF KINETIC HYDRATE
INHIBITORSИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ
ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКОГО ТИПА

A comparative analysis of various types of hydrate inhibitors (thermodynamic, anti-agglomerants, kinetic) is provided along with a discussion of the advantages and disadvantages of each class of chemicals. Kinetic (poly-N-vinylpyrrolidone, polycaprolactam, N-vinylpyrrolidone and caprolactam copolymer) and a thermodynamic (methanol) inhibitor, as well as a new type of kinetic hydrate inhibitor SONHYD-1801A manufactured by CJSC Neftechim Technologies were chosen for laboratory testing.

A method for evaluating the efficiency of hydrate inhibitors using an in-house fabricated experimental set-up is suggested. It is a thermal pressurized chamber (up to 30 MPa) with a volume of 250 cc, equipped with a thermostatically controlled jacket that allows testing in the -40°C to +25°C temperature range.

Results of laboratory studies are presented showing the performance of various classes of chemical compounds as low dosage hydrate inhibitors. The conducted tests show high efficiency of investigated kinetic hydrate inhibitors SONHYD-1801A and a stereospecific copolymer of poly-N-vinyl pyrrolidone and polycaprolactam. These chemicals are able to delay hydrate formation up to several days and to decrease the hydrate formation temperature up to 19°C. Based on the work done, the dosage of kinetic hydrate inhibitors is by an order of magnitude lower than that of the classical thermodynamic inhibitor, methanol. This results in a significant reduction in the operational costs associated with pipeline protection against gas hydrates.

Проведен сравнительный анализ ингибиторов гидратообразования различных типов действия: термодинамические, антиагломератные, кинетические, рассмотрены преимущества и недостатки каждого класса реагентов. Для проведения лабораторных испытаний выбраны кинетические (поли-N-винилпирролидон, поликапролактам, сополимер N-винилпирролидона и капролактама) и термодинамические (метанол) ингибиторы гидратообразований, а также новый ингибитор кинетического действия СОНГИД-1801А производства ЗАО «Опытный завод Нефтехим».

Предложена методика тестирования ингибиторов гидратообразования на разработанной установке, представляющей собой термобарокамеру высокого давления (до 30 МПа) емкостью 250 см³, снабженную термостатируемой рубашкой с возможностью изменения температуры от -40°C до +25°C

Представлены результаты лабораторных исследований эффективности различных классов химических соединений в качестве ингибиторов гидратообразования низкой дозировки. Из проведенных испытаний установлено, что протестированные кинетические ингибиторы гидратообразования СОНГИД-1801А и стереоспецифичный сополимер поли-N-винилпирролидона и поликапролактама являются эффективными реагентами, способными предотвращать гидратообразование до нескольких дней и снижать температуру образования гидратов до 19 градусов. В результате проделанной работы установлено, что дозировка кинетических ингибиторов гидратообразования в десятки раз ниже классического термодинамического ингибитора метанола, что существенно позволяет снизить операционные затраты при защите трубопроводов от газогидратов.

A.V. Faresov, A.I. Ponomarev
FSBEI of HPE Ufa State Petroleum
Technological University, Ufa,
the Russian Federation
CJSC Neftechim Technologies, Ufa,
the Russian Federation

Фаресов А.В., Пономарев А.И.
ФГБОУ ВПО «Уфимский
государственный нефтяной
технический университет»,
г. Уфа, Российская Федерация
ЗАО «Опытный завод Нефтехим»,
г. Уфа, Российская Федерация

Key words: low dosage hydrate inhibitor, gas hydrate, vinyl-pyrrolidone, caprolactam, SONHYD-1801A.

Ключевые слова: ингибитор гидратообразования низкой дозировки, газогидрат, винилпирролидон, капролактан, СОНГИД-1801А.

Introduction

Gas hydrates (also known as natural gas hydrates or clathrates) are low molecular weight crystalline compounds formed from water and gas under certain pressure / temperature (P/T) conditions. The name “clathrates” (coming from Latin “clathratus” which means «to put in a cage») was given by Powell in 1948.

Gas hydrates are non-stoichiometric compounds, i.e. they are of a variable composition and are described by general formula $M \cdot nH_2O$, where M is a molecule of a hydrate forming gas and n is a number characterizing the composition that depends on P/T conditions of hydrate formation. Besides individual gas hydrates there are also mixed hydrates (that include several gases).

The structure of hydrates was identified in the 1950's by both X-ray diffraction studies and molecular modeling (Stackelberg, Claussen, Pauling, March). Over recent years neutron diffraction studies provided more complete information about the structure of hydrates (they added more information to X-ray diffraction data, relating to the location of hydrogen atoms in the water

clathrate lattice). It was found that water molecules form a polyhedral lattice (“host” lattice) with cavities. These cavities can hold gas molecules (guest molecules). Thus, gas hydrates are clathrate compounds (inclusion compounds).

In the 1930’s, Hammerschmidt determined that gas hydrates were responsible for plugged natural gas pipelines at temperatures greater than 0°C. This caused failures and upsets in the process equipment. His studies provided the basis for further investigation of hydrate formation processes in oil and gas production, as well as control techniques that included both prevention and removal of gas hydrates.

Today, after more than half a century, the formation of gas hydrates is one of the major challenges encountered during hydrocarbon production in both natural gas fields and oilfields with a high gas-to-oil ratio. Among the main factors influencing a hydrate formation process are temperature, pressure, gas composition and the water-cut of the produced fluids.

The composition of the gas produced in gas fields varies significantly from the gas composition found in gas-condensate, crude oil-condensate and oil-producing fields. Gas fields normally produce pure gas with methane as the major component (up to 95%). The percentage of gas in gas-condensate, crude oil-condensate and oil-producing fields is significantly lower (about 30%) and is redistributed in favor of both heavier hydrocarbons and non-hydrocarbon components. Hydrate-forming gases include hydrocarbon gases C₁-C₄, as well as N₂, CO₂ and H₂S. With an increase in the molecular weight of the gas phase hydrocarbons and an increased content of non-hydrocarbon gases, the equilibrium conditions favorable for hydrate formation are shifted to both higher temperatures and lower pressures. Therefore, the probability of gas hydrate formation in the gas-condensate, crude oil-condensate and oil-producing fields is greatly increased. These producing fields have an increased risk of forming paraffin-hydrate deposits, which are even more difficult to control.

Various techniques are used to control gas hydrate formation. Gas hydrate formation may be made thermodynamically unfavorable with both increased temperature and reduced pressure. Water removal may be helpful. Chemical treatments include concentrated salt solutions and alcohols. We’ll discuss chemical methods used to prevent hydrate formation in more detail.

Chemical treatments for the prevention of hydrate formation traditionally include the use of classical thermodynamic inhibitors. These are most often alcohols, such as methanol and glycols. The mechanism of thermodynamic

hydrate inhibitors involves lowering the activity of water in the aqueous solution and consequently changing of the equilibrium conditions of hydrate formation.

Advancements since the turn of the century led to the development of fundamentally new kinetic hydrate inhibitors (KHI). They are generally water-soluble polymers with nitrogen and oxygen in their structures. KHIs prevent crystal nucleation within a hydrate by blocking the nucleation center with a polymer molecule. A great advantage of kinetic inhibitors is that they work at dosages much lower than those required for thermodynamic inhibitors, thus ensuring a significant reduction in operating expenses. Kinetic hydrate inhibitors are also classified as “environmentally-friendly”, thus minimizing the risks associated with their transportation and storage. Due to the above-mentioned advantages, field operators over the last ten years feel more and more inclined to choose KHIs as a hydrate control method [1-5].

Experimental

An experimental set-up has been developed at CJSC Neftechim Technologies to investigate the performance of low dosage hydrate inhibitors. It consists of a high-pressure vessel (up to 30 MPa) with a volume of 250 cc. The vessel (cell) has a cooling jacket ensuring an operating temperature range of -40°C to +25°C. The sidewalls of the cell are equipped with sapphire windows which allow video recordings of hydrate formation. The cell pressure and temperature are monitored by sensors which transfer the collected data to a computer. A general layout of equipment is shown in Figure 1.

For the experiment, a model gas hydrate-forming mixture was prepared, consisting of methane and propane in the ratio of 90/10 respectively, and with a 99.98% purity of the components. In order to minimize the impact of components on the final result, the gas mixture was prepared in sufficient volume for running the entire set of tests. A hydrate formation curve for an aqueous methane-propane mixture was calculated using software developed at the Centre for Gas Hydrate Research, Heriot-Watt University, Edinburgh. The results are illustrated in Figure 2 and Table 1.

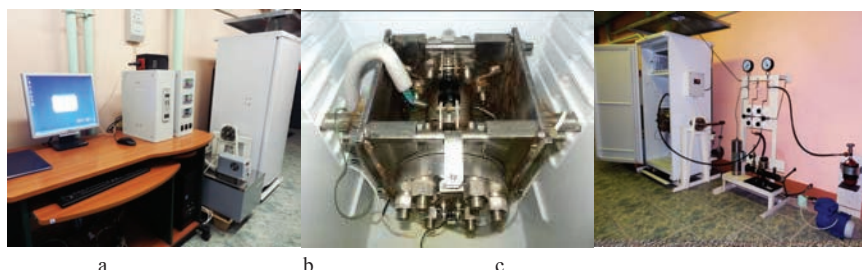


Figure 1. A general layout of the experimental set-up: a – control and data processing unit; b – high pressure vessel (cell); c – gas cylinder with a lube-oil pump.

Table 1. Equilibrium conditions for hydrate formation in the aqueous methane-propane mixture

Temperature, °C	-10	-5	0	5	10	15	16	17	18	19	20
Pressure, MPa	0,393	0,492	0,613	1,191	2,314	4,495	5,134	5,864	6,697	7,648	8,735

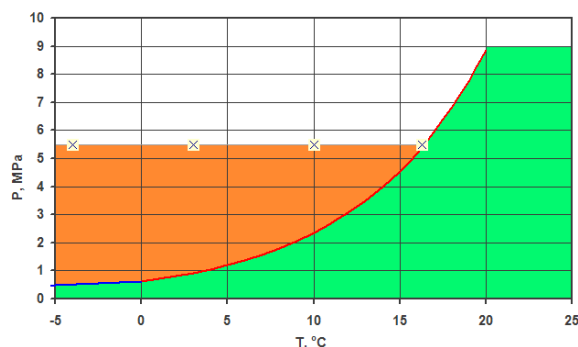


Figure 2. A calculated hydrate formation curve

Three temperatures (+10°C, +3°C, -4°C) were chosen for running the experiments under a pressure of 5,5 MPa.

The following is the test procedure:

in the experiment with an uninhibited methane-propane mixture, 100 ml of distilled water was injected into the cell before the start of the test;

in the KHI experiments the cell was injected with 1.0% kinetic inhibitor diluted in distilled water making a total volume of 100 ml. In the experiment classical kinetic hydrate inhibitors were tested. These were polymers with cyclic structures of N-vinyl pyrrolidone and caprolactam. Along with these, newly developed next generation hydrate inhibitors, which are generally copolymers of the above-mentioned molecules with a specially matched stereo regularity and molecular weight, as well as fundamentally new chemical structures manufactured by CJSC Neftechim Technologies. For reference, a 32% methanol solution in distilled water was tested at a volume of 100 ml.

a vacuum pump was used to expel the air from the vessel thus lowering the pressure to 76 mm Hg;

the cooling of the cell had been started with the help of the temperature regulator;

the above mentioned gas mixture was injected into the cooled cell under a pressure of 6 MPa;

the cooling of the cell was started again and ran for another 50-70 min. till the pressure of the cell was stabilized;

when the cell reached the desired temperature, the pressure in the cell was 5,5-5,6 MPa;

after the temperature and the pressure were set, the drive was switched on to rock the cell, allowing better mixing and homogenization of the components in the system.

Results and Discussion

The results obtained in the testing of the efficiency of kinetic hydrate inhibitors are illustrated in Table 2 and Figures 3 to 6. Also, the tests with the use of methanol were carried out to compare the KHI's efficiency with methanol. The inhibitors were evaluated through measurements of induction times for gas hydrate crystallization.

Table 2. Testing of the efficiency of hydrate inhibitors

№	Sample	Concentration, %	Temperature, °C	Pressure, MPa	Test Time, min
	Uninhibited (gas-water system)	-	10	5,53	234
			3	5,61	112
			-4	5,54	-
	Poly-N-vinylpyrrolidone	1	10	5,54	2 107
			3	5,59	416
			-4	5,57	53
	Polycaprolactam	1	10	5,51	1 930
			3	5,54	349
			-4	5,59	33
	Copolymer of poly-N-vinylpyrrolidone and polycaprolactam	1	10	5,56	2400 no hydrates
			3	5,55	1 586
			-4	5,58	158
	Methanol	32	10	5,61	2400 no hydrates
			3	5,54	2400 no hydrates
			-4	5,55	476
	SONHYD-1801A	1	10	5,52	2400 no hydrates
			3	5,55	2400 no hydrates
			-4	5,58	626

The induction time for gas hydrate formation of the aqueous methane-propane mixture was recorded by measuring the pressure in the cell. The induction time for hydrate formation is characterized by a stable pressure. At the onset of hydrate formation, a sudden drop in the cell pressure is observed (Figures 3-5), which is attributed to the transition of the gas into a solid phase. Also, the obtained results show the influence of the temperature on the induction time in hydrate formation.

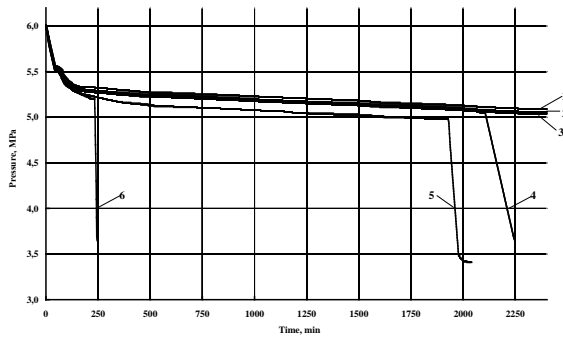


Figure 3. Evaluation of the inhibitor efficiency based on the induction time in gas hydrate formation of the aqueous methane-propane mixture at a temperature of 10°C:

1. SONHYD-1801A; 2. Methanol; 3. Copolymer of poly-N-vinylpyrrolidone and polycaprolactam; 4. Poly-N-vinylpyrrolidone; 5. Polycaprolactam; 6. Uninhibited (blank test)

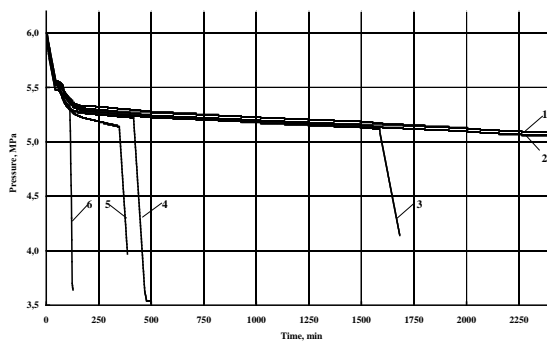


Figure 4. Evaluation of the inhibitor efficiency based on the induction time in gas hydrate formation of the aqueous methane-propane mixture at a temperature of 3°C:

1. SONHYD-1801A; 2. Methanol; 3. Copolymer of poly-N-vinylpyrrolidone and polycaprolactam; 4. Poly-N-vinylpyrrolidone; 5. Polycaprolactam; 6. Uninhibited (blank test)

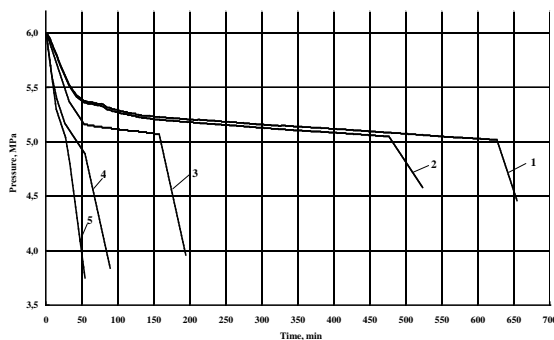


Figure 5. Evaluation of the inhibitor efficiency based on the induction time in gas hydrate formation of the aqueous methane-propane mixture at a temperature of -4°C:

1. SONHYD-1801A; 2. Methanol; 3. Copolymer of poly-N-vinylpyrrolidone and polycaprolactam; 4. Poly-N-vinylpyrrolidone; 5. Polycaprolactam

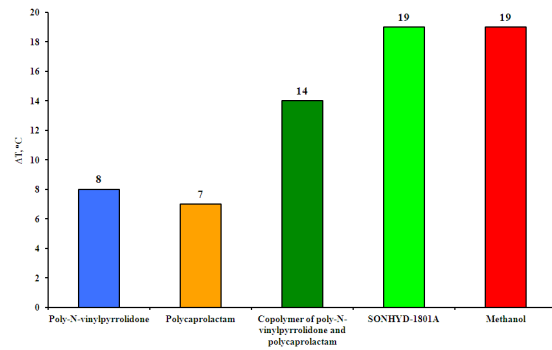


Figure 6. Reduction of the equilibrium temperature of hydrate formation of the aqueous methane-propane mixture under a pressure of 5.5 MPa induced by the use of inhibitors (the duration of the test is 24 hours)

The choice of a 24-hour period is explained by the fact that within this time frame the produced fluid undergoes a complete cycle of gathering and treatment.

As seen from the above data, both the kinetic inhibitor SONHYD-1801A and the stereospecific copolymer of poly-N-vinylpyrrolidone and polycaprolactam provide efficient inhibition of gas hydrate formation. The dosage of the hydrate inhibitor SONHYD-1801A used in the tests is 32 times lower than that of methanol under the conditions of comparable reduction in temperature and induction time of gas hydrate formation, thus economically justifying high efficiency kinetic hydrate inhibitors.

Conclusions

1. In the course of testing, the temperature reductions of hydrate formation were determined (In the tests below, no hydrates formed during 24 hours):

Polycaprolactam – by 7°C at a concentration of 1%;

Poly-N-vinylpyrrolidone – by 8°C at a concentration of 1%;

Copolymer of poly-N-vinylpyrrolidone and polycaprolactam – by 14°C at a concentration of 1%;

SONHYD-1801A – by 19°C at a concentration of 1%;

Methanol – by 19°C at a concentration of 32%.

2. As is evident from the tests, both the kinetic hydrate inhibitor SONHYD-1801A and the stereospecific copolymer of poly-N-vinylpyrrolidone and polycaprolactam are efficient chemicals, capable of preventing hydrate formation for up to several days and decreasing the temperature of hydrate formation by 19°C.

3. According to the results of the work performed, the dosage of kinetic hydrate inhibitors is by an order of magnitude lower than that of the classical thermodynamic inhibitor, methanol. This will result in a significant reduction in operational expenses associated with gas hydrate inhibition.

REFERENCES

1. Makogon Yu.F., *Gas Hydrates, Prevention of Formation and Use*, M.: Nedra, 1985. 232 pp. [in Russian].
2. Byk S.Sh., Makogon Yu.F., Fomina V.I. *Gas Hydrates*. M.: Himiya, 1980. 296 pp. [in Russian].
3. Istomin V.A., Kvon V.G. *Prevention and Elimination of Gas Hydrates in Gas Production Systems*. M.: IRC Gazprom, 2004. 508 pp. [in Russian].
4. Istomin V.A., Yakushev V.S. *Gas Hydrates in Natural Conditions*. M.: Nedra, 1992. 236 pp. [in Russian].
5. Carroll J.J. *Natural Gas Hydrates*. M.: Tehnoproess, 2007. 316 pp. [in Russian].

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985. 232 с.
2. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
3. Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ИРЦ Газпром, 2004. 508 с.
4. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
5. Каролл Дж. Гидраты природного газа. М.: Технопресс, 2007. 316 с.

A.V. Faresov, Deputy Chief of Marketing Department CJSC Neftechim Technologies, Ufa, Russian Federation.

Фаресов А. В., зам. начальника отдела маркетинга ЗАО «Опытный завод Нефтехим», г. Уфа, Российская Федерация.

A.I. Ponomarev., Doctorate Degree in Engineering, Professor, Head of Chair of Development and Exploitation of Gas and Gas Condensate Fields, FSBEI of HPE «Ufa state petroleum technological university», Ufa, the Russian Federation.

*Пономарев А. И., д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой «Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений» ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Российская Федерация.
e-mail: faresov@gmail.com*