

Формируется ли метастабильная фаза гидрата метана в системе вода–метан–кинетический ингибитор?

А.С. Стопорев^{1,2,3*}, В.В. Ярковой¹, М.А. Варфоломеев¹, А.П. Семенов², А.Ю. Манаков³

1 – Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань;

2 – РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, г. Москва;

3 – Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

E-mail: *Andrey.Stoporev@kpfu.ru

Аннотация. В работе изучался процесс образования гидрата метана в системе вода–метан–кинетический ингибитор. Целью исследования было установить механизм/стадийность процесса кристаллизации гидратов (формирование аморфной фазы – метастабильного гидрата – стабильного гидрата). В качестве кинетического ингибитора гидратообразования использовались типичные промышленно выпускаемые ингибиторы Luvicap 55W и Luvicap EG. Любопытной особенностью таких систем, подтвержденной в данной работе, является «аномальная» стабильность гидрата метана, что проявляется в виде незначительного перегрева некоторой части образца при разложении гидрата. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии при этом наблюдается растянутый эндотермический эффект с несколькими максимумами. Методом порошковой рентгеновской дифрактометрии в образцах, полученных при охлаждении раствора ингибитора (0,5% мас.) под давлением метана порядка 12 МПа в два этапа (с постоянной скоростью 0,1 °С/мин до –15 °С, затем до температуры кипения жидкого азота) обнаружены некоторые признаки присутствия метастабильной фазы гидрата метана (кубическая структура II), что говорит о возможной закалке продуктов начальной стадии кристаллизации. Понимание механизма образования газовых гидратов позволит разработать научно обоснованный подход к их ингибированию.

Ключевые слова: гидрат метана, нуклеация, кинетические ингибиторы гидратообразования, метастабильные фазы, переохлаждение.

Для цитирования: Стопорев А.С., Ярковой В.В., Варфоломеев М.А., Семенов А.П., Манаков А.Ю. Формируется ли метастабильная фаза гидрата метана в системе вода–метан–кинетический ингибитор? // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. Вып. 4(27). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-27.art2>

Введение

Газовые гидраты – широкий класс соединений включения (гость-хозяин), в которых каркас «хозяина» построен из молекул воды, а молекулы «гостей» (газы) заключены в полиэдрические полости данного каркаса [1]. Эти соединения широко распространены в природе (обычно в виде гидрата метана) и могут оказывать значительное влияние на хозяйственную деятельность человека (например, значительные усилия затрачиваются на предупреждение образования техногенных газовых гидратов при добыче нефти и газа [2]). Накопление и систематизация знаний по способам управления процессом образования газовых гидратов позволит найти решения проблемы ингибирования данного процесса или, наоборот, его ускорения, что может быть полезным

для разработки технологии хранения и транспорта газа в гидратной форме [3]. Определение основных стадий процесса нуклеации газовых гидратов позволит выявить лимитирующие стадии данного процесса и методы воздействия на них. Многостадийность процесса нуклеации может быть связана с различными причинами. Например, возможность протекания в системе нескольких событий первичной нуклеации на различных поверхностях [4]. В водонефтяных эмульсиях может наблюдаться скрытая кристаллизация, что соответствует отдельным событиям нуклеации на разных каплях, но без проявления термических эффектов [5]. В случае возможности протекания вторичной нуклеации в образце на термической кривой также могут наблюдаться множественные экзотермические эффекты [6]. При этом природа наблюдаемого явления будет совершенно другой: кристаллизация на вновь образованных центрах нуклеации (затравках), в роли которых выступают сами кристаллы гидратов и льда. Помимо перечисленных выше, возможным объяснением многостадийности процесса нуклеации может быть протекание фазовых превращений в зародыше [7], например, в некоторых эмульсиях типа «вода/масло» при больших переохлаждениях было показано образование гидрата метана кубической структуры II (КС-II) вместо термодинамически стабильной фазы гидрата кубической структуры I (КС-I) [8]. На данный момент в литературе практически не рассматривается многостадийность процесса кристаллизации газовых гидратов, в то время как это является четким показателем механизма, по которому протекает этот процесс как на начальном этапе (фазовые превращения в зародыше), так и на дальнейшей стадии при формировании новых центров кристаллизации. Проведение комплекса исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с контролем фазового состава закаленных на разных стадиях кристаллизации образцов методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (ПРД) позволит разделить стадии процесса, что в свою очередь будет способствовать разработке научных основ подбора ингибитора гидратообразования в зависимости от состава образца и условий протекания реакции.

Экспериментальная часть

В работе были использованы метан (99,99%; Московский газоперерабатывающий завод, Россия), деионизированная вода, кинетические ингибиторы гидратообразования (КИГ): Luvicap 55W (сополимер N-винилпирролидона и N-винилкапролактама в соотношении 1:1) и Luvicap EG (поли(N-винилкапролактама); BASF, Германия). Товарная

форма поставляется в виде 55% мас. раствора в воде и 40% мас. раствора в моноэтиленгликоле соответственно. Для получения сухих полимеров, которые использовались в экспериментах, растворитель был удален из концентрированных растворов КИГ с помощью сублимационной сушки (Alpha 2-4 LD Plus; Martin Christ, Германия).

Сравнительные исследования образования гидрата метана проводились на системах вода–метан, вода–метан–Luvicap 55W и вода–метан–Luvicap EG. Концентрация КИГ в рабочих растворах составляла 0,5% мас. 4 стеклянных капилляра одинакового объема (10 мкл) и приблизительно одинаковой массы (38–45 мг) наполнялись деионизированной водой либо раствором КИГ хроматографическим шприцем по 2 мкл в каждый капилляр. Капилляры погружались в ячейку ДСК высокого давления (SETARAM μ DSC7 EVO, Франция), далее ячейка продувалась метаном и в ней создавалось давление 15 МПа при 20 °С (газовая панель РМНР 50-1000-V2, Франция). Система насыщалась метаном при данных условиях, после чего газовая панель отсекалась клапаном. Эксперимент проводился по следующей программе: выдерживание системы при 20 °С в течение 10 мин, охлаждение до –25 °С и нагрев до 30 °С со скоростью 0,1 °С/мин. Программа повторялась 3 раза. Между циклами охлаждения/нагрева система также выдерживалась при 30 °С в течение 10 мин.

Для определения фазового состава закаленных образцов навески воды или растворов КИГ (около 1 г) загружались в тefлоновые контейнеры (4 шт.), которые помещались в автоклав. Затем в систему подавали метан до требуемого давления, насыщали и охлаждали по программе, аналогичной экспериментам по ДСК. После достижения нижней точки по температуре автоклав быстро замораживали до температуры кипения жидкого азота и извлекали закаленные образцы для их изучения методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Исследование проводилось при –100 °С с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$, 1,5418 Å), оборудованного низкотемпературной приставкой ТТК 450 Anton Paar.

Результаты и обсуждение

Типичные кривые ДСК, полученные в данной работе для систем вода–метан–КИГ, приведены на рис. 1. На данных кривых можно выделить несколько эндотермических эффектов разложения гидрата. При этом в случае систем с добавкой 0,5% мас. КИГ (см. рис. 1, б, в) пик/пики, соответствующие разложению, растянуты во времени: в системе без КИГ разложение гидрата метана заняло порядка четверти часа

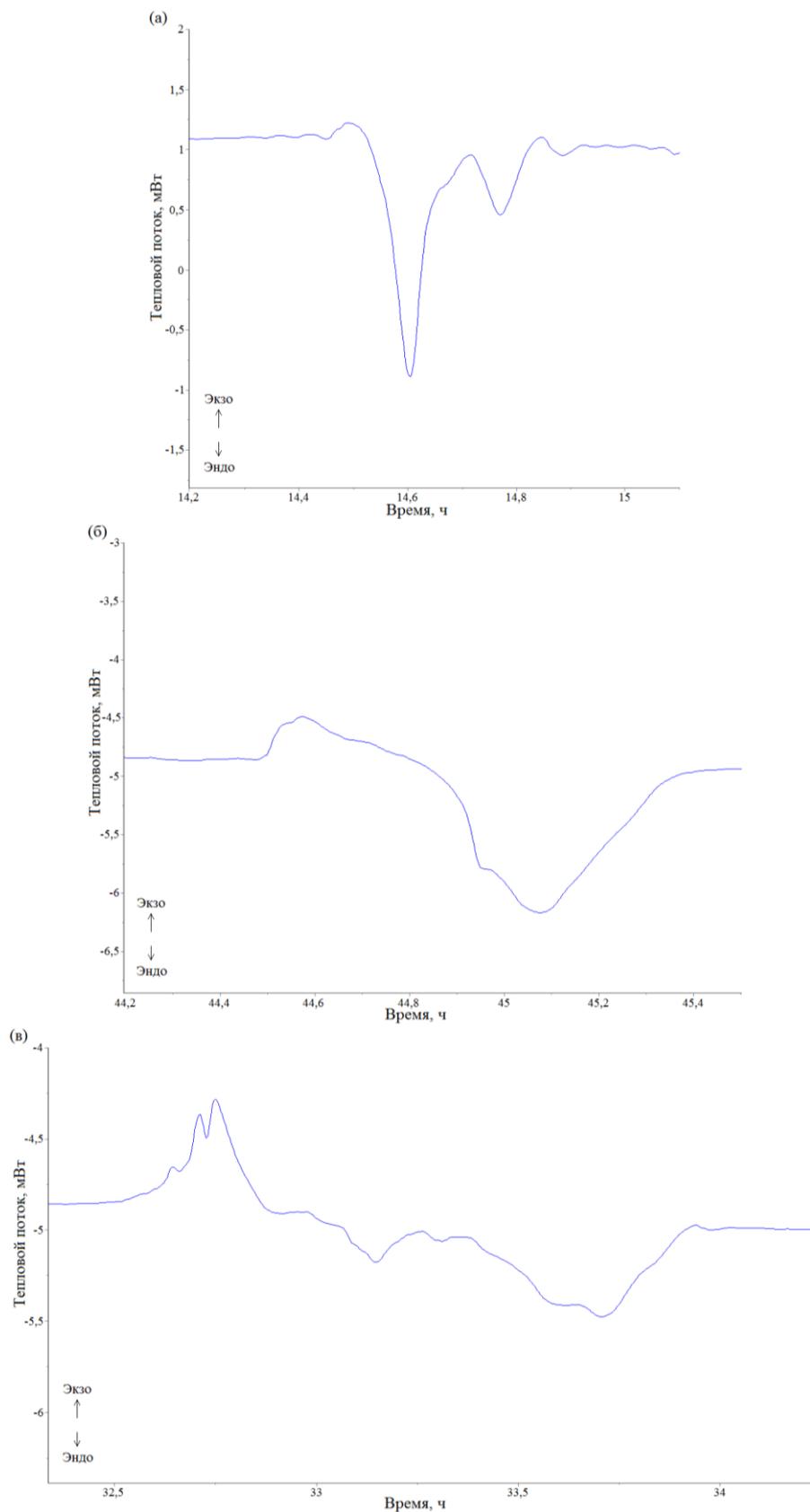


Рис. 1. Разложение гидрата метана: (а) – система вода–метан; (б) – система вода–метан–Luvicap 55W; (в) – система вода–метан–Luvicap EG

(см. рис. 1, а), с Luvicap 55W – больше получаса (см. рис. 1, б) и практически целый час требовался для разложения гидрата в системе с Luvicap EG (см. рис. 1, в). Помимо этого, добавка КИГ зачастую приводила к выраженному дообразованию гидрата вблизи границы его стабильности. Возможность усиленного образования гидратов на границе стабильности была показана методом молекулярной динамики [9] и неоднократно наблюдалась экспериментально (например, в глинистых материалах [10]). В табл. 1 приведена количественная оценка гидрата, сформировавшегося непосредственно перед разложением и подвергнувшегося разложению на каждой стадии (в случае с Luvicap 55W (см. рис. 1, б) эффект разложения состоит из двух явных перекрывающихся пиков, однако разделить их не представляется возможным). Хорошо видно, что от цикла к циклу происходило некоторое увеличение количества гидрата в системе, что может быть связано с остаточным пересыщением воды газом-гидратообразователем.

Таблица 1

Результаты экспериментов по ДСК.
Количество гидрата в системе рассчитано по величине тепловых эффектов
(энтальпия разложения гидрата метана принята равной 436,8 Дж/г [1])

Система	№ цикла	Дообразование гидрата перед разложением, % мас.	Разложение, % мас.		
			Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3
вода–метан	1	–	13,4	3,4	0,5
	2	–	14,3	0,6	–
	3	–	22,4	1,4	–
вода–метан– Luvicap 55W	1	–	30,3	–	–
	2	–	33,5	–	–
	3	4,4	39,9	–	–
вода–метан– Luvicap EG	1	1,1	0,7	13,2	0,1
	2	7,9	2,7	13,7	–
	3	7,3	2,5	15,8	–

В недавней работе авторов [8] образование неравновесной формы гидрата метана (КС-II) наблюдалось при высоких переохлаждениях в процессе заморозки образца до температуры кипения жидкого азота, что говорит о возможной закалке продуктов начальной стадии кристаллизации. Приведенные эксперименты проводились в водонефтяных эмульсиях. Поскольку зарождение гидрата метана, в основном, происходит на границе раздела воды с фазой, богатой газом-гидратообразователем, то в эмульсиях, за

счет увеличенной поверхности вода–нефть, создаются благоприятные условия для протекания данного процесса. Моделирование процесса нуклеации и роста зародыша газовых гидратов, проведенное в работе [11], указывает на возможность протекания зарождения первых центров кристаллизации по нескольким путям, в том числе, может наблюдаться формирование аморфной фазы и метастабильного гидрата. Изучение полученных закаленных образцов методом ПРД позволило установить фазовый состав формирующейся кристаллической фазы (рис. 2). В части образцов были отмечены дифракционные пики, соответствующие гидрату КС-II (20,6 и 22,2 градусов; область выделена прямоугольником на рис. 2).

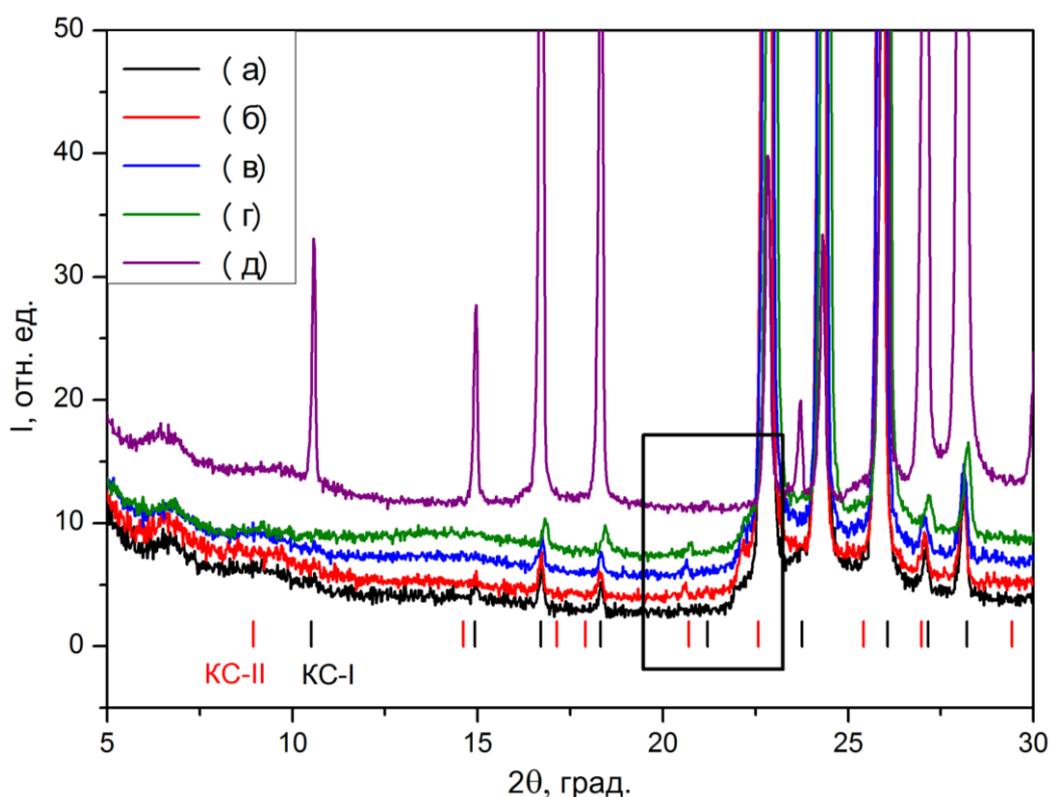


Рис. 2. Дифрактограммы закаленных образцов при -100°C , полученных в системах (а) вода–метан, (б) вода–метан, (в) вода–метан–Luvicap 55W, (г) вода–метан–Luvicap EG, (д) вода–метан при длительном синтезе при $+1^{\circ}\text{C}$ и 12 МПа (около месяца); вертикальными линиями обозначены положения дифракционных пиков гидратов КС-II и КС-I

В системе без добавки КИГ данный эффект наблюдался только в одном образце из четырех (сравнение кривых (а) и (б) на рис. 2), тогда как добавка КИГ приводила к их проявлению практически в 100% случаев. Синтез гидрата метана без добавки КИГ при 1°C и 12 МПа в течение месяца с последующим охлаждением до температуры жидкого

азота показал, что практически вся вода перешла в стабильную модификацию гидрата метана КС-I; эффекты, соответствующие гидрату КС-II, при этом не наблюдались (кривая (д) на рис. 2). Это может быть подтверждением фазового перехода гидрата в начальной стадии роста.

Заключение

В данной работе проведено изучение процесса нуклеации и роста гидрата метана в системе вода–метан–кинетический ингибитор. Как же ответить на вопрос, вынесенный в заглавие статьи: «Формируется ли метастабильная фаза гидрата метана в системе вода–метан–кинетический ингибитор?» Накопленные на данный момент экспериментальные и литературные данные говорят о том, что процесс нуклеации гидрата представляет собой многостадийный процесс. Метастабильная фаза гидрата метана (КС-II) определенно формируется. Авторами было показано, что ингибитор гидратообразования, безусловно, влияет на данный процесс. Однако путь, по которому протекает нуклеация, не только сильно зависит от движущей силы, но и имеет стохастическую природу. Исследователи должны запастись терпением, чтобы достоверно детектировать данное состояние гидрата метана и научиться воспроизводимо его получать. Выявление механизма формирования фазы газового гидрата позволит предложить научно обоснованный подход предотвращения аварийных ситуаций, вызванных гидратообразованием.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-35-60013.

Литература

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd edn. London, New York: CRC Press, Boca Rator, 2008. 731 p. <https://doi.org/10.1201/9781420008494>
2. Sloan E.D. Hydrate engineering / Ed. J.B. Bloys. Richardson, Texas, 2000. Vol. 21. 89 p.
3. Veluswamy H.P., Kumar A., Seo Y., Lee J.D., Linga P. A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates // Applied Energy. 2018. Vol. 216. P. 262–285. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.059>
4. Stoporev A.S., Semenov A.P., Medvedev V.I., Kidyarov B.I., Manakov A.Y., Vinokurov V.A. Nucleation of gas hydrates in multiphase systems with several types of interfaces // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. Vol. 134, No. 1. P. 783–795. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7352-2>

5. *Clausse D., Wardhono E.Y., Lanoiselle J.L.* Formation and determination of the amount of ice formed in water dispersed in various materials // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. Vol. 460. P. 519–526. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.06.032>
6. *Semenov M.E., Manakov A.Y., Shitz E.Y., Stoporev A.S., Altunina L.K., Strelets L.A., Misyura S.Y., Nakoryakov V.E.* DSC and thermal imaging studies of methane hydrate formation and dissociation in water emulsions in crude oils // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. Vol. 119, No. 1. P. 757–767. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4203-7>
7. *Kidyarov B.I.* Thermodynamics of crystalline nanonucleus formation from liquid phase // *Journal of Structural Chemistry*. 2004. Vol. 45, No. 1. P. S31–S35. <https://doi.org/10.1007/s10947-006-0093-2>
8. *Стопорев А.С., Сизиков А.А., Кидяров Б.И., Манаков А.Ю.* Постадийный механизм нуклеации гидрата метана в нефтяных дисперсных системах // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2018. Т. 15, № 3. С. 392–396. <https://doi.org/10.25712/ASTU.1811-1416.2018.03.013>
9. *Jiménez-Ángeles F., Firoozabadi A.* Enhanced hydrate nucleation near the limit of stability // *Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119, No. 16. P. 8798–8804. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01869>
10. *Ma S., Zheng J.N., Tang D., Lv X., Li Q., Yang M.* Experimental investigation on the decomposition characteristics of natural gas hydrates in South China Sea sediments by a micro-differential scanning calorimeter // *Applied Energy*. 2019. Vol. 254. P. 113653. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113653>
11. *Bi Y., Porras A., Li T.* Free energy landscape and molecular pathways of gas hydrate nucleation // *Journal of Chemical Physics*. 2016. Vol. 145, No. 21. P. 211909. <https://doi.org/10.1063/1.4961241>

Does a metastable phase of methane hydrate occur in water–methane–kinetic inhibitor system?

A.S. Stoporev^{1,2,3*}, V.V. Yarkovoy¹, M.A. Varfolomeev¹, A.P. Semenov², A.Yu. Manakov³

1 – Kazan Federal University, Kazan;

2 – Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow;

3 – Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk

E-mail: *Andrey.Stoporev@kpfu.ru

Abstract. The paper studies the formation of methane hydrate in a water–methane–kinetic inhibitor system was being studied. The aim was to establish the mechanism/staging of the hydrate crystallization process (formation of an amorphous phase – metastable hydrate – stable hydrate). Typical industrial kinetic hydrate inhibitors of Luvicap 55W and Luvicap EG were used. A curious feature in such systems confirmed in this work is the «abnormal» stability of methane hydrate, which manifests itself as a slight overheating of some part of the sample upon the hydrate decomposition. In this case, a prolonged endothermic effect with several maxima is observed on the differential scanning calorimetry curves. Some signs of the gas hydrate of methane hydrate metastable phase (cubic structure II) are observed by X-ray powder diffractometry in samples obtained by cooling an inhibitor solution (0.5 wt%) under methane pressure of about 12 MPa at a constant rate of 0.1 °C/min to –15 °C followed by freezing of the sample in liquid nitrogen. This indicates a possible quenching of the products of the initial crystallization stage. Understanding the mechanism of gas hydrates formation is important for developing a scientifically-based approach to their inhibition.

Keywords: methane hydrate, nucleation, kinetic hydrate inhibitors, metastable phases, supercooling.

Citation: Stoporev A.S., Yarkovoy V.V., Varfolomeev M.A., Semenov A.P., Manakov A.Yu. Does a metastable phase of methane hydrate occur in water–methane–kinetic inhibitor system? // Actual Problems of Oil and Gas. 2019. Iss. 4(27). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-27.art2> (In Russ.).

References

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd edn. London, New York: CRC Press, Boca Rator, 2008. 731 p. <https://doi.org/10.1201/9781420008494>
2. Sloan E.D. Hydrate engineering / Ed. by J.B. Bloys. Richardson, Texas, 2000. Vol. 21. 89 p.
3. Veluswamy H.P., Kumar A., Seo Y., Lee J.D., Linga P. A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates // Applied Energy. 2018. Vol. 216. P. 262–285. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.059>
4. Stoporev A.S., Semenov A.P., Medvedev V.I., Kidyarov B.I., Manakov A.Y., Vinokurov V.A. Nucleation of gas hydrates in multiphase systems with several types of interfaces // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. Vol. 134, No. 1. P. 783–795. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7352-2>

5. *Clausse D., Wardhono E.Y., Lanoiselle J.L.* Formation and determination of the amount of ice formed in water dispersed in various materials // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. Vol. 460. P. 519–526. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.06.032>
6. *Semenov M.E., Manakov A.Y., Shitz E.Y., Stoporev A.S., Altunina L.K., Strelets L.A., Misyura S.Y., Nakoryakov V.E.* DSC and thermal imaging studies of methane hydrate formation and dissociation in water emulsions in crude oils // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. Vol. 119, No. 1. P. 757–767. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4203-7>
7. *Kidyarov B.I.* Thermodynamics of crystalline nanonucleus formation from liquid phase // *Journal of Structural Chemistry*. 2004. Vol. 45, No. 1. P. S31–S35. <https://doi.org/10.1007/s10947-006-0093-2>
8. *Stoporev A.S., Sizikov A.A., Kidyarov B.I., Manakov A.Y.* Stepwise mechanism of methane hydrate nucleation in oil dispersions // *Basic Problems of Material Science*. 2018. Vol. 15, No. 3. P. 392–396. <https://doi.org/10.25712/ASTU.1811-1416.2018.03.013> (In Russ.).
9. *Jiménez-Ángeles F., Firoozabadi A.* Enhanced hydrate nucleation near the limit of stability // *Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119, No. 16. P. 8798–8804. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01869>
10. *Ma S., Zheng J.N., Tang D., Lv X., Li Q., Yang M.* Experimental investigation on the decomposition characteristics of natural gas hydrates in South China Sea sediments by a micro-differential scanning calorimeter // *Applied Energy*. 2019. Vol. 254. P. 113653. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113653>
11. *Bi Y., Porras A., Li T.* Free energy landscape and molecular pathways of gas hydrate nucleation // *Journal of Chemical Physics*. 2016. Vol. 145, No. 21. P. 211909. <https://doi.org/10.1063/1.4961241>