

РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРАТА ПРИРОДНОГО ГАЗА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МЕТАНОЛА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Семенов М.Е., Калачева Л.П., Шишкин А.С.

Институт проблем нефти и газа СО РАН

Изучен характер реакций разложения синтетических газовых гидратов на основе природного газа Иреляхского газонефтяного месторождения (ГНМ) при воздействии различных объемов метанола. Вычислены порядок и константы скоростей реакций разложения гидратов.

Введение

Сегодня газовые гидраты (ГГ) считаются самым перспективным нетрадиционным источником углеводородного сырья и энергии в 21 веке [1], что стимулировало их широкомасштабное изучение во многих лабораториях и научных центрах во всем мире. Среди основных направлений физико-химических исследований газовых гидратов изучение кинетики разложения гидратов представляется одной из наиболее важных и сложных задач. С практической точки зрения результаты кинетических исследований необходимы для моделирования процессов выделения газа из гидратных залежей. Эти результаты важны также для разработки новых технологий предотвращения гидратных пробок и оценке их эффективности. С другой стороны, с целью хранения природного и других газов, а также разделения многокомпонентных газовых смесей может использоваться метод перевода их в газогидратное состояние [2]. Пока предложения об использовании ГГ для хранения или транспорта природного газа не нашли промышленного применения. Однако они интенсивно обсуждаются и составляют одно из самых перспективных направлений разработки гидратных технологий для современной газовой промышленности.

Результаты фундаментальных исследований кинетики диссоциации ГГ при атмосферном давлении, а также данные о влиянии химических добавок на скорость гидратообразования и разложения могут существенно повлиять на технологическую и экономическую привлекательность хранения транспорта природного газа в форме ГГ.

Ранее проведенные физико-химические исследования касаются в основном кинетики образования газовых гидратов [3, 4, 5, 6]. Однако известно, что условия образования и разложения гидратов даже в случае индивидуальных газогидратообразователей не совпадают, т.е., как правило, наблюдаются гистерезисные эффекты. Следовательно, судить о кинетике разложения газогидратов по данным гидратообразования не является корректным. Другое направление кинетических исследований - разложение гидратов при отрицательных температурах, так называемого эффекта самоконсервации, т.е. торможения разложения гидратов при отрицательных температурах вследствие покрытия поверхности гидрата пленкой льда.

В связи с появлением новых данных о влиянии химических добавок на скорость разложения гидратов и наоборот увеличение этими же добавками скорости гидратообразования, растет интерес к изучению кинетики разложения гидратов с применением так называемых добавок-промоторов и ингибиторов. Однако, сложности экспериментального характера, возникающие при изучении кинетики разложения гидратов, привели к тому, что наши знания о природе данного явления все еще остаются ограниченными [3].

Таким образом, целью работы является, исследование кинетических закономерностей реакции разложения гидрата при воздействии метанола.

Экспериментальная часть

Объектом исследования является газовый гидрат, синтезированный из 50 мл дистиллированной воды и природного газа Иреляхского ГНМ при давлении 1,6 МПа и температуре 268 К в камере высокого давления (рис 1). Рабочей камерой служит толстостенный цилиндр из оргстекла (внутренний диаметр - 45 мм, внешний – 70 мм, высота – 130 мм). Цилиндр зажимается с торцов стальными фланцами. Во фланцах стакана крепятся образцовый манометр типа МО-160 (класс точности 0,4; ГОСТ 6521-72) и вентили для ввода и вывода газа.

В качестве агента ускоряющего процесс разложения был выбран метанол. Он обладает наивысшей среди известных ингибиторов антигидратной активностью, сохраняющейся даже при низких температурах; низкой температурой замерзания концентрированных растворов и исключительно малой вязкостью даже при

температурах ниже 223 К; высокой эффективностью для ликвидации гидратных пробок (отложений); относительно низкой стоимостью [6, 7, 8].

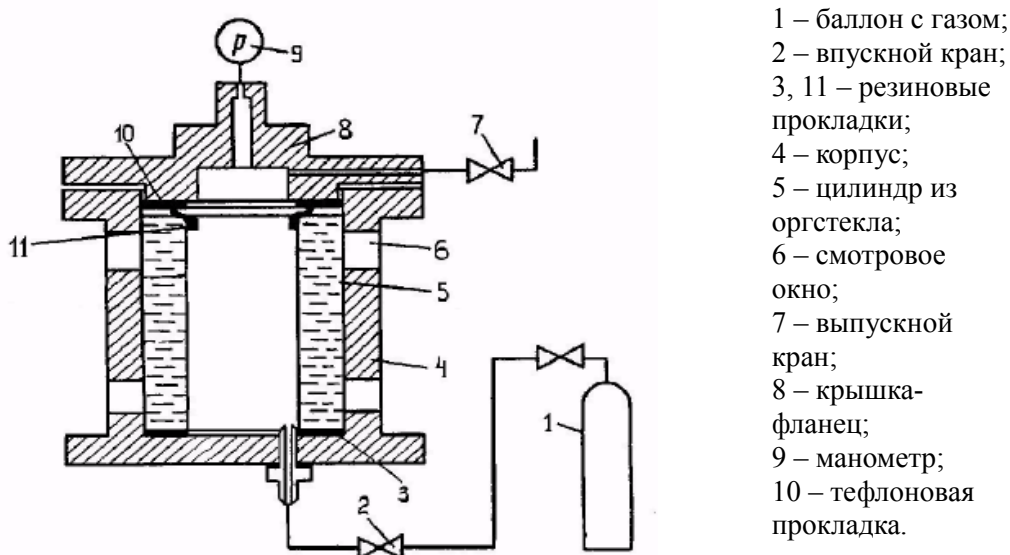


Рисунок 1. Разрез камеры высокого давления в снаряженном состоянии

Для получения гидрата из баллона 1 газ через впускной кран 2 подавали до давления в камере 1,6 МПа. Камеру герметично закрывали и выдерживали в криокамере в течение 5 суток при температуре 268 К. Для проведения экспериментов, камеру с синтезированным гидратом извлекали из криостата. Затем давление в исходной камере снижали до атмосферного. К выпускному крану 7 подсоединяли газовую бюретку и в камеру добавляли метанол. Далее фиксировали время достижения определенного объема газа при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Как известно, гетерогенные реакции характеризуются как процессом химического превращения, происходящего в пределах реакционной зоны или на реакционной поверхности раздела, так и различными процессами переноса вещества, необходимыми для восполнения расхода реагирующих частиц и для

удаления продуктов. Общая скорость гетерогенного превращения складывается из скоростей двух процессов: химической реакции и диффузии. Следовательно, возможны реакции, протекающие согласно этим двум предельным случаям. С одной стороны, имеются процессы, скорость которых ограничена в основном скоростью химической реакции на поверхности раздела. С другой стороны, существуют процессы, скорость которых лимитируется скоростью диффузии. Однако большинство процессов по своему характеру являются промежуточными между этими предельными случаями: скорость химической реакции сравнима со скоростью процесса диффузии [9].

Для выяснения характера процесса, определяющего реакцию разложения гидрата природного газа при воздействии различных объемов метанола, были определены константы скоростей и порядок реакции n , зависящей от природы реагирующего вещества. Значения n могут быть больше или меньше единицы в зависимости от характера процесса. Для диффузионных процессов $n < 1$; для процессов, происходящих в кинетической области, $n > 1$. Если $n = 1$, протекает реакция первого порядка, когда скорость химической реакции соизмерима со скоростью процесса диффузии.

На рис. 2 представлена кинетическая кривая реакции разложения гидрата природного газа Иреляхского ГНМ при комнатной температуре без метанола.

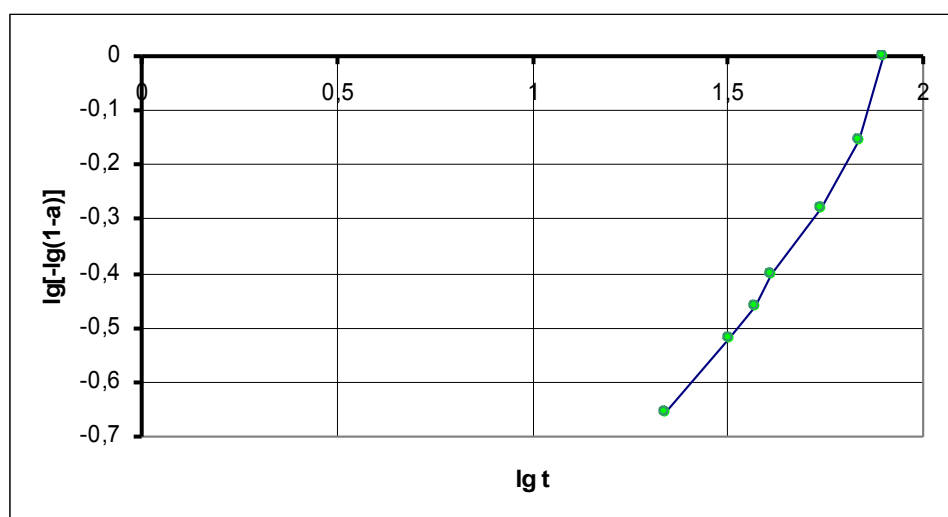


Рисунок 2. Кинетическая кривая разложения гидрата природного газа при комнатной температуре без метанола

Процесс разложения гидрата при комнатной температуре характеризуется значением $n=1,1334$, а константа скорости реакции составляет $0,0072 \text{ мин}^{-1}$. Следовательно, скорость химической реакции преобладает процесс диффузии.

При воздействии 10 мл метанола на гидрат природного газа (рис. 3) протекает реакция первого порядка ($n=1$) с константой скорости реакции $0,032 \text{ мин}^{-1}$. Следовательно, можно предположить промежуточный характер процесса, т.е. скорость химической реакции соизмерима со скоростью процесса диффузии.

Из рис. 4 видно, что разложение газового гидрата при воздействии 50 мл метанола идет в две стадии. Константы скоростей реакции разложения гидрата равны: первой и второй стадий $0,0011 \text{ мин}^{-1}$ и $0,022 \text{ мин}^{-1}$, соответственно. Первая стадия, характеризующаяся значением $n < 1$, относится к диффузионным процессам. А вторая стадия ($n > 1$) является стадией химической реакции.

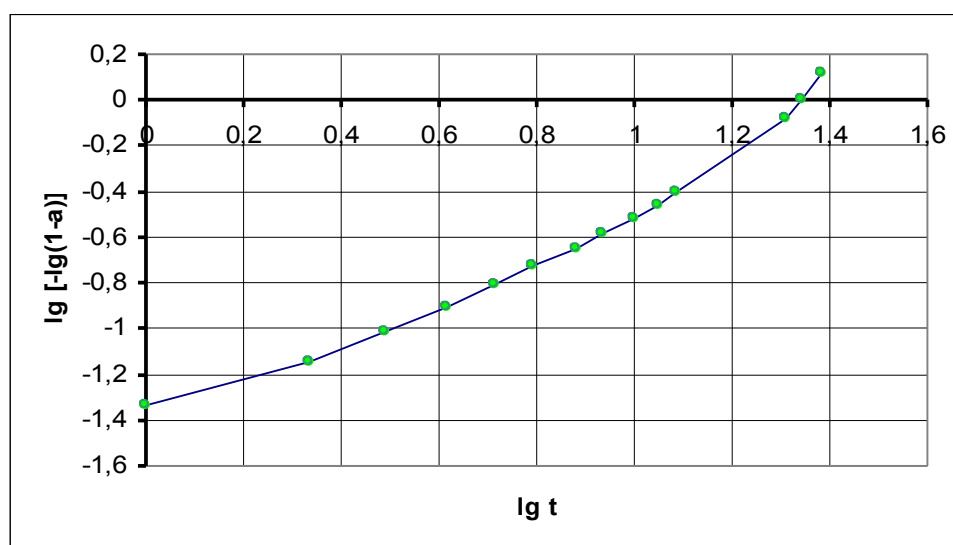


Рисунок 3. Кинетическая кривая разложения гидрата природного газа при воздействии 10 мл метанола

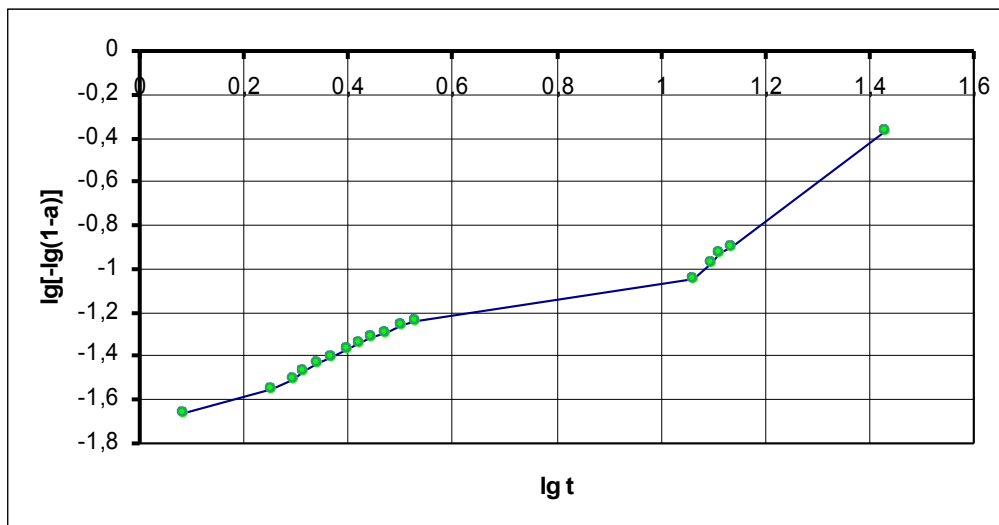


Рисунок 4. Кинетическая кривая разложения гидрата природного газа при воздействии 50 мл метанола

Выводы

По результатам экспериментов рассчитаны константы скоростей реакций и значения постоянной n процесса разложения газового гидрата.

Установлено, что разложение гидрата природного газа Иреляхского ГНМ РС (Я) в зависимости от условий проведения реакции, имеет различный характер:

1. Разложение гидрата без воздействия метанола при комнатной температуре характеризуется как химическая реакция.
2. При воздействии 10 мл метанола на гидрат протекает реакция первого порядка. Следовательно, имеет место промежуточный характер процесса, когда скорости химической реакции и процесса диффузии соизмеримы.
3. Разложение гидрата при воздействии 50 мл метанола протекает в две стадии: первая стадия относится к диффузионным процессам, а вторая стадия протекает как химическая реакция.

Таким образом, на основании экспериментальных исследований выявлена возможность изменения характера процесса при воздействии химических добавок, что представляет практическую ценность для разработки технологий выделения газа из синтезированных газовых гидратов.

Литература

1. Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. // Российский химический журнал, 3 (2003) 5.
2. Басниев К.С., Кульчицкий В.В., Щебетов А.В., Нифантов А.В. // Газовая промышленность, 7 (2006) 22.
3. Нестеров А.Н. Диссертация на соискание ученой степени д.х.н. - Тюмень: ИКЗ СО РАН, 2006.
4. Истомин А.Н., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. - М.: ООО «ИРЦ ГАЗПРОМ», 2004.
5. Тохиди Б., Андерсон Р. // Российский химический журнал, 3, (2003) 49.
6. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях, -М.: Недра, 1992.
7. Бухгалтер Э.Б. Метанол и его использование в газовой промышленности. -М.:Недра, Москва, 1986.
8. Гриценко Э.Б., Истомин В.А. // Химия в интересах устойчивого развития, 1 (1998) 102.
9. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. -М.:Мир, 1972.