

РОЛЬ ПОЛИМЕРОВ В ПРОМОТИРОВАНИИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА

^{1,2}Молокитина Н.С., ¹Плетнева К.А.*, ¹Кибкало А.А., ¹Драчук А.О.

¹*Институт Криосферы Земли Тюменского научного центра
Сибирского отделения Российской Академии наук*

²*Казанский Приволжский федеральный университет*

*klavdia1010@gmail.com

Внедрение биополимеров в производство способно оказать положительное влияние на решение глобальных экологических проблем. В работе изучена способность биополимеров промотировать образование гидратов метана. Экспериментальными методами исследована кинетика образования гидрата метана в реакторе высокого давления без использования перемешивающих устройств. Оценена скорость роста и степень конверсии воды в гидрат для ряда замороженных дисперсных растворов биополимеров.

Ключевые слова: гидрат метана, полимеры, промотор, биоразлагаемый, транспортировка и хранение природного газа, ДСК.

ROLE OF POLYMERS IN PROMOTING METHANE HYDRATE FORMATION

^{1,2}Molokitina N.S., ¹Pletneva K.A., ¹Kibkalo A.A., ¹Drachuk A.O.

¹*Institute of the Earth's Cryosphere Tyumen Scientific Center,
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences*

²*Kazan Privolzhsky Federal University*

The introduction of biopolymers into production can have a strong positive impact on solving global environmental problems. In this paper, the ability of biopolymers to promote the formation of methane hydrates will be studied. The kinetics of the formation of methane hydrate in a high-pressure reactor without the use of mixing devices will be investigated by experimental methods. The growth rate and water to hydrate conversion for frozen dispersed solutions of biopolymers are estimated.

Keywords: polymers, biopolymers, methane hydrate, biodegradable, promotor, methane storage, DSC.

Введение

Полимерами называют высокомолекулярные химические соединения, макромолекулы которых образованы из множества повторяющихся или различных по строению атомных группировок – составных звеньев, соединенных между собой химическими или координационными связями в длинные линейные или разветвленные цепи, или пространственные трехмерные структуры [1]. Благодаря своим свойствам полимеры получили широкое применение в машиностроении, автомобиле- и судостроении, пищевой и текстильной промышленности, а также в медицине и нефтегазовой отрасли. В нефтегазовой промышленности от момента разведки до момента глубокой переработки и транспортировки применяется большое количество полимерных соединений: от пластиков, эксплуатирующихся в различных средах, в том числе в агрессивных, до полимерных растворов и суспензий, использующихся для получения буровых растворов, ингибиторов и промоторов гидратообразования [2].

В связи с ужесточением природоохранительного законодательства химические и нефтяные компании вынуждены разрабатывать и применять «зеленые» реагенты и материалы с улучшенными экологическими характеристиками [3–5]. Одно из основных требований, предъявляемых к современным химическим реагентам, используемым в нефтегазовой отрасли, – биоразлагаемость и биоаккумуляция, были утверждены в Европейском Союзе в рамках OSPAR [6, 7]. В связи с тем, что на первый план выходят не экономические, а экологические характеристики, синтетические полимеры заменяются поли-

мерными добавками природного происхождения, такими как крахмал, пектин, целлюлоза, хитин и их модификации.

В последнее время биополимеры активно тестируются как анти-агломерирующие добавки и ингибиторы, препятствующие образованию газогидратных пробок в стволе скважины или магистральном трубопроводе. Авторы отмечают высокую эффективность использования в качестве анти-агломерирующих добавок и ингибиторов при тестировании синтеза гидратов природных газов крахмала, хитина, пектина, карбоксиметилцеллюлозы, камедей [8]. Однако среди синтетических полимеров есть и такие, которые полностью удовлетворяют современным экологическим требованиям. Например, в работах Поденко с соавторами показано, что водорастворимый полимер поливиниловый спирт (ПВС) может использоваться в качестве промотора образования гидрата метана [9]. В отличие от большинства виниловых полимеров, ПВС не получают полимеризацией соответствующего мономера, так как мономер, виниловый спирт, термодинамически нестабилен относительно его таутомеризации до ацетальдегида. Вместо этого ПВС получают гидролизом поливинилацетата [10] или иногда других полимеров, полученных из винилового эфира, с формиатными или хлорацетатными группами вместо ацетата. Конверсия поливиниловых эфиров обычно проводится катализируемой основной переэтерификацией этанолом. Благодаря таким свойствам, как высокоэффективная эмульгирующая способность, способность к адгезии и пленкообразованию, высокая прочность на разрыв и гибкость, высокая гидроскопичность, ПВС является одним из наиболее распространенных синтетических водорастворимых полимеров, применяющихся в пищевой промышленности, медицине, а также для мелиорации и рекультивации грунтов [11]. Однако высокую эффективность как промотор образования гидратов метана ПВС получил благодаря способности формировать микропористую губчатую структуру при проведении циклов замораживания/оттаивания [12]. Как подтверждено методами PVT и ЯМР при отрицательных температурах, близких к температуре плавления льда, пористое строение способствует наличию незамерзшей воды, присутствие которой приводит к увеличению скорости роста гидрата метана. Кроме того, ПВС является одним из компонентов системы PPVACG (порошковые криогели ПВС), одной из самых стабильных систем, применимой в многократных циклах образования и диссоциации гидратов метана с сохранением высоких скорости и степеней конверсии воды в гидрат как минимум в девяти циклах образования/диссоциации гидрата метана [13].

Материалы и методы

В качестве промоторов гидратообразования метана были исследованы полимеры ксантановая камедь (производитель Китай), йота каррагинат (производитель Китай, поставщик «MolecularMeal.ru»), желатин (производитель Россия), геллановая камедь (производитель Китай, поставщик «MolecularMeal.ru») и ПВС марки BF-14 (производитель Тайвань). Также в качестве используемых материалов использовались дистиллированная вода, полученная в лаборатории, гидратообразующий газ – метан со степенью очистки 99,9 %.

Для синтеза и последующего исследования влияния биополимеров на кинетику образования гидратов метана готовились экспериментальные образцы на основе растворов с концентрацией полимеров 3 и 1,5 мас. %. Далее полученные растворы замораживались в морозильной камере при температуре 259,2 К и выдерживались при данной температуре не менее суток. Затем, замороженные образцы перемалывались в емкости бытового блендера со скоростью 20000 об/мин в течение 30 с в морозильной комнате Teledoor (изготовитель Германия) при температуре 258,2 К. Измельченные замороженные растворы просеивались для получения фракции 80–140 мкм.

Полученные образцы массой 7 г помещались в камеру Teledoor при температуре 258,2 К в реактор высокого давления из нержавеющей стали объемом 60 см³ без перемешивающего устройства. Затем реактор погружался в программируемый криостат, где заранее была установлена температура 272,2 К. Реактор выдерживался в программируемом криостате в течение 60 мин, после чего заправлялся метаном до давления около 5 МПа. Измерение давления и температуры внутри реактора осуществлялось манометром (ДМ5002М, Россия) и термодатчиками (термопары, изготовленные в лаборатории). Экспериментальные данные с помощью преобразователя сигнала с заданным интервалом измерения 1 с передавались на ПК. Гидратообразование метана во всех случаях происходило в изохорных условиях без перемешивания не менее 1000 мин.

Определение температуры фазовых переходов исследуемых растворов полимеров осуществлялось методами дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) (марка NETZSCH, DSC 204 HP Phoenix, производитель Германия).

Результаты и обсуждения

Синтез гидратов осуществлялся из замороженных измельченных образцов при температуре, близкой к температуре плавления льда 272,2 К. Известно, что некоторые добавки могут приводить к смещению температур фазового превращения. Чтобы удостовериться, что добавки исследуемых биополимеров не приводят к смещению температур фазового равновесия, нами были измерены температуры фазовых переходов растворов полимеров методами ДТА и ДСК (табл. 1). На основании данных таблицы, можно сделать вывод о том, что добавка полимеров не смещает температуры фазовых переходов. Наличие незначительных отклонений, полученных методом ДТА, объясняется лишь разбросом масс образцов, исследуемых методом ДТА.

Таблица 1

Температуры начала плавления и степень конверсии воды в гидрат спустя 300 и 1000 мин после начала процесса образования гидрата образцов полимеров, полученные методами ДТА и ДСК. Скорость изменения, 2 град/мин

Вещество	Концентрация, масс. %	T_m , определенная методом ДТА, К	T_m , определенная методом ДСК, К	Степень перехода воды в гидрат (300 минут), %	Степень перехода воды в гидрат (1000 минут), %
ПВС	3	272,4	272,3	92	92
Желатин	3	271,4	272,4	50	66
Ксантановая камедь	3	271,8	272,3	32	49
Йота каррагинат	3	272,0	272,3	27	39
Геллановая камедь	1,5	272,2	272,0	34	51
Дист. вода	–	271,8	272,4	21	35

На рис. 1 представлены данные, полученные методом ДСК. ДСК широко используется при исследовании полимерных материалов для определения их тепловых переходов. Важные термические переходы включают температуру стеклования (T_g), температуру кристаллизации (T_c) и температуру плавления (T_m). Исходя из представленных данных, можно сделать аналогичный вывод, основанный на данных, полученных методом ДТА, о том, что добавка полимеров не смещает температуру фазового перехода относительно воды.

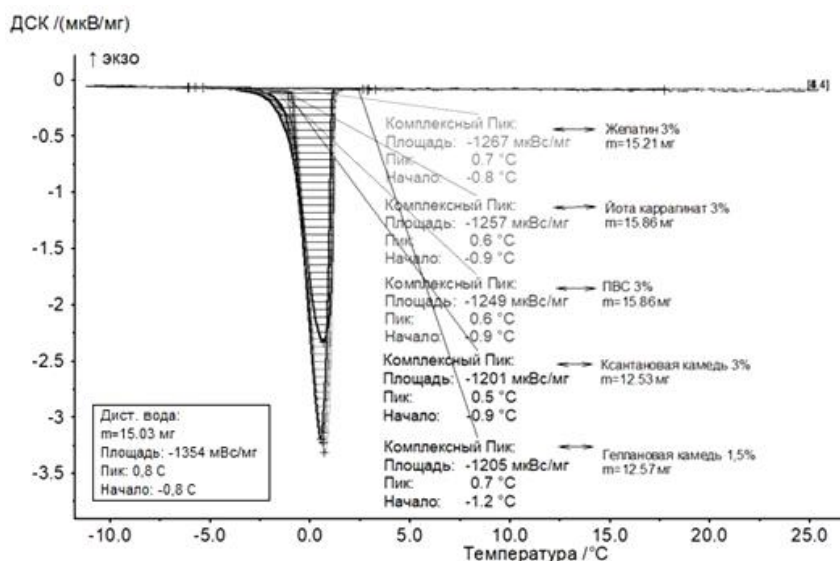


Рис. 1. Экспериментальные данные плавления исследуемых образцов, полученные методом ДСК. Скорость изменения температуры 0,2 град/мин

Как известно, занижение точки замерзания может использоваться в качестве инструмента для анализа чистоты исследуемых веществ при использовании метода ДСК. Проведение таких измерений возможно, поскольку температурный диапазон, в котором происходит плавление исследуемых веществ, зависит от их относительных количеств. Следовательно, смещение температуры плавления исследуемых полимеров, и воды в том числе, может объясняться недостаточной чистотой. Как известно в качестве исследуемых полимеров используются технические реагенты, не отличающиеся высокой степенью очистки.

Для изучения влияния добавки исследуемых полимеров на кинетику гидратообразования метана была проведена серия экспериментов по образованию гидрата в замороженных молотых растворах полимеров с концентрацией 3 мас. % при начальном давлении около 5 МПа и температуре 272,2 К. Полученные данные роста гидрата метана, синтезируемого из замороженных измельченных растворов полимеров, сравнивались с аналогичными данными для дисперсного льда той же фракции, что и замороженные растворы 80–140 мкм.

При создании в реакторе заданных условий наблюдали экзотермический пик и падение давления, что свидетельствовало о начале процесса образования гидрата (рис. 2). Процесс гидратообразования запускался без индукционного периода. Из представленных данных следует, что величина падения давления оказалась наибольшей при образовании гидрата метана в образце замороженного дисперсного раствора желатина, если проводить сравнение с остальными исследуемыми полимерами. Наименьшее изменение давления отмечалось при образовании гидрата из молотого льда.

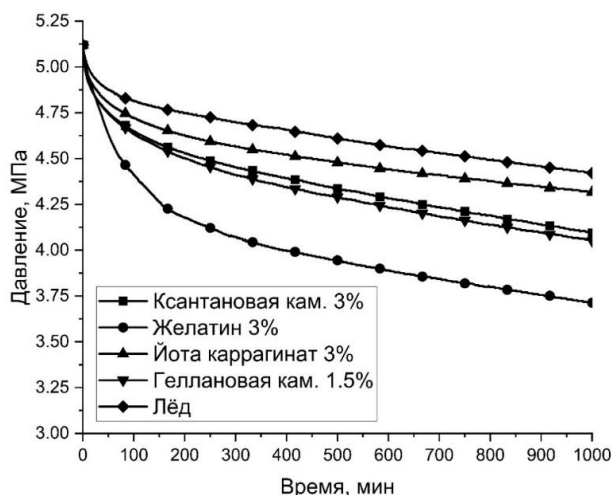


Рис. 2. Изменение давления внутри реактора при гидратообразовании метана в замороженных молотых растворах полимеров фракции 80–140 мкм. Начальное давление около 5 МПа, температура 272,2 К

На рис. 3 представлены степени конверсии воды в гидрат метана в замороженных молотых растворах полимеров рассчитанные по уравнению состояния Пенга – Робинсона [14] спустя 300 и 1000 минут с момента начала гидратообразования.

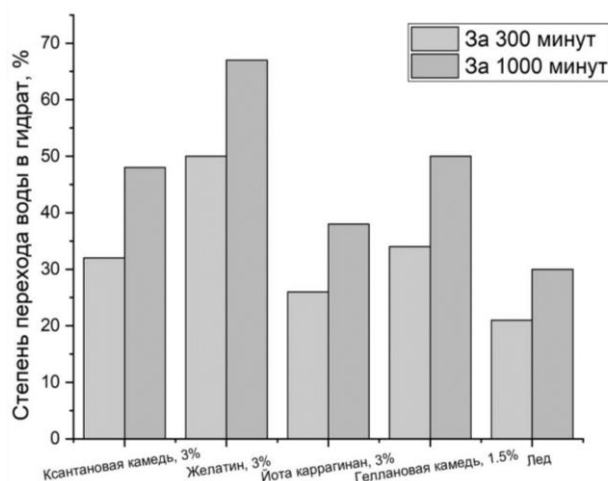


Рис. 3. Степень конверсии воды в гидрат при гидратообразовании метана в образцах замороженных дисперсных систем, приготовленных на основе биополимеров. Размер фракции 80–140 мкм.

Левый столбец соответствует степени перехода воды в гидрат спустя 300 мин после начала гидратообразования метана, правый – 1000 мин. Начальное давление около 5 МПа, температура 272,2 К

Выводы

Согласно полученным экспериментальным данным можно сделать вывод о том, что образование гидрата метана в образце желатина с концентрацией 3 мас. % протекает с достижением наибольшей степени конверсии воды в гидрат 300 мин, если сравнивать максимальные степени конверсии воды в гидрат. При сравнении значения степеней конверсии для дисперсного льда и замороженного дисперсного раствора желатина можно констатировать двукратное превосходство желатина. Кроме того, следует отметить, что добавка всех исследуемых полимеров растительного происхождения привела к увеличению степени и скорости роста гидрата в замороженных дисперсных системах. При этом причина увеличения скорости роста и степени конверсии воды в гидрат не связана с влиянием полимеров на температуры фазовых переходов и наличием подплавления в образцах. При этом степени и скорости роста воды в гидрат, полученный для замороженных дисперсных систем на основе натуральных полимеров, оказались существенно ниже аналогичных, полученных при образовании гидрата метана из замороженного раствора ПВС – синтетического полимера.

Таким образом, наиболее перспективным из исследуемых биополимеров для промотирования гидратообразования метана является желатин, увеличивающий степень конверсии воды по сравнению с молотым льдом на 30 %.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 20-79-00285.

Библиография

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.
2. Каргин В. А. Энциклопедии полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972–1977. Т. 1–3.
3. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Биодegradируемые кинетические ингибиторы гидратообразования // Нефтегазовое дело, 2016. Т. 14, № 2. С. 147–153.
4. Farhadian A., Kudbanov A., Varfolomeev M.A., Dalmazone D. Waterborne Polyurethanes as a New and Promising Class of Kinetic Inhibitors for Methane Hydrate Formation // Scientific Reports, 2019. V. 9. P. 1–10.
5. Kamal M.S., Hussein I.A., Sultan A.S., Solms N.V. Application of various water-soluble polymers in gas hydrate inhibition // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. P. 206–225.
6. The OSPAR Acquis: Decisions, Recommendations & Agreements. OSPAR commission. <http://www.ospar.org/convention/agreements> (date of the application: 28.04.2022)
7. Kelland M.A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. CRC Press, Boca Raton, 2014. Second Edition. P. 1–454.
8. Yaqub S., Murtaza M., Lal B. Towards a fundamental understanding of biopolymers and their role in gas hydrates: A review // Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021. V. 91. P. 1–16.
9. Mel'nikov V.P., Podenko L.S., Drachuka A.O., Molokitina N.S. Production of Methane Hydrates in Dispersed Frozen Aqueous Solutions of Polyvinyl Alcohol // Doklady Chemistry, 2019. V. 487, N 1. P. 198–202.
10. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 144 с.
11. Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Пельтек С.Е., Ган-Эрдэнэ Т., Филатов Д.А., Фуфаева М.А. Применение криогелей для стабилизации почв при ветровой эрозии // Проблемы агрохимии и экологии, 2012. № 3. С. 44–47.
12. Lozinsky V.I., Solodova E.V., Zubov A.L., Simenel I.A. Study of Cryostructuration of Polymer Systems. XI. The Formation of PVA Cryogels by Freezing-Thawing the Polymer Aqueous Solutions Containing Additives of Some Polyols // Journal of Applied Polymer Science, 1995. V. 58. P. 171–177.
13. Podenko L.S., Drachuk A.O., Molokitina N.S., Nesterov A.N. Multiple methane hydrate formation in powder poly(vinyl alcohol) cryogel for natural gas storage and transportation // Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021. V. 88. P. 1–8.
14. Peng D.Y., Robinson D.B. A New Two-Constant Equation of State // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1976. V. 15, N 1. P. 59–64.