

## ОПТИМИЗАЦИЯ РАСХОДА МЕТАНОЛА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ РАСЧЕТОВ МНОГОФАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

**Паранук Арамбий Асланович,**  
Кубанский государственный технологический университет (КубГТУ), г. Краснодар  
05.02.13  
aparanuk@yandex.ru

**Аннотация.** Рассмотрен целостный подход к нормированию расхода ингибиторов гидратообразования с обобщением опыта предшествующих научно-технических разработок. Метанол, или метиловый спирт ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), – является низшим одноатомным спиртом, который представляет собой прозрачную жидкость с характерным резким запахом. Его молекулярная масса ( $m$ ) 32,04; может смешиваться с водой в любых пропорциях. Метанол используется в составе природного газа которых присутствует сероводород и диоксид углерода. Выделены недостатки при использовании ингибиторов на основе метанола, а также рассмотрены причины его повсеместного использования на предприятиях газовой и нефтяной отрасли России.

**Ключевые слова:** метанол, гидраты, ингибитор, раствор метанол-вода, плотность водных растворов.

## COST OPTIMIZATION METHANOL FOR CALCULATION MULTIPHASE HYDROCARBON SYSTEMS

**Paranuk Arambii Aslanovich**  
Kuban State Technological University (KubGTU) Krasnodar

**Abstract.** We consider a holistic approach to the valuation rate of hydrate inhibitors with the generalization of the previous experience of research and development. Methanol, or methyl alcohol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) - is lower monatomic alcohol, which is a clear liquid with a characteristic pungent odor. Its molecular weight ( $m$ ) 32,04; be mixed with water in all proportions. Methanol is used in the composition of natural gas which is present serovodород and carbon dioxide. Highlighted shortcomings in the use of inhibitors based on methanol and examined the reasons for its widespread use in enterprises of gas and oil industry in Russia.

**Key words:** methanol, hydrate inhibitor, a solution of methanol-water, the density of aqueous solutions.

К настоящему времени в газовой отрасли имеется ряд руководящих документов [1-5], методических указаний и др., регламентирующих использование ингибиторов гидратообразования на газодобывающих предприятиях. Однако они не обеспечивают в должной мере единого подхода к нормированию расхода (потерь) метанола из-за различий в методическом подходе к расчету тех или иных статей потерь (как технологического, так и нетехнологического характера), а также термодинамических свойств ингибиторов гидратообразования. В связи с этим расход на газодобывающих предприятиях может быть завышен на 20-35% за счет нерационального использования, хранения и транспортировки реагентов. Кроме того, с появлением но-

вых экспериментальных данных по фазовым равновесиям в системе «газ - гидрат - водные растворы ингибиторов гидратообразования - вода» и внедрением новых технологических схем (в т.ч. и рециркуляционных) подготовки газа возникает необходимость в своевременной корректировке методики нормирования расхода метанола. В связи с этим необходима разработка целостного подхода к нормированию расхода ингибиторов гидратообразования с обобщением опыта предшествующих научно-технических разработок.

Более интересная ситуация возникает с индификацией гидратообразования в газовых сетях осушенного газа (природного газа, прошедшего промышленную и заводскую обработку): здесь гидратообразование принципиально возможно

непосредственно из газовой фазы, содержащей пары влаги (т.е. при полном отсутствии жидкой водной фазы в трубопроводах). Возможность процесса гидратообразования в рассматриваемом случае определяется не только исходя из термобарических условий, но и по остаточной влажности газа (либо по измеряемой приборами конденсационного типа величине точки росы газа по влаге). При этом следует иметь в виду, что температура точки росы газа по влаге (а при температуре ниже 0 °С - имеется в виду точка росы по переохлажденной воде) не совпадает с температурой начала выделения газогидратной фазы, причем разница между этими точками росы газа составляет обычно 4-6 °С при давлении в газопроводе 5-7 МПа. Наиболее реально возникновение подобной ситуации, т.е. отложения гидратов, на головных участках магистральных газопроводов северных месторождений. Здесь критерий возможности выделения из газа твердой газогидратной фазы вполне может быть расчетным, исходя из данных по двухфазному равновесию газ с парами воды - газовые гидраты.

Выше было изложено о диагностике на начальном этапе гидратообразования по давлению (р) и температуре (Т) которые являются необходимыми условиям технологического участка, а также компонентному составу и влажностью газа. В то же время по этим исходным данным при наличии оптимальных математических моделей, описывающих весь комплекс начиная с системы сбора до УКПГ газа, и программного обеспечения, реализующего эти модели на ЭВМ, оказывается возможным определение как динамики, так и месторасположения участков гидратоотложения. При этом в качестве косвенных признаков процесса гидратоотложения целесообразно использовать динамику изменения во времени таких расчетных величин, как эффективные коэффициенты гидравлического сопротивления и теплообмена, гидродинамической эффективности технологического участка и пр.

Следует, однако, отметить, что на многих практически важных случаях удается достаточно надежно диагностировать и контроли-

ровать процесс отложения гидратов и более упрощенными способами. Наиболее простой и вполне традиционный способ контроля за наличием отложений гидратов на заданном технологическом участке (например, в шлейфах или в теплообменниках установки НТС) - это контроль за перепадом давления на рассматриваемом участке. При возникновении перепада  $\Delta p$  выше «порогового» значения  $\Delta p$  и дальнейшем его увеличении, т.е. при  $\Delta p > (1,5 \div 2)\Delta p$ , может быть сделан вывод о нарастании гидравлического сопротивления технологического участка за счет процесса отложения гидратов на стенках труб и аппаратов. В качестве датчика перепада давления в аппаратах следует использовать дифференциальный манометр.

Данный способ в своей простейшей форме, однако, имеет и ряд существенных недостатков: сохраняется вероятность закупорки импульсных трубок дифференциального манометра; увеличение перепада давления может быть связано не только с гидратообразованием, но и с другими видами загрязнений (например, со смоло-парафиноотложениями); величина технологически допустимого перепада давления также связана и с другими показателями технологического процесса (расходом газа, его температурой, изменением величины уноса жидкой фазы с предыдущего технологического участка и т.п.). Поэтому специалистами отрасли были предложены технические решения, направленные на устранение отмеченных расположения участков образования гидратов. При этом в качестве косвенных признаков процесса образования гидратов целесообразно использовать динамику изменения во времени таких расчетных величин, как эффективные коэффициенты гидравлического сопротивления и теплообмена, гидродинамической эффективности технологического участка и пр.

Повсеместное использование метанола в качестве ингибитора гидратообразования на газодобывающих предприятиях России обусловлено следующими показателями:

1) Относительно низкая цена по сравнению с другими ингибиторами гидратообразования, широко развитой промышленной базой.

Производство метанола может быть развернуто непосредственно в местах потребления - газовых промыслах;

2) Высокая технологичность процесса ввода и распределения метанола в требуемые участки технологической цепочки; нет необходимости в создании блока по приготовления реагента, что, например, является характерной особенностью применения других ингибиторов не электролитов;

3) Самые высокие показатели среди всех известных ингибиторов антигидратной активностью, сохраняющей даже свои свойства при низких температурах;

4) Очень низкая температура замерзания концентрированных растворов метанола и исключительно малая их вязкость даже при очень высоких отрицательных температурах порядка около  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$

5) Малая растворимость метанола в нестабильном конденсате, особенно при контакте нестабильного газового конденсата с отработанным (насыщенным) водным раствором метанола, концентрацией менее 50% массы;

6) Некоррозионность метанола и его водных растворов;

6) Наличие достаточных простых технологических схем регенерации отработанных растворов;

7) Принципиальной проработанностью в настоящее время вопросов утилизации и захоронения промышленных стоков, содержащих метанол, в связи с постоянно возрастающими требованиями к охране окружающей среды;

8) Высокой эффективностью реагента не только для предупреждения гидратообразования, но и при ликвидации возникающих при нарушениях технологического режима несплошных гидратных пробок (отложений) в промысловых коммуникациях (скважинах, шлейфах, коллекторах, аппаратах воздушного охлаждения, теплообменном оборудовании). Взамен чистого метанола практически с той же антигидратной эффективностью можно использовать технические сорта, а также его водные растворы. В соответствии с выше перечисленным, имеется целый ряд позитивных

моментов, делающих привлекательным использование в качестве ингибитора гидратообразования концентрированного метанола и его водных растворов, а в некоторых случаях и составов на его основе, особенно в сложных условиях газовых и газоконденсатных месторождений севера Тюменской области, Красноярского края и п-ова Ямал.

Однако использование ингибиторов на основе метанола имеет ряд серьезных недостатков, к которым прежде всего относятся.

1) Высокая токсичность (как при действии паров, так и при попадании на кожные покровы и внутрь организма), а также высокая пожароопасность;

2) Выпадения солей при смешивании с сильно минерализованной пластовой водой и, как следствие, солеотложения в промысловых коммуникациях;

3) Ускоренный роста кристаллогидратов в присутствии разбавленных водных растворов метанола недостаточной концентрации для предупреждения гидратов;

4) Высокая упругость паров метанола (нормальная температура кипения  $\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), связанная с этим его очень высокая растворимость в сжатом природном газе и, соответственно, повышенный удельный расход метанола. Как правило места ввода метанола определяются таким образом, чтобы температура и давление в них было выше точки гидратообразования, что приводит к неоправданному расходу метанола. Бывают случаи, когда метанол вводится значительно выше по течению, и в больших количествах, чем это необходимо. Это, помимо лишних его затрат, а также приводит к увеличению энергетических потерь, связанных с транспортировкой до точек ввода.

В связи с этими проблемами, возникает задача оптимизации схемы ввода метанола, которая может быть сформулирована следующим образом:

Точки ввода метанола должны располагаться в началах шлейфов, при движении газа по которым, температура и давление переходят через точку образования гидратов. Поэтому, после гидравлического расчета давлений в уз-

ловых точках сети и расходов на ее звеньях, должен быть произведен:

Задача предназначена для контроля состояния газосборной сети промышленных трубопроводов при образовании гидратов на внутренних поверхностях труб. В результате решения вычисляются температуры и давления газа в промежуточных узлах сети, по которым можно проверять условие гидратообразования, а также коэффициенты гидравлического сопротивления звеньев сети, по увеличению которых можно сделать вывод о наличии гидратов. В данной работе представлена математическая модель процесса.

Свойства газовых гидратов зависят от их состава и кристаллической структуры. В настоящее время известно 35 видов молекул, образующих гидрат структуры I, и 65 видов молекул, образующих гидрат структуры II. Все эти молекулы, а также некоторые крупные молекулы, размер которых не позволяет образовать устойчивый индивидуальный гидрат, могут входить в смешанные гидраты.

Последние годы для изучения свойств газовых гидратов используются новейшие инструментальные методы, исследования на молекулярном уровне: рентгенокопия, ядерный магнитный резонанс, протонный ядерный магнитный резонанс, метод ИК-спектроскопии, квантовая микрокалориметрия и т.д. Метод ИК-спектрометрии позволил оценить уровень взаимного влияния молекул в газовых гидратах («хозяин» - «гость», «хозяин»-«хозяин», «гость» - «гость»). Это влияние, связанное с колебательным, вращательным и диффузным движением молекул в гидрате газа, приводит к расширению спектральных линий отдельных молекул, появлению дополнительных спектральных линий. В частности, показано, что у большого числа газовых гидратов спектральные характеристики молекул - «гостей» практически не деформированы.

Методы парамагнитного резонанса (ЯМР и ЭПР) имеют огромное значение в цикле исследования свойств газовых гидратов. Он основан на изучении резонансных характеристик образца гидрата в системе энергетических

уровней которого под действием переменного магнитного поля происходят квантовые переходы.

ЯМР и ЭПР методы изучения гидратов позволили с большой точностью определить величины спин-спиновых и спин-решеточных взаимодействий, определить характер релаксационных процессов в газогидрате и их зависимость от  $p, T$  условий, а также позволяют судить о различных дефектах, тепловых колебаниях, диффузии и вращения молекул в гидрате, проводить идентификацию молекул - «гостей» в гидрате, определять их концентрацию.

Методом диэлектрической релаксации изучена внутренняя динамика газогидратов, связанная с электрическими характеристиками (мультипольность) молекул газа и воды; выявлены релаксационные временные постоянные молекул воды и газа, значения которых зависят от электрической мультипольности, полярности, взаимной геометрии поля ячейки и молекул - «гостей» и т.п. Представляет интересный факт четкого разделения полос поглощения воды и газа, которые обычно сильно отдалены друг от друга.

С помощью нейтронографии можно изучить динамику молекул в гидратах, получить характеристики колебательного, вращательного и трансляционного движения молекул в газогидрате. Результаты нейтронографии и ИК-электрметрии хорошо совпадают.

Метод электронографии основан на изучении дифракции электронов на образцах гидратов.

В результате использования указанных методов определены некоторые основополагающие свойства газогидратов ряда газов, которые кратко приведены в данной главе.

В результате многочисленных исследований, диэлектрическая проницаемость гидратов неполярных газов-гидратообразователей, какими являются углеводороды, при низкочастотных измерениях определяется зависимостью

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \frac{14900}{T} \approx 3 + \frac{14900}{T},$$

где  $T$  – температура, К.

С увеличением частот измерения до величин, соответствующих скорости реориентации молекул воды, диэлектрическая постоянная отклоняется от своего значения пропорционально удельной электропроводности. Электропроводность ( $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ ), измеренная при частотах выше зоны дисперсии составляет около

$$8,85 \cdot 10^{-12} (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) / \tau,$$

где  $\tau$  - ориентационное время релаксации, в сек. Величина  $\tau$  зависит от характеристики молекул-гидратообразователей. Для не дипольных молекул при  $0^\circ\text{C}$  величина  $\tau$  составляет около  $10^{-5}$  с с соответствующим вкладом порядка  $5 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$  в электропроводность при частоте 1 МГц и выше. При низких частотах измерений, когда электропроводность определяется миграцией естественных ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  величина электропроводности гидрата на несколько порядков ниже биполярной электропроводности. Наличие в составе гидратов кислых компонентов сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) или сорби-рованных ионов солей, значительно увеличивает их электропроводность, что следует учитывать при определениях этих величин в природных гидратах газогидратных залежей.

В результате определены и уточнены структурные формулы гидратов простых и сложных газов. Установлено что при температуре равной  $0^\circ\text{C}$  размеры элементарной ячейки гидратов структуры I изменяются в пределах 1,197-1,215 нм, а структуры II-1,714-1 757 нм. Измерения параметров решеток гидратов структур I и II при температурах до минус  $100-160^\circ\text{C}$  и интерпретация их на интервал положительных температур, показали, что коэффициент термического расширения гидратов практически такой же, как у льда ( $9,1 \cdot 10^{-5} \text{ м}/^\circ\text{C}$ ).

Гидраты газов, полученные из пресной воды, обладают в 10-15 раз более высокой электропроводностью, чем льда ( $10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Гидраты, полученные из растворов солей с минерализацией 10 г/л, имеют электропроводность в 3-4 раза ниже электропроводности исходного раствора. Для раствора минерализации 50 г/л это отличие составляет всего 40-70%.

В области очень низких температур (ниже минус  $220^\circ\text{C}$ ) гидраты некоторых газов при микроволновых измерениях характеризуются интенсивным всплеском диэлектрического поглощения за счет переориентации «гостевых» молекул.

Пластично упругие свойства гидратов газов изучены недостаточно из-за отсутствия специальных инструментальных методов и сложности их исследования. При изучении морфологии кристаллогидратов газов автором отмечена высокая упругость гидрата метана: спиральный кристалл гидрата метана, выращенный параллельно плоской гидратной поверхности, устойчиво выдерживал колебательные нагрузки от собственной массы спирали при соотношениях длина -диаметр 1500. Диаметр нити кристаллогидратной спирали при этом составлял  $5 \cdot 10^{-5}$  м.

Установив зависимость скорости звука в изотропной среде от адиабатического значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона, Вэлли вычислил отношение продольной скорости звука в гидратах метана и пропана к скорости звука во льду. Эти соотношения были соответственно 0,939-для гидрата метана ( $\text{CH}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ ) и 0 945 - для гидрата пропана ( $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ). Твердость этого гидрата изучена слабо, но полученные результаты Называют, что она превышает твердость льда примерно в 2 раза больше.

Скорость прохождения сейсмволн через пористую среду, насыщенную, гидратами на 60-100% выше, чем через аналогичную среду, ненасыщенную гидратами. Кристаллогидраты газов характеризуются высокой упругостью, низкой проницаемостью и теплопроводностью.

Метанол, или метиловый спирт ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), является низшим одноатомным спиртом, который представляет собой прозрачную жидкость с характерным резким запахом. Его молекулярная масса (m) 32,04; может смешивается с водой в любых пропорциях. Физические параметры метанола при нормальных условиях приведены ниже.

Молекулярный вес	32,04
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,8100
Вязкость, мПа·с	0,817
Температура кипения, °С	64,7
Температура плавления, °С	-97,68
Теплота парообразования, ккал/моль	8,94
Теплота сгорания, ккал/моль	
жидкого	173,65
газообразного	177,40

При стандартных условиях метанол имеет незначительное давление насыщенных паров. При повышении температуры давление насыщенных паров резко возрастает. При возрастании температуры с 10 до 60 °С давление насыщенных паров повышается от 54,1 до 629,8 мм рт. ст., а при 100 °С оно составляет 2640 мм рт. ст. углеводородами. Метанол хорошо поглощает пары воды, двуокись углерода и некоторые другие вещества. Уникальность метанола заключается в том, что он хорошо растворяет большинство известных газов и паров. Так, растворимость неона, кислорода, гелия, аргона, в метаноле при стандартных условиях выше, чем растворимость их в бензоле, этиловом ацетоне, спирте, циклогексане и т.д. Растворимость всех этих газов при разбавлении метанола водой уменьшается. Высокой растворимостью газов широко пользуются в промышленности, применяя метанол и его растворы в качестве поглотителя для извлечения примесей из технологических газов.

Изменение плотности метанола в зависимости от температуры показано в рис. 1.

Свойства растворов метанола в смеси с другими веществами могут значительно отличаться от свойств чистого метилового спирта, поэтому рассмотрим изменение свойств системы метанол-вода. Температура кипения водных растворов метанола будет закономерно увеличиваться при повышении концентрации воды и давления. Температура затвердевания растворов по мере увеличения концентрации метанола понижается: -54 °С при содержании 40% CH<sub>3</sub>OH и -132°С при 95% CH<sub>3</sub>OH.

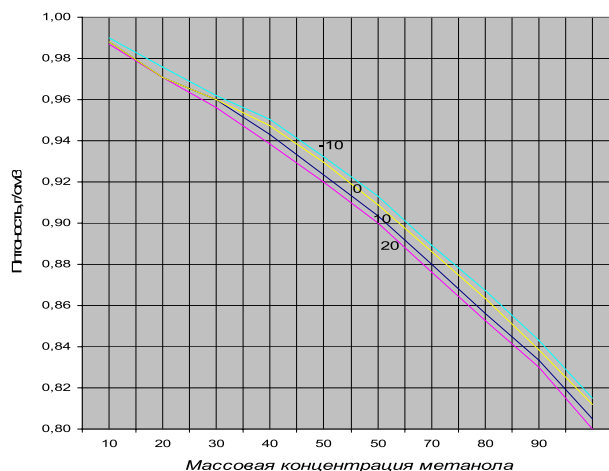


Рис. 1. Изменение плотности растворов метанола - вода.

Плотность водных растворов метанола может увеличиваться при понижении температуры и почти равномерно будет уменьшаться с увеличением концентрации метанола от плотности воды до плотности спирта при измеряемой температуре. Зависимость вязкости от концентрации метанола имеет максимум при содержании CH<sub>3</sub>OH около 40% при всех исследованных температурах. В точке максимума вязкость раствора больше вязкости чистого метанола.

Метанол может смешиваться во всех отношениях со значительным числом органических соединений. Со многими из них он образует азеотропные смеси -это растворы, которые могут перегоняться без изменения состава и температуры кипения, т.е. без разделения; К настоящему времени известно свыше 100 веществ, в числе которых имеются и соединения, обычно присутствующие в метаноле-сырце. К этим веществам, например, относятся метилацетат, метилпропионат, метилацетат, метилэтилкетон, ацетон, и некоторые другие. Необходимо отметить, что азеотропные смеси с содержанием таких соединений, как метилпропионат, пропилаформиат, изобутилформиат, метилэтилкетон и ряд других имеют температуру кипения, близкую к температуре кипения чистого метанола (62-64,6 °С).

### Выводы

Метанол сочетает свойства очень слабого основания и еще более слабой кислоты, что обусловлено наличием алкильной и гидроксильной групп. Он также постоянно рекомендуется как ингибитор гидратообразования и на вновь проектируемых месторождениях п-ова Ямал. Метанол используется на Оренбургском, Кошехабльском ГКМ, и Астраханском ГКМ, в составе природного газа которых присутствует сероводород ( $H_2S$ ) и диоксид углерода, а также на большинстве ПХГ, ГРС и шельфовых ГКМ.

Повсеместное использование метанола в качестве ингибитора гидратообразования на газодобывающих предприятиях России, обусловлено следующими причинами:

- относительно низкой стоимостью (по сравнению с другими ингибиторами гид-

ратообразования), а также широко развитой промышленной базой. Производство метанола может быть развернуто непосредственно в местах потребления -газовых промыслах;

- высокой технологичностью процесса ввода и распределения метанола в требуемые участки технологической цепочки в результате чего отпадает необходимость в блоке приготовления реагента, что например, является характерной особенностью применения ингибиторов неэлектролитов;
- наивысшей среди известных ингибиторов антигидратной активностью, сохраняющейся даже при низких температурах;
- очень низкой температурой замерзания концентрированных растворов метанола и исключительно малой их вязкостью даже при температурах ниже  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$

### Список литературы

1. Липко А.Н., Бырко В.Я., Тетерин Г.Э., Дылюк А.Г. Определение расходов газа в газосборной сети от скважины до УКПГ // Газ. пром. 2003. №12. С. 63-64.
2. Вяхирев Р.И., Коротаев Ю.П., Кабанов Н.И. Теория и опыт добычи газа. М.: Недра, 1998. 112 с.
3. Басарыгин Ю.М., Булатов А.И., Проселков Ю.М. Бурение нефтяных и газовых скважин. М.: ООО «Недра - Бизнесцентр», 2002. 632 с.
4. Булатов А.И., Проселков Ю.М. Морские нефтегазовые сооружения. Краснодар: Просвещение-ЮГ, 2006. 412с.
5. Истомина В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. 263 с.
6. Зиновьев В.В., Басниев К.С., Будзуляк Б.В. Повешение надежности и безопасности эксплуатации подземных хранилищах газа. М.: ООО «Недра»-Бизнесцентр», 2005. 412 с.