

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

М.Е. СЕМЕНОВ, А.С. СТОПОРЕВ, М.А. ВАРФОЛОМЕЕВ

**ЛАБОРАТОРНАЯ МЕТОДИКА ТЕСТИРОВАНИЯ  
КИНЕТИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ**

**Учебно-методическое пособие**

КАЗАНЬ

2025

**УДК 544.08, 54.084**

**ББК 24.53**

**C30**

*Рекомендовано УМК ИГНГТ к размещению в электронном архиве  
библиотеки им. Н.И. Лобачевского (протокол №1 от 11.09.2025.)*

**Рецензенты:**

Кандидат технических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, **А.П. Семенов**

Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Института геологии и нефтегазовых технологий, НИЛ Гидратных технологий утилизации и хранения парниковых газов, КФУ **Р.С. Павельев**

**Семенов М.Е.**

**C30 Лабораторная методика тестирования кинетических ингибиторов гидратообразования: учебно-методическое пособие / М.Е. Семенов, А.С. Стопорев, М.А. Варфоломеев. – 2025. – 29 с.**

Настоящее учебно-методическое пособие составлено в соответствии с программой практических занятий курса «Физическая химия углеводородов» для студентов и магистрантов очной формы обучения направления 21.04.01 Нефтегазовое дело. Важной составляющей курса является развитие профессиональных компетенций в области тестирования нефтепромысловых реагентов. Метод качающихся ячеек позволяет определять относительную эффективность ингибиторов гидратообразования. В учебно-методическом пособии дана методология проведения эксперимента, подробно описан процесс пробоподготовки и приведены примеры обработки результатов.

Пособие предназначено для студентов и магистрантов для выполнения практических работ и будет полезно широкому кругу специалистов при выполнении научно-исследовательских работ.

**УДК 544.08, 54.084**

**ББК 24.53**

## Оглавление

<b>Термины и определения.....</b>	<b>4</b>
<b>Условные обозначения.....</b>	<b>5</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>6</b>
<b>1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.....</b>	<b>8</b>
<b>2. ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ.....</b>	<b>10</b>
<b>3. ПОДГОТОВКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ .....</b>	<b>14</b>
<b>4. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА .....</b>	<b>16</b>
<b>5. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ.....</b>	<b>21</b>
<b>Практическая часть.....</b>	<b>24</b>
<b>Контрольные вопросы .....</b>	<b>26</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>28</b>

## Термины и определения

**Газовые гидраты** — это кристаллические клатратные соединения, образующиеся при взаимодействии молекул воды и газа при определенных термобарических условиях. Их структура представляет собой пористую трёхмерную решётку (каркас-хозяин), построенную из молекул воды. В полостях кристаллической структуры газовых гидратов размещаются молекулы газа (гость).

**Кинетические ингибиторы гидратообразования (КИГ)** — это вещества, которые предотвращают образование газовых гидратов за счёт снижения скорости нуклеации (зарождения) и/или роста кристаллов гидратов; рабочая концентрация таких веществ не превышает нескольких массовых процентов, и они не встраиваются в структуру гидрата. При концентрации полимерных КИГ в водном растворе несколько % мас. термодинамическая активность воды изменяется мало. Поэтому в первом приближении можно принять, что полимерные КИГ при рабочих концентрациях не влияют на положение границы стабильности гидратов (не смещают равновесные условия гидратообразования).

**Индукционный период (время индукции)** — это промежуток времени между моментом достижения термодинамически благоприятных условий (когда температура и давление соответствуют области стабильности гидрата) и началом фактического образования кристаллов газового гидрата.

**Переохлаждение ( $\Delta T$ )** — это разница между значением температуры на равновесной кривой (границе зоны стабильности) и температурой начала образования газового гидрата при заданном давлении.

**Относительная конверсия ( $\alpha$ )** — это доля или процент газа, фактически перешедшего в гидратную фазу в реакторе постоянного объема. Показатель определяется как отношение разницы гипотетического (без образования гидрата) и фактического давления в ячейке при заданной температуре к гипотетическому давлению.

## Условные обозначения

ПАВ – поверхностно-активное вещество

КИГ – кинетический ингибитор гидратообразования

ТИГ – термодинамический ингибитор гидратообразования

ПНГ – попутный нефтяной газ

ПГ – природный газ

RC5 – Rocking Cells 5

$\Delta T$  – переохлаждение

$\alpha$  – относительная конверсия

$T_0$  – равновесная температура гидратообразования

$T_1$  – фактическая температура начала гидратообразования

## ВВЕДЕНИЕ

Образование газовых гидратов представляет собой одну из основных проблем при добыче нефтегазовых ресурсов и их транспортировке по трубопроводу в условиях низких температур и высоких давлений, влажности/обводненности и высокого газового фактора [1]. Газовые гидраты — это кристаллические соединения, образующиеся при взаимодействии воды и газов (таких как метан, этан, пропан, изобутан, сероводород, диоксид углерода, азот и др.) при определённых термобарических условиях [2]. Формирование гидратных пробок (схема на Рис. 1) может привести к значительному снижению добываемых ресурсов и пропускной способности трубопроводов, остановке технологических процессов, а в некоторых случаях — к аварийным ситуациям [3].

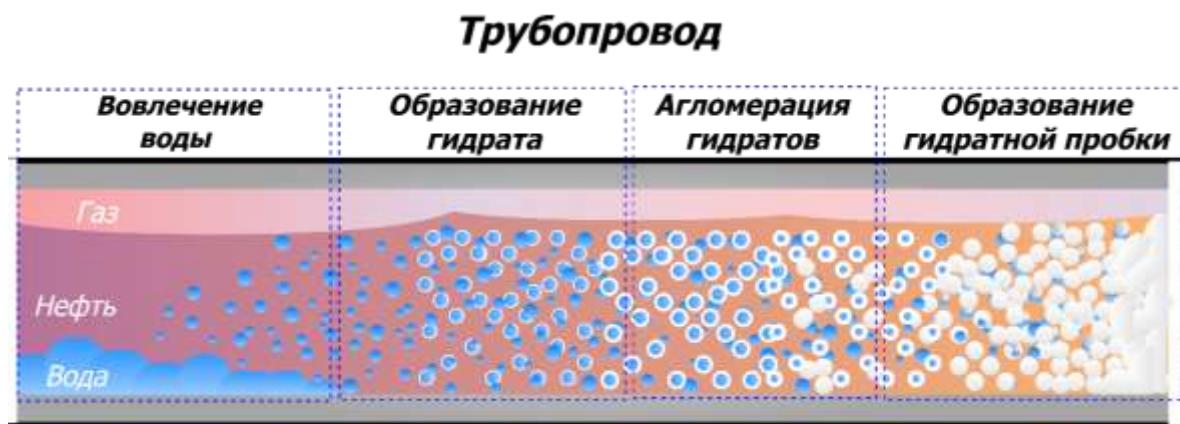


Рис. 1. Схематическое представление образования гидратной пробки

Одним из эффективных подходов к предотвращению гидратообразования является применение ингибиторов — химических веществ, которые при правильно подобранной дозировке способны полностью подавлять (термодинамические ингибиторы гидратообразования (ТИГ)) или замедлять (кинетические ингибиторы гидратообразования (КИГ)) процесс формирования гидратов. КИГ не изменяют область стабильности гидратной фазы, но существенно замедляют нуклеацию

и/или рост гидратов, позволяя транспортировать флюид в течение определённого времени без риска блокировки трубопровода гидратами [4]. Они эффективны при низких дозировках (единицы массовых процентов) в отличии от ТИГ, содержание которых в воде может достигать 60 % мас., и могут служить альтернативой спиртам и гликолям [5]. В настоящее время коммерчески успешными КИГ являются, например, продукты фирмы BASF: раствор поливинилкапролактама в этиленгликоле под торговым названием Luvicap EG и водный раствор сополимера винилпирролидона и винилкапролактама в соотношении 1 к 1 под торговым названием Luvicap 55W [6].

Кинетика процесса гидратообразования зависит от множества факторов, поэтому для рационального выбора кинетических ингибиторов необходимо иметь достоверную информацию об их эффективности в условиях, близких к промысловым (при заданных составах среды (газ, вода, нефть/конденсат) и режимах работы объекта). Настоящее пособие предназначено для проведения лабораторных работ по экспериментальной оценке эффективности КИГ по таким параметрам, как переохлаждение, требуемое для образования гидрата, и относительное поглощение газа [7].

## 1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Описываемая методика предназначена для оценки эффективности КИГ путём определения переохлаждения системы, при котором наблюдается нуклеация кристаллов газового гидрата. Оценка проводится на основании данных по снижению давления в системе при линейном понижении температуры. Метод основан на лабораторном моделировании условий транспортировки углеводородных флюидов по трубопроводам с использованием специальных ячеек, в которых движение реакционной среды имитируется посредством перемещения шарика при периодическом отклонении ячеек от горизонтального положения на угол  $\pm 45^\circ$  (Рис. 2).

В ходе испытаний создаются термобарические условия, максимально приближенные к реальным параметрам эксплуатации магистральных трубопроводов, включая давление, температуру и состав флюида. Кинетический ингибитор добавляется в модельный состав флюида (растворяется в воде или нефти/конденсате). Температура и давление, при которых фиксируется образование кристаллов газового гидрата при охлаждении системы с контролируемой скоростью, используются для оценки способности ингибитора подавлять зарождение гидратной фазы, а значит — его эффективности.

Данная методика позволяет сравнивать различные ингибиторы между собой, оптимизировать их дозировку, а также оценивать влияние состава газа, содержания воды и иных факторов на процесс гидратообразования. Полученные данные могут быть использованы при разработке рецептур КИГ, подборе их эффективной концентрации в системах транспортировки углеводородов для снижения риска образования гидратов и при подготовке научных работ.



Рис. 2. Фотография установки с качающимися ячейками RC5  
(Rocking Cells; PSL Systemtechnik GmbH, Германия)

## 2. ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Лабораторная установка имитирует условия, приближенные к реальной транспортировке углеводородных флюидов по трубопроводу, включая параметры давления, температуры и движения среды за счёт перемещения шарика при качании ячеек. Ниже приведена подробная схема установки RC5, описание её компонентов и их функций (Рис. 3):

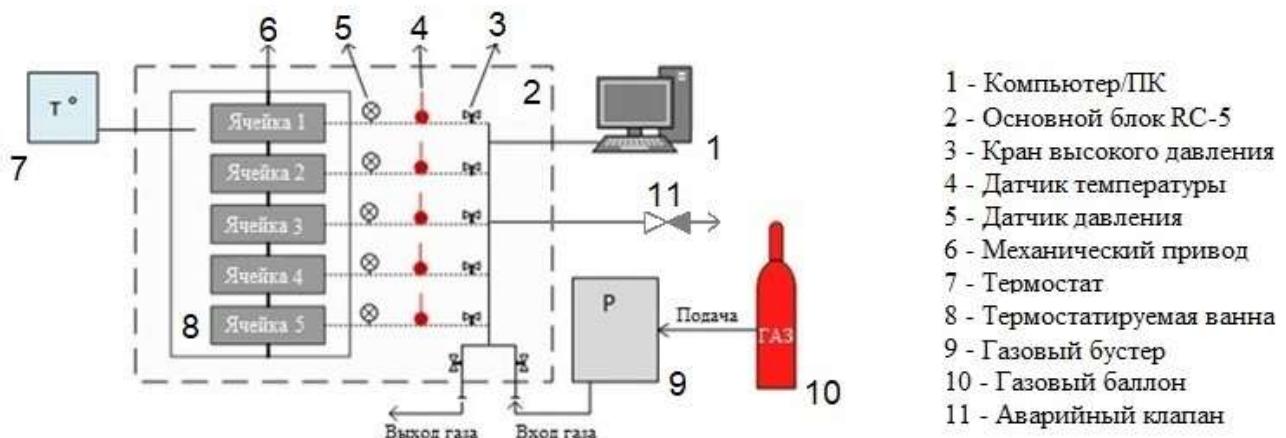


Рис. 3. Схема лабораторной установки RC5 для исследования процессов гидратообразования и оценки эффективности кинетических ингибиторов

Данная установка представляет собой комплекс для проведения испытаний, включающий в себя системы управления, подачи газа, регулирования температуры и измерения параметров среды. Скоординированное функционирование компонентов системы обеспечивает как точность и воспроизводимость получаемых данных, так и безопасность при проведении эксперимента.

Управление установкой осуществляется с помощью **персонального компьютера (1)** посредством специализированного программного обеспечения WinRCS от производителя PSL Systemtechnik GmbH

(Германия). Через интерфейс программы оператор задаёт параметры эксперимента, такие как температурный режим, угол и частота качания ячеек, длительность эксперимента, а также осуществляет мониторинг текущих показаний датчиков давления и температуры. **Основной блок RC5 (2)** — центральный управляющий контроллер, обеспечивает связь между программным обеспечением и аппаратной частью установки.

Газ поступает из **газового баллона (10)**, в котором хранится исследуемый газ (например, метан-пропановая смесь, модель попутного нефтяного газа (ПНГ) и т.д.). Давление газа на выходе из баллона может быть недостаточным для проведения испытаний, поэтому газ направляется в газовый **бустер (9)** — устройство, повышающее давление газа до необходимого уровня (вплоть до 200 бар). Из бустера газ подаётся через распределительный узел в **испытательные ячейки 1-5**.

Каждая ячейка является изолированной камерой, в которую может подаваться индивидуальный газ, что обеспечивает возможность параллельного тестирования нескольких образцов с различными параметрами. Для этого на линии подачи газа в каждую ячейку установлен **игольчатый вентиль (3)**. Для качания **ячеек 1-5** используется **механический привод (6)**, получающий команды от **основного блока RC5**.

Для обеспечения стабильного температурного режима **ячейки 1-5** помещаются в **термостатируемую ванну (8)**, заполненную водным раствором этиленгликоля. Контроль температуры теплоносителя осуществляется с помощью **термостата (7)**, который, в том числе, может управляться программным обеспечением WinRCS. Постоянная прокачка теплоносителя через объем ванны обеспечивает равномерность температурных условий во всех испытательных ячейках.

Таким образом, установка функционирует как единая система: газ из баллона под давлением поступает через бустер в распределительную систему, затем направляется в выбранные ячейки, где изоли-

руется посредством вентилей. Все параметры — температура и давление — непрерывно измеряются и передаются на центральный блок, откуда поступают в ПК. Это позволяет оператору в реальном времени следить за процессом, анализировать данные и при необходимости оперативно вносить корректировки в программу тестирования.

Установка оснащена пятью стальными (316L) **ячейками (ячейки 1-5)** с внутренним объемом 32 мл и рабочим давлением до 200 бар. Ячейки могут быть установлены в определенном фиксированном положении (угол наклона) или качаться в соответствии с определенной программой в угловом диапазоне  $\pm 45^\circ$  с частотой до 20 мин<sup>-1</sup>. Каждая ячейка оснащена датчиком давления (WIKA A-10,  $\pm 0,25$  бар), датчиком температуры (Pt100,  $\pm 0,2$  °C) и металлическим шариком для перемешивания раствора (Рис. 4).



Рис. 4. Стальная ячейка RC5 в разобранном (а) и собранном (б) состоянии

Благодаря такой конфигурации установка является универсальной и может использоваться для широкого спектра научных и прикладных задач, связанных с исследованием газов и их взаимодействия с различными растворами. В частности, установка может использоваться для проведения испытаний КИГ как в политермическом, так и в изотермическом режимах в широком диапазоне давлений — от атмосферного до 200 бар, регулируемого с высокой точностью с помо-

щью газового бустера и системы клапанов высокого давления. Это позволяет моделировать реальные физико-химические процессы, протекающие при изменении термодинамических условий, оценивать стабильность исследуемых веществ и изучать кинетику наблюдаемых фазовых переходов.

Кроме того, установка может быть эффективно использована для изучения нуклеации газовых гидратов — начального этапа образования кристаллических структур из газа и воды. Благодаря возможности точного контроля температуры в диапазоне от  $-20$  до  $60^{\circ}\text{C}$  и давления (от атмосферного до 200 бар), а также индивидуальной подачи газа в ячейки, установка подходит для проведения серии параллельных экспериментов с варьированием некоторых параметров. Это особенно важно при исследовании влияния модификаторов гидратообразования различной природы: промоторов, например, поверхностно-активных веществ (ПАВ), КИГ, ТИГ (растворы электролитов или водорастворимых органических соединений).

Наличие системы точного контроля температуры, автоматизация программы тестирования, а также система сбора данных с каждой ячейки делают установку удобной для проведения длительных циклических исследований, определения условий гидратообразования, скрининговых исследований серий реагентов, изучения параметров устойчивости образовавшихся гидратов и оценки их разложения при различных условиях.

Таким образом, установка обладает высокой гибкостью и точностью, что делает её подходящей как для фундаментальных исследований фазовых переходов под давлением газа, так и для прикладных задач нефтегазовой отрасли.

### **3. ПОДГОТОВКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Для проведения экспериментов в каждую ячейку заливают до 15 мл раствора исследуемого реагента необходимой концентрации. Указанный объём соответствует приблизительно половине внутреннего объёма ячейки, что обеспечивает достаточное пространство для газовой фазы и эффективное перемешивание с помощью металлического шара. В интерфейс программы WinRCS вносятся все названия веществ, их концентрация и объем раствора.

В случае проведения испытаний с использованием веществ, обладающих свойствами ПАВ рекомендуется уменьшать объём раствора в ячейке до 10 мл. Такая мера обусловлена тем, что ПАВ могут способствовать нарастанию гидратной массы на стенки ячейки, что приводит к перекрыванию сечения капилляра датчика давления, искажению его показаний, снижению воспроизводимости результатов и потенциальному повреждению измерительного оборудования. Снижение объёма раствора позволяет минимизировать риск таких эффектов и обеспечить стабильность работы измерительной системы на протяжении всего эксперимента.

В качестве газов-гидратообразователей в установке могут применяться большинство веществ, способные образовывать газовые гидраты, за исключением сероводорода. Ограничение связано с тем, что конструкция комплекса не предусматривает работу с агрессивными коррозионными средами. Сероводород ( $H_2S$ ) обладает высокой химической активностью, токсичностью и интенсивным коррозионным воздействием на металлы и уплотнительные материалы, что может привести к быстрому износу элементов оборудования, нарушению герметичности и созданию угрозы для персонала. По этой причине его использование в экспериментальной системе категорически исключено.

Общепринятой модельной газовой смесью для исследований кинетических ингибиторов является смесь метана и пропана в соотношении 95,66 и 4,34 % мол., соответственно. Данная смесь образует

газовый гидрат кубической структуры II (КС-II). Выбор именно такого состава обусловлен тем, что природный газ (ПГ) и ПНГ в большинстве случаев формируют гидраты той же структуры, что позволяет максимально приблизить лабораторные условия к эксплуатационным.

Для более точного воспроизведения эксплуатационных условий в лабораторных экспериментах рекомендуется использовать промысловые пробы газа либо модельные смеси, приготовленные по данным компонентного состава. Зачастую данные, полученные на пробах промыслового газа, хорошо согласуются с данными для упрощенной модельной газовой смеси, включающей только гидратообразующие компоненты. Такой подход позволяет учитывать особенности газовой смеси, влияющие на кинетику и термодинамику гидратообразования, и получать результаты, максимально близкие к условиям реальной эксплуатации.

#### 4. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

К проведению лабораторных исследований допускаются обучающиеся, прошедшие утвержденный КФУ инструктаж по технике безопасности [8].

Для проведения эксперимента готовят растворы исследуемых образцов КИГ с концентрацией, как правило, от 0,25 до 2 % мас. в десионизированной воде. В каждую ячейку помещается металлический шарик и заливается 15 мл приготовленного раствора. После сборки ячеек (рисунок 4б) выполняется обязательная процедура удаления остаточного воздуха из свободного объёма ячеек, а также линии подачи метан–пропановой смеси. Дегазация проводится методом трёхкратной продувки: смесь подают в систему до давления 3–5 бар, затем сбрасывают давление до атмосферного. Такой цикл позволяет минимизировать содержание кислорода и азота, которые могут повлиять на термодинамику и кинетику гидратообразования. После завершения продувки, с помощью газового бустера устанавливается рабочее давление 60 бар при температуре +18,5 °С в ванне. Фиксация стартовых РТ-параметров необходима для обеспечения воспроизводимости эксперимента и корректного сравнения результатов между другими сериями испытаний.

Эксперименты выполняются в политермическом режиме, при котором температура системы понижается от +18,5 °С до –0,5 °С со скоростью 1 °С/ч. В процессе охлаждения в ячейках фиксируется линейное снижение давления, обусловленное термическим сжатием газовой фазы. Момент отклонения кривой давления от линейной зависимости соответствует началу гидратообразования. В этот момент фиксируются температура и давление нуклеации гидрата, на основании которых определяется переохлаждение системы ( $\Delta T$ ). С учетом 30 мин выдерживания системы при +18,5 °С и 60 бар (для проверки герметичности системы) и стадии охлаждения тест длится 1200 минут, после чего система быстро нагревается до температуры 33 °С с последующей выдержкой при этой температуре (общая продолжи-

тельность стадии составляет 3 ч). На протяжении всего эксперимента проводится непрерывное перемешивание содержимого ячеек за счёт их качания в диапазоне  $\pm 45^\circ$  с частотой 10 мин<sup>-1</sup>. Такой режим обеспечивает полное разложение гидратной фазы, достижение равновесия в двухфазной системе «газ – водный раствор» и обеспечивает воспроизводимость результатов между циклами. После стабилизации параметров осуществляется повторный цикл образования и разложения гидратов. Для проверки воспроизводимости данных и получения статистически значимых результатов выполняют не менее трёх последовательных циклов. Повторение процедуры позволяет оценить стабильность работы системы, выявить возможные отклонения в параметрах нуклеации и роста гидратов, а также обеспечить достоверность экспериментальных выводов.

Процедуру эксперимента можно представить следующим образом (по схеме рис. 3):

1. Подготовка оборудования
  - 1.1. Включить персональный компьютер (1) и блок RC5 (2);
  - 1.2. В ПК запустить программное обеспечение WinRCS (Рис. 5);
  - 1.3. В термостате (7) установить рабочую температуру ванны (8) на +18,5 °C.
2. Подготовка растворов и ячеек
  - 2.1. Приготовить растворы КИГ требуемой концентрации для тестирования и заправить ячейки;
  - 2.2. Подключить датчики давления (5) и температуры (6) для каждой ячейки (№ 1–5) и подключить их к системе;
  - 2.3. Поместить ячейки в ванну (8) RC5 и зафиксировать их в платформе механического привода качания (6).
3. Настройка программы эксперимента
  - 3.1. В интерфейсе программы WinRCS указать:
    - наименования исследуемых веществ;
    - их концентрацию;
    - объём раствора;

– тип и начальное давление газа.

3.2. Задать параметры качания: угол  $\pm 45^\circ$ , частота 10 мин $^{-1}$ ;

3.3. Запрограммировать режим изменения температуры:

– изотерма 30 минут при  $+18,5^\circ\text{C}$  (команда Constant temperature, задается температура и время);

– охлаждение до  $-0,5^\circ\text{C}$  со скоростью 1  $^\circ\text{C}/\text{ч}$  (команда Ramp, задается начальное и конечное значения температуры и время, за которое должно произойти охлаждение);

– нагрев до  $+33^\circ\text{C}$  с выдержкой при данной температуре общей продолжительностью 3 ч (команда Constant temperature, задается температура и время);

– задать требуемое количество повторов цикла.

#### 4. Подготовка газовой системы

4.1. Подсоединить к газовому бустеру (9) баллон (10) с газомгидратообразователем;

4.2. Провести процедуру трёхкратной продувки ячеек 1-5, регулируя подачу через вентили входа и выхода газа;

4.3. После продувки с помощью газового бустера установить во всех ячейках давление 60 бар.

#### 5. Запуск эксперимента

5.1. Убедиться, что во всех ячейках выровнены температура и давление;

5.2. Запустить запрограммированный в п. 3 цикл эксперимента;

5.3. Контролировать ход испытания. Экспериментальные данные автоматически сохраняются с заданной частотой (от 1 с) в виде текстового файла в заранее созданную папку в ПК.

Дальнейшая обработка результатов проводится с использованием усреднённых значений измеренных параметров (см. раздел 5).

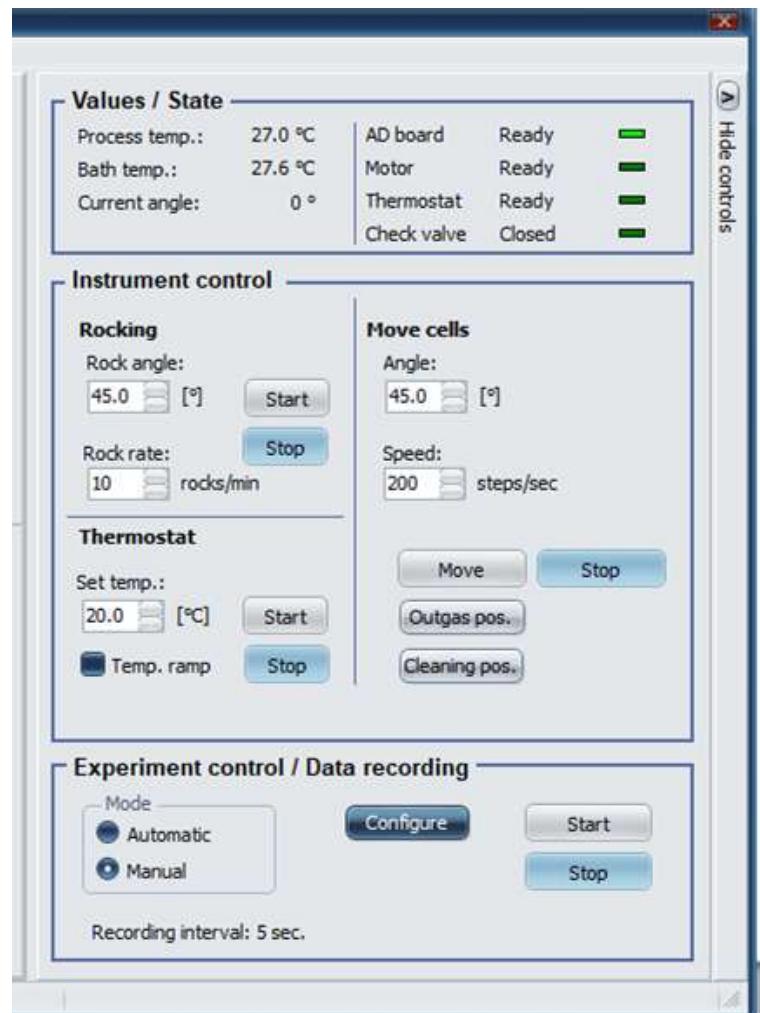


Рис. 5. Интерфейс контроля программы WinRCS

#### Примечания и меры безопасности:

- При выполнении практической работы в лаборатории обязательно применять средства индивидуальной защиты: защитные очки и лабораторный халат, соответствующий классу защиты от химических веществ; выполнение операций по приготовлению растворов реагентов и очистке ячеек обязательно проводить в химически стойких перчатках.
- Работу с газами-гидратообразователями проводить в соответствии с инструкциями по охране труда и промышленной безопасности. При работе с горючими газами исключить источники открытого огня, искрообразования и перегрева оборудования;

- Периодически проверять герметичность соединений с помощью мыльного раствора или газоанализатора;
- Не превышать установленный диапазон угла и частоты качания, чтобы избежать механического повреждения ячеек и датчиков;
- В случае аварийного прекращения работы оборудования немедленно перекрыть подачу газа и сбросить давление в ячейках до атмосферного.

## 5. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Основными показателями эффективности тестируемых ингибиторов являются переохлаждение, требуемое для образования гидрата ( $\Delta T$ ), и относительная конверсия газа в гидрат ( $\alpha$ ). КИГ могут оказывать влияние (замедлять) как на отдельную стадию образования гидрата (нуклеация или рост), так и на весь процесс. Это позволяет эффективно замедлять появление и/или накопление гидратов в системе в области стабильности гидрата. Возникающая при этом задержка формирует так называемую зону безопасности — область переохлаждения, в которой система может находиться без образования гидратов, несмотря на наличие термодинамически благоприятных условий. Эффективность КИГ оценивается по переохлаждению ( $\Delta T$ ), определяемому как разница между равновесной температурой гидрообразования ( $T_0$ ) и фактической температурой начала гидрообразования ( $T_1$ ) (1).

$$\Delta T = T_0 - T_1 \quad (1)$$

Чем выше значение  $\Delta T$ , тем выше ингибирующий потенциал реагента.

На основе полученных экспериментальных данных строятся зависимости температуры и давления от времени (Рис. 6). Анализ этих кривых позволяет определить ключевые этапы процесса гидрообразования. Момент начала отклонения давления от линейной зависимости, характерной для стадии охлаждения, рассматривается как точка зарождения гидратной фазы. Фиксация этого момента даёт возможность установить температуру и давление нуклеации, а также рассчитать переохлаждение системы ( $\Delta T$ ).

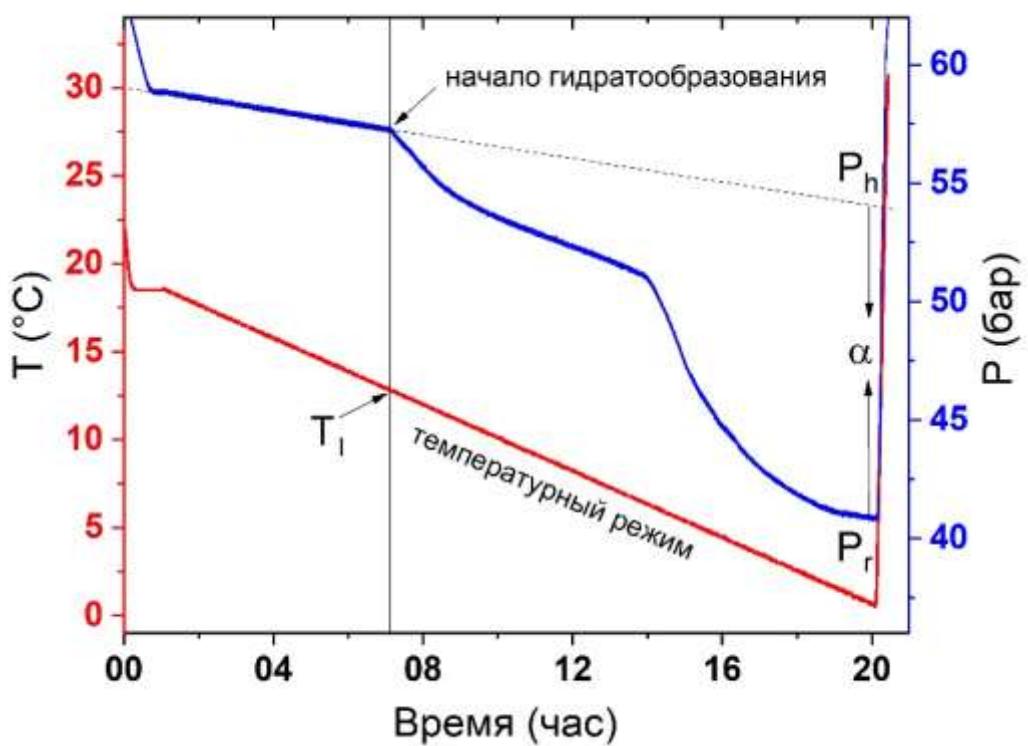


Рис. 6. Зависимости давления и температуры при гидратообразовании в установке RC5

Определение переохлаждения системы можно представить в графическом виде (Рис. 7).

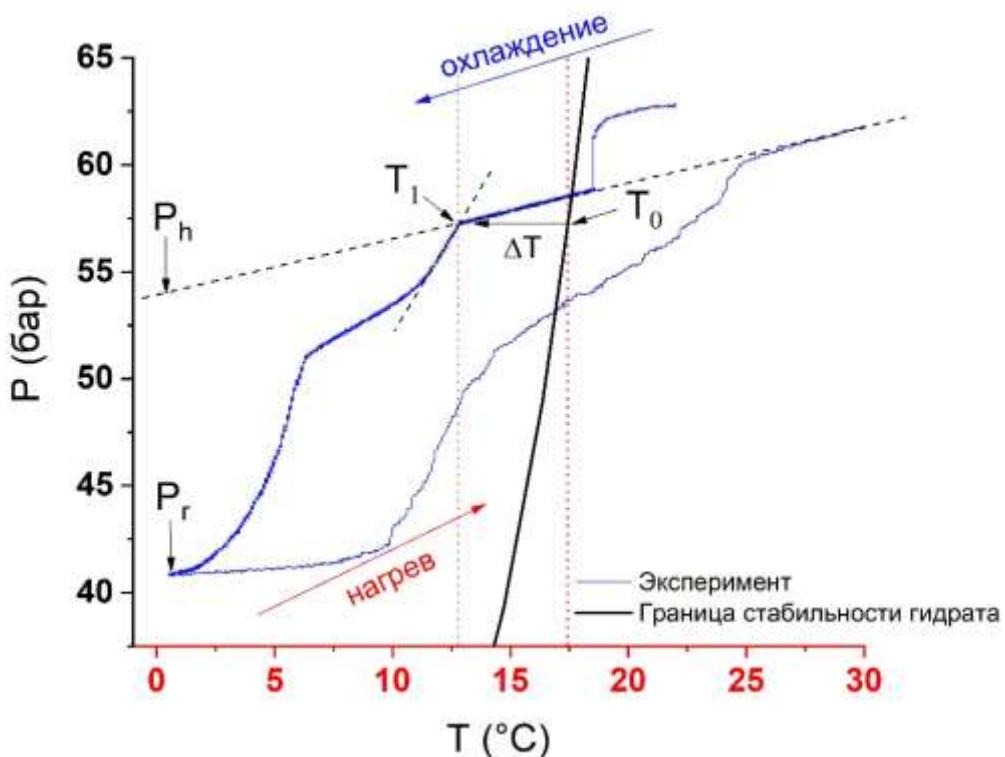


Рис. 7. Типичная экспериментальная Р, Т-кривая (синяя линия) при сопоставлении с равновесной кривой гидратообразования метан-пропановой смеси (черная линия) для определения  $\Delta T$

Перепад давления в конце стадии охлаждения используется для количественной оценки доли газа, перешедшего в гидратную фазу. Этот показатель называется относительной конверсией ( $\alpha$ ) газа в гидрат и рассчитывается по следующей формуле (2) [9]:

$$\alpha = \frac{P_h - P_r}{P_h} * 100\%, \quad (2)$$

где  $P_h$  – гипотетическое давление (в случае отсутствия газового гидрата), которое определяется линейной аппроксимацией давления от температуры при изохорном охлаждении системы (рисунок 6, 7);  $P_r$  – фактическое давление в ячейке при той же температуре.

На основании обработанных экспериментальных данных составляется сводная таблица (таблица 1), предназначенная для систематизации и последующего сравнения эффективности протестированных КИГ. Для повышения достоверности результатов рекомендуется выполнять не менее трёх последовательных экспериментов, включая испытания с контрольными образцами. В качестве контрольных могут использоваться дистиллированная вода (модель минерализованной воды) или коммерческий КИГ, например Luvicap 55W либо Luvicap EG.

*Таблица 1.*  
Экспериментальные данные

Образец	Концентрация, % мас.	$T_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$
Дист. вода	–	$12,6 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,2$	$23,6 \pm 5,1$
Luvicap55W	0,25	$5,2 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,1$	$18,9 \pm 4,6$
Ингибитор №1	0,25	Для заполнения	Для заполнения	Для заполнения

## Практическая часть

Выполнение лабораторной работы осуществляется в группах, сформированных руководителем, после освоения теоретического материала и прохождения вводного инструктажа.

Руководитель выдает задание каждой сформированной группе, с которой будет выполнен эксперимент, что будет являться основным этапом учебной практики. Защита лабораторного исследования предоставляется в виде отчёта и презентации.

### Пример задания:

Определение температуры переохлаждения и относительной конверсии растворов коммерческих КИГ Luvicap55W и LuvicapEG концентрацией 0,25 и 0,5 мас.% при моделировании гидратообразования согласно п. 4. После проведения экспериментов построить график

изменения давления и температуры, определить температуры перехлаждения и рассчитать относительную конверсию. Заполнить таблицу 2.

Таблица 2.

Экспериментальные данные

Образец	Концентрация, мас. %	$T_1$ , °C	$P_1$ , бар	$T_0$ , °C	$\Delta T$ , °C	$P_h$ , бар	$P_r$ , бар	$\alpha$ , %
Дист. вода								
Luvicap55W	0,25							
LuvicapEG	0,25							
Luvicap55W	0,5							
LuvicapEG	0,5							

Составить отчёт в формате Microsoft Word. Защитить презентацию в формате Microsoft Power Point.

## Контрольные вопросы

1. Дайте определение газовых гидратов.
2. Гидраты какого типа (структуры) чаще всего образуются при добыче нефти и газа?
3. Дайте определение кинетического ингибитора гидратообразования (КИГ) и его принцип действия.
4. Чем КИГ отличаются от термодинамических ингибиторов гидратообразования (ТИГ)?
5. Что такое индукционный период гидратообразования и как он определяется в эксперименте?
6. Определите понятие «переохлаждение» ( $\Delta T$ ) и приведите формулу её расчёта.
7. Как определяется относительная конверсия газа в гидрат ( $\alpha$ )?
8. Какие основные преимущества применения КИГ по сравнению с традиционными ингибиторами, такими как метанол или гликоли?
9. Опишите конструкцию и принцип работы установки RC5 (Rocking Cells).
10. Для чего используется функция качания ячеек в установке RC5?
11. Какие требования предъявляются к подготовке растворов КИГ перед испытанием?
12. Почему при работе с ПАВ в качающихся ячейках рекомендуется уменьшать объём раствора до 10 мл?
13. Какие газы-гидратообразователи запрещено использовать в установке RC5 и почему?
14. Какая модельная газовая смесь используется для исследований КИГ и почему выбран именно этот состав?
15. Опишите процедуру трёхкратной продувки ячеек и её назначение.

16. В чём заключается принцип политермического режима проведения испытаний КИГ?
17. Как определяется момент начала гидратообразования по графикам «давление–время»?
18. Зачем в цикле эксперимента предусмотрен этап нагрева до  $+33^{\circ}\text{C}$  и выдержка в течение 3 часов?
19. Почему важно проводить не менее трёх повторных циклов эксперимента при оценке эффективности КИГ?
20. Какие параметры и результаты заносятся в сводную таблицу по итогам испытаний и для чего они используются?

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kelland M. History of the development of low dosage hydrate inhibitors // Energy & Fuels. – 2006. – Vol. 20. – № 3. – P. 825–847.
2. Бык С.И. Газовые гидраты / С.И. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.И. Фомина / – М.: Химия, 1980. – P. 296.
3. Gnezdilov D.O. Effective prevention of structure II gas hydrate formation using the newly synthesized kinetic inhibitors / D.O. Gnezdilov, M.A. Varfolomeev, A. Farhadian, R.S. Pavelyev, M.E. Semenov, Y.F. Chirkova, S. Nazarychev, E. Balachina, A.S. Semenov, A.S. Stoporev // Chem Eng Sci. Elsevier Ltd. – 2024. – Vol. 292.
4. Lone A. Exploring kinetic hydrate inhibitor test methods and conditions using a multicell steel rocker rig / A. Lone, M. Kelland // Energy & Fuels. – 2013. – Vol. 27. – № 5. – P. 2536–2547.
5. Wu R. Methane-propane mixed gas hydrate film growth on the surface of water and Luvicap EG solutions / R. Wu, K.A. Kozielski, P.G. Hartley, E.F. May, J. Boxall, N. Maeda // Energy & Fuels. – 2013. – Vol. 27. – № 5. – P. 2548–2554.
6. BASF company. Hydrate Inhibitors. – URL: <https://energy-resources.bASF.com/global/en/oilfield-chemicals/applications/production/flow-assurance/hydrate-inhibitors> (дата обращения: 06.08.2025).
7. Ke W. Kinetic hydrate inhibitor studies for gas hydrate systems: a review of experimental equipment and test methods / W. Ke, M. Kelland / Energy & Fuels. – 2016. – Vol. 30. – № 12. – P. 10015–10028.
8. Сайт КФУ. Инструкции по охране труда. – URL: [https://kpfu.ru/about\\_university/struct/nauchno-obrazovatelnyj-centr-farmaceutiki/dokumenty/instrukcii-po-ohrane-truda](https://kpfu.ru/about_university/struct/nauchno-obrazovatelnyj-centr-farmaceutiki/dokumenty/instrukcii-po-ohrane-truda) (дата обращения: 06.08.2025).
9. Semenov A.P. Gas hydrate nucleation and growth in the presence of water-soluble polymer, nonionic surfactants, and their mixtures / A.P. Semenov, R.I. Mendgaziev, A.S. Stoporev, A.A. Kuchierskaya, A.A. Novikov, V.A. Vinokurov // J Nat Gas Sci Eng. Elsevier B.V. – 2020. – Vol. 82. – P. 103491.

*Учебное издание*

**Семенов Матвей Егорович,**

**Стопорев Андрей Сергеевич,**

**Варфоломеев Михаил Алексеевич**

**ЛАБОРАТОРНАЯ МЕТОДИКА ТЕСТИРОВАНИЯ  
КИНЕТИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ  
ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ**

**Учебно-методическое пособие**

Казанский федеральный университет