

Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar

Kőolaj-és Földgáz Intézet

Olajmérnöki Intézeti Tanszék



Szénhidrogén termelő kutak hidrátosodásának vizsgálata

TDK dolgozat

Készítette: Oláh Zsombor

Műszaki Földtudományi Alapszakos hallgató

Tanszéki konzulens: Dr. Kis László, egyetemi adjunktus

Miskolci Egyetem

Olajmérnöki Intézeti Tanszék

Ipari konzulens: Tóth Péter

Okl. Olajmérnök

Miskolc, 2022. október

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés.....	3
2	A szénhidrogének.....	4
2.1	A földgáz	4
3	A gázhidrátok.....	5
3.1	A metánhidrátok természetes előfordulási helyei	5
3.2	A gázhidrátok kialakulása	6
3.3	A gázszállítás során képződő gázhidrátok	7
3.4	A gázhidrátok tulajdonságai.....	8
3.4.1	SI típusú gázhidrátok	10
3.4.2	SII típusú gázhidrátok	11
3.4.3	SH típusú gázhidrátok	12
3.5	A hidrátmentesítés.....	14
3.5.1	Inhibitorok.....	14
3.5.2	Termodinamikai inhibitorok.....	15
4	Hidrátképződés leírásának módszertana	18
4.1	Hidrátpont számítása	18
4.2	Inhibitor mennyiségének számítása	19
4.2.1	Nielsen-Bucklin-egyenlet	19
4.2.2	Hammerschmidt-egyenlet.....	20
5	Segédgázvezeték fűvókájának hidrátosodási vizsgálata	22
5.1	Segédgázfűvókák hidrátosodási tulajdonságai	23
5.2	Segédgázfűvókák hidrátpont számítása	24
5.3	Metán hidrátgörbéje.....	35
5.4	A metán és a segédgáz fázisdiagramjai.....	38
5.5	Szükséges inhibitor mennyiségének számítása.....	40
5.6	javaslat	43
6	Összefoglalás	44
7	Irodalomjegyzék.....	45

1 Bevezetés

Hidrátok a világon legnagyobb számban tengerek mélyén, valamint permafroszt területeken fordulnak elő. Ezek a hidrátok azonban nem emberi beavatkozás hatására alakultak ki, hanem természetes állapotukban találhatók meg. Léteznek azonban olyan hidrátok, amelyek valamilyen mesterséges folyamat révén jönnek létre, ilyenek például a szénhidrogéniparban előforduló gázhidrátok. Jelen dolgozatomban a szénhidrogén termelő kutakon található segédgázvezetékek hidrátosodási tulajdonságait kívánom vizsgálni. A vizsgálat részeként bemutatom, hogy mik azok a hidrátok, milyen körülmények között fordulnak elő, milyen típusait ismerjük, miként épülnek fel, hogyan alakulnak ki, valamint, hogy hogyan lehet meggátolni a képződésüket, illetve képződésük esetén mit tehetünk ellenük. Kifejtem, hogy milyen inhibitorokat lehet használni, ezeket összehasonlítom több szempont alapján. A témakör relevanciáját az adja, hogy adott nyomás és hőmérséklet mellett a termelőkutak segédgázvezetékén található fúvóka utáni csőszakasz képes a hidrátosodásra, így emiatt inhibitort kell a rendszerhez adagolni. Négy, jelenleg segédgázzal termelő olajkút segédgázának adataival számolok, ahol arra keresem a választ, hogy adott stacionárius körülmények között hidrátosodik-e a segédgázvezeték. Azokban az esetekben, ahol a számítások alkalmával találtam hidrátosodási hajlamot, ott kalkulálok szükséges inhibitor mennyiséget is. Felvettem továbbá a segédgázként alkalmazott gázkeverék hidrátgörbéjét, ezen pedig ábrázolom a kutakat, valamint ezt a hidrátgörbét összehasonlítom a tiszta metán hidrátgörbéjével is.

Munkám során az összes bemeneti adatot, információt a kutak kútkörzetbe felszerelt nyomásmérőjének, valamint hőmérőjének segítségével szereztem. A segédgázként alkalmazott gázkeverék összetételét egy vizsgálati jegyzőkönyvből nyertem ki. A számolások során végig stacioner állapottal számoltam, ugyanis így egyszerűbben tudtam modellezni a vezetéki áramlást, mintha időben változó értékekkel számoltam volna. A vizsgálat során felhasználtam a hidrátpont számításához a K-együtthatók módszerét, amelyet széleskörűen ismertetek is. Az inhibitor számításánál Hammerschmidt-egyenletet, valamint a Nielsen-Bucklin egyenletet használtam fel, ezeket is bővebben kifejtem. A pontosabb, és automatizáltabb számolás érdekében igénybe vettem az Aspen HYSYS V11-es programját, amely egy áramlástan modellező szoftver, ennek a szoftvernek a módszereit is ismertetem bővebben, valamint ellenőrzésként használtam a PVTP szoftvert, amely egy szénhidrogénipari analitikai eszköz. Ott, ahol hidrátképződést prognosztizáltam, javaslatot teszek arra vonatkozóan, hogy mennyi és milyen inhibitort érdemes a gázkeverékhez adagolni.

2 A szénhidrogének

A szénhidrogének azok a szerves vegyületek, amelyek csak szén (C) és hidrogén (H) atomokat tartalmaznak. Csoportosításuk aszerint történik, hogy telítettek vagy telítetlenek, az alapján, hogy a szénatomok között egyszeres vagy többszörös kötések találhatók. A dolgozat során főként a nyílt láncú, telített, azaz egyszeres kötést tartalmazó szénhidrogénekkel (továbbiakban alkánok) foglalkozom, ugyanis a földgázban és a kőolajban is nagy százalékban ezek találhatók meg. Általános összegképletük: C_nH_{2n+2} . Ilyen alkánok többek között a metán (CH_4), etán (C_2H_6), propán (C_3H_8), de a kőolajban jelen vannak nagyobb szénatomszámú alkánok is.

2.1 A földgáz

Több szénhidrogén keveréke, főként metán, de általában tartalmaz még etánt, propánt és lényegesen kisebb mennyiségben nagyobb szénatomszámú szénhidrogéneket és bizonyos nem éghető gázokat, például nitrogént és széndioxidot. [1]

A földgázban és kőolajban lévő könnyű szénhidrogének üzemanyagként és alapanyagként is értékesek petrokémiai üzemek számára. Tüzelőanyagként fűtésre és főzésre használják, valamint villamosenergia-termelésre, és gépjárművek üzemanyagaként is hasznosítják. A vegyi üzemekben számos fogyasztási terméké alakítják át, az ipari vegyi anyagoktól, mint például a metanol, a műanyagokig, mint például a polietilén. [2]

A fent említett alkánokon, valamint inert gázokon (nitrogén, szén-dioxid) kívül a földgáz tartalmazhat kén-hidrogént és vizet is. A kén-hidrogén nagyobb koncentrációban mérgező, illetve halálos gáz, így kifejezetten figyelni kell a jelenlétére, és megakadályozni a terjedését.

A jelentős mennyiségű kénvegyületet és különösen kén-hidrogént tartalmazó földgázt "savanyúnak" nevezik. Ezzel szemben azt a földgázt, amely csak kis mennyiségű kénvegyületet tartalmaz "édesnek" nevezik. Sajnos nincs olyan szigorú szabály a kéntartalom meghatározására, amely megkülönböztetné a savanyú gázt az édes gáztól. [2].

A víz jóval nagyobb arányban fordul elő a szénhidrogének mellett, mint a kén-hidrogén, jelenléte miatt alakulhat ki gázhidrát, így ennek hatását fogom vizsgálni a szénhidrogén ipar területén a továbbiakban.

3 A gázhidrátok

A metánhidrátok a földgáz természetben előforduló formái; metán és édesvíz kombinációjából állnak. A metánhidrátok vizuálisan jégre, hóra vagy jégkására hasonlítanak, attól függően, hogy hogyan fekszenek a földben. Bár általában "jégként" emlegetik őket, jóval 0 °C feletti hőmérsékleten találhatók. Kémiai szempontból metán és édesvíz molekuláris kombinációjából állnak. Egyes források a kőolaj és a földgáz mellé sorolják, mint fosszilis energiaforrást, ugyanis óriási mennyiségű metán szabadítható fel belőlük. A kitermelésének előnyeivel és hátrányaival egy későbbi alfejezet foglalkozik. [3]

A metánhidrát a gázhidrátok vagy gázklatrátok családjába tartozik. A klatrátok a szupramolekuláris szerkezetek családjába tartoznak, térhálós gazdaszerkezetek, amelyekben kisebb molekulák csapdázódnak. A gázhidrátok esetében széles nyomástartományban és alacsony hőmérsékleten a vízmolekulák hidrogénhíd kötésekkel képezett térhálójának üregeiben kisebb-nagyobb vendég molekulák tokozódnak be (nemesgázok, széndioxid, szénhidrogének, SO₂, stb), és ebből a szilárd fázisból magasabb hőmérsékleten és kisebb nyomáson gázállapotban újra felszabadulnak. A metánhidrát tapasztalati képlete molekulaegységekkel kifejezve: (CH₄)_{5,75}H₂O vagy másképp írva 4CH₄·23H₂O. [4]

3.1 A metánhidrátok természetes előfordulási helyei

A metánhidrát többféle módon is keletkezhet metánból. Biológiai úton, a tengerfenéken lerakódott szerves hulladékból, vagy a mélyebb rétegekben található szerves üledékből baktériumok anyagcsere-termékeként keletkezik, geológiai úton pedig a nagyobb mélységekben levő szerves anyagok hőmérsékleti krakkolása során létrejött közethasadékokon, ill. geológiai törésvonalak mentén juthat fel a tengerfenékre. A permafroszt tartományokban szintén biológiailag jön létre. A sekélyebb kontinentális talapzatokban található metánhidrát részben akkor keletkezett, amikor a jégkorszakokban alacsony tengerszint miatt még szárazföldi úton jött létre, aztán a jég levonulása és a tengerszint növekedése során újra a vízfelszín alá került. A metánhidrát elsősorban a hideg (sarki) tengerek fenekén, ill. a permafroszt tartományaiban a talajszint alatt található. A tengeri előfordulások között a legfontosabbak a kontinentális talapzatok területei. A permafroszt területek elsősorban Szibériában, Alaszkában és Kanada Jegestenger közeli részein találhatók. [5]

A gázhidrátok világméretű mennyisége jelenlegi becslések szerint 10¹⁵ és 10¹⁸ m³ között mozog. Fontos tény, hogy ezek a becslések nem kifejezetten a hidrátokra összpontosító, szisztematikus kísérlet eredményei, hanem nagyrészt olyan adatokon alapulnak, amelyeket a hagyományos szénhidrogén-források kutatása során nyertek. [6]

A metánhidrátban a metán „tömörített” formában található, egy térfogat egység hidrátból a bomlás során 163 térfogat egység metán szabadul fel. Ezt úgy is felfoghatjuk, mintha a metán a hidrátban 163 bar nyomáson lenne jelen. [5]

3.2 A gázhidrátok kialakulása

A szénhidrogén iparban a termelés, illetve szállítás során adott nyomáson és hőmérsékleten gázhidrátok alakulhatnak ki a vezetékekben, amelyek képesek részben vagy akár teljes mértékben megakadályozni a fluidum áramlását a csővezetékben. A hidrátképződés még a mai technológiai fejlődés mellett is egy komoly probléma, amely képes nagy károkat okozni. Az alábbi fejezetben bemutatásra kerülnek a gázhidrátok, ezek összetétele, kialakulása, struktúrája, illetve főbb tulajdonságai. Ezen kívül bemutatásra kerülnek a hidrátok képződésének meggátolására, valamint képződés esetén ezek eltávolítására alkalmazandó módszerek.

A gázhidrátok stabilis állapotukban mindig két- vagy többkomponensű klatrát vegyületek, amelyekben a víz molekulái relatíve nagy üregeket tartalmazó ún. "gazda" (host) rácsszerkezetet képeznek és ezeket az üregeket foglalják el a többi komponens - egyedi gázok, vagy gázkeverékek - "vendég" (guest) molekulái. Az üregeket kitöltő gázkomponensek nem kötődnek közvetlenül a vázszerkezet vízmolekuláihoz, helyüket azonban geometriai okok miatt nem tudják elhagyni a hidrogénhíd kötésekkel összekapcsolódott vízmolekula vázszerkezet összeomlása nélkül. Többnyire magas nyomáson és alacsony hőmérsékleten jönnek létre. Előfordulhatnak gázkutakban, olajkutakban, valamint gázkondenzátum kutakban is.

A klatrát képződésének elsőrendű kritériumai:

- biztosított legyen a vízmolekulák rácsképzésre való törekvése,
- a vendég molekulák mérete és alakja alkalmas legyen a vízmolekularács üregeibe való belépésre,
- a vendég species és a vízmolekula között ne lépjen fel kémiai reakció (pl. hidrolízis - HCl),
- a hidrátképző – vendég molekula - nem tartalmazhat olyan hidrogénatomot, amely újabb hidrogénhíd kötést hoz létre (pl. NH_3 , CH_3OH).

A gyakorlatban leginkább előforduló gázhidrátok hidrofób gázok, folyadékok beépülésével jönnek létre a gázmolekula méretétől függően 46, vagy 136 vízmolekulából álló gazdarács szerkezet kialakulásával. [7]

3.3 A gázszállítás során képződő gázhidrátok

Gázhidrátok képződhetnek bizonyos nyomáson és hőmérsékleten minden olyan földgázból, amely tartalmaz elegendő mennyiségű vizet.

Elsődleges kiváltó okok:

- vízmennyiség – kis hőmérséklet – nagy nyomás
- a gáz relatív nedvességtartalmának 100%-nak kell lennie, vagy másképpen fogalmazva a gáz vízgőzharmatpontján, vagy az alatti hőmérsékleten kell, hogy legyen, szabadvíz jelenléte mellett.
- az adott gázösszetétel és gáznyomás esetén a gáz hőmérsékletének kisebbnek kell lennie a hidrátképződés határhőmérsékleténél. Ez a hőmérséklet a hidrátpont, ami a gázösszetétel és a nyomás függvénye.

Másodlagos kiváltó okok, ill. katalizátortényezők:

- nagy áramlási sebesség,
- nyomáspulzálás
- bármiféle külső-belső hatásra létrejövő keveredés, turbulencia,
- kristályképződést elősegítő-kiváltó szilárd „mag”-ok jelenléte. [8]

A fenti okokat elemezve megfigyelhetjük, hogy a hidrátosodás megakadályozásának alapvető feltétele, hogy a kiváltó okokat minimalizáljuk, így többek között ez megtehető adott nyomás mellett a hőmérséklet növelésével, vagy az áramlási sebesség csökkentésével, az átmérő növelésével, de legegyszerűbben a földgáz szárításával, vagy különböző inhibitorok gázhoz való adagolásával.

Az inhibitorok témakörét egy másik fejezet tárgyalja.



1. ábra: Gázhidrát megjelenése a vezetékben [9]

Az 1. ábra egy gázhidrát által eltömített vezeték mutat. Ahogyan a fentiekben már említettem, a hidrát egy jég-szerű kristályos anyag. Amennyiben ily módon eltömíti a vezeték egy részét vagy akár teljes keresztmetszetét, áramlási nehézségek lépnek fel, amely az egész rendszer működését befolyásolhatja. Továbbá mivel a hidrát szilárd halmazállapotú, így az addigi egyfázisú áramlás megváltozik többfázisú áramlássá, így a vezetéki áramlás is kevésbé kiszámíthatóvá válik.

3.4 A gázhidrátok tulajdonságai

A gázhidrát szilárd halmazállapotú, 0 - 30 °C hőmérséklettartományon keletkezik általában. Megjelenését tekintve, ahogy azt az 1. ábra is mutatja, tömör hóra emlékeztet, de jég-és jégkása-szerű képződmény is lehet. Szabad levegőn, a külső hőmérséklet hatására olvadásnak indul. Szabad levegőn a hidrát éghető, azonban az égés után csak egy kevés víz marad hátra, ugyanis az égés közben a víz egy része vízgőz formájában távozik.

1. Táblázat: Hidrátszerkezetek összehasonlítása [2]

SI, SII és SH szerkezetű hidrátok összehasonlítása			
	SI	SII	SH
Vízmozgatók száma	46	136	34
Üregek száma			
Kicsi	6	16	3
Közepes	-	-	2
Nagy	2	8	1
Elméleti képlet			
Minden gazdarács feltöltve	X .5 3/4 H ₂ O	X .5 2/3 H ₂ O	5X .Y 34 H ₂ O
Hidrátképző mólfrakciója	0.1481	0.1500	0.1500
Csak nagy gazdarácsok feltöltve	X .7 2/3 H ₂ O	X .17 H ₂ O	-
Hidrátképző mólfrakciója	0.1154	0.0556	-
Rács átmérője [Ångström]			
Kicsi	7.9	7.8	7.8
Közepes	-	-	8.1
Nagy	8.6	9.5	11.2
Egységnyi cella térfogata [m³]	1.728x10 ⁻²⁷	5.178x10 ⁻²⁷	-
Tipikus hidrátképzők	CH ₄ , C ₂ H ₆ , H ₂ S, CO ₂	N ₂ , C ₃ H ₈ , i-C ₄ H ₁₀	lásd a szövegben

A gázhidrátok kristályos szerkezetűek, ezekből a szerkezetekből megkülönböztethetünk 3 féle struktúrát. A két leggyakoribb típus, amely a szénhidrogén iparban is előfordul az SI és SII struktúra. Ezen felül előfordul még az SIII, vagy másnéven SH szerkezetű gázhidrát is, de ez az olaj-és gázipar területén nem jellemző.

Az 1. táblázat mutatja összefoglalva a 3 különböző struktúra jellemzőit, fontosabb hidrát-képzőit. Az elméleti képletben szereplő 'X' a hidrátképzőt jelöli, az 'Y' pedig az SH struktúrájú hidrátképzőt. Ezt az elméleti képletet úgy kell érteni, hogy például SI struktúrájú hidrátok esetében 46 vízmolekula építi fel a vázat, és ha a vendégmolekula az összes gazdarácsot betölti, akkor az elméleti képlete a következő:

$$X * 5 \frac{3}{4} H_2O \quad (1)$$

ahol X a vendégmolekula, azaz a hidrátképző.

Fontos megjegyezni, hogy a hidrátok nem sztöchiometrikusak, vagyis stabil hidrát képződhet anélkül, hogy a vendégmolekula elfoglalná az összes gazdarácsot. A telítettségi foka a hőmérséklet és a nyomás függvénye. Ezért a hidrát tényleges összetétele nem azonos az elméleti összetétellel, amelyet az 1. táblázatban adtam meg. [10]

3.4.1 SI típusú gázhidrátok

A hidrátszerkezetek közül a legegyszerűbb az SI. struktúra. 2 típusú gazdarács szerkezetből állhat:

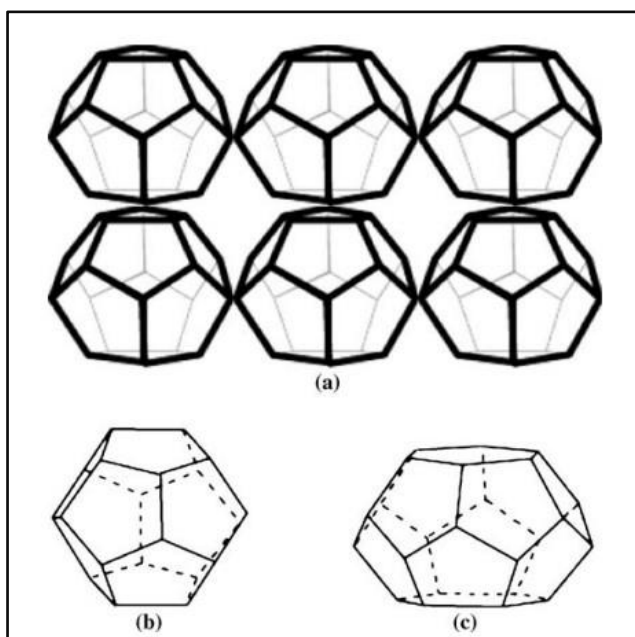
1. Dodekaéder: egy tizenkét oldalú poliéder, amelynek minden oldala egy-egy szabályos ötszög,
2. Tetrakaidekaéder, egy tizennégy oldalú poliéder, tizenkét ötszögletes és két hatszögletes oldallal.

A dodekaéderes rácsok kisebbek, mint a tetrakaidekaéderes rácsok; így a dodekaédereket gyakran kis rácsúaknak nevezik, míg a tetrakaidekaéderes rácsokra nagy gazdarácsként hivatkoznak.

Az SI típusú hidrátok 46 vízmolekulából állnak.

Hidrátképző gázok lehetnek a metán, etán, szén-dioxid, valamint a kén-hidrogén.

A CH_4 , a CO_2 és a H_2S hidrátjaiban a vendég molekulák a kis és a nagy gazdarácsokat is elfoglalhatják, azonban az etánmolekula csak a nagy rácsokat foglalja el. [10]



2. ábra: SI szerkezetű hidrátok kristályrács szerkezete [11]

A 2. ábra az SI szerkezetű hidrátok kristályrács szerkezetét mutatja, ahol (a)-val jelölt az általános szerkezet, (b)-vel a – kis gazdarácsú - pentagonális dodekaéder, míg (c)-vel jelölt a – nagy gazdarácsú – tetrakaidekaéder.

3.4.2 SII típusú gázhidrátok

Az SII struktúrájú hidrátok szerkezete lényegesen bonyolultabb, mint az SI struktúrájú hidrátoké.

Az SII típusú hidrátok is kétféle gazdarácsból épülhetnek fel:

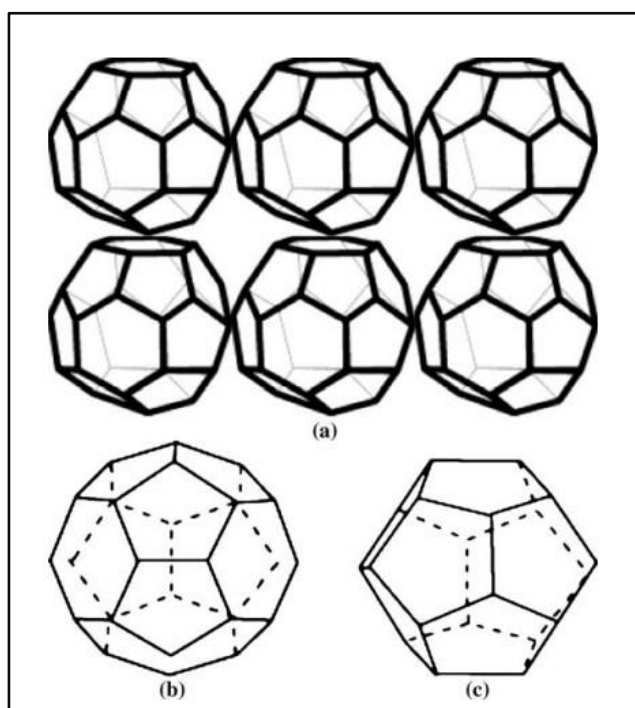
1. Dodekaéder, egy tizenkét oldalú poliéder, amelynek minden oldala egy szabályos ötszög.
2. Hexakaidekaéder, tizenhat oldalú poliéder, amely tizenkét ötszögletű és négy hatszögletű oldalból épül fel.

A dodekaéderes gazdarácsok kisebbek, mint a hexakaidekaéderes rácsok.

Az SII típusú hidrátok 136 vízmolekulából állnak.

Az I. típusú hidrátokhoz hasonlóan a II. típusú hidrátok sem sztöchiometrikusak, így a tényleges hidrátok összetétele eltér az elméleti értékektől, amelyet az 1. táblázatban mutattam be.

A földgázban gyakori II. típusú hidrátképző anyagok közé tartozik a nitrogén, a propán és az izobután. Érdekesség, hogy a nitrogén a nagy és a kis gazdarácsot is elfoglalja, ezzel szemben a propán és az izobután csak a nagy gazdarácsot. [10]



3. ábra: SII szerkezetű hidrátok kristályrács szerkezete [11]

A 3. ábra az SII szerkezetű hidrátok kristályrács szerkezetét mutatja, ahol (a)-val jelölt az általános szerkezet, (b)-vel a – nagyobb gazdarácsú - hexakaidekaéder, míg (c)-vel jelölt a – kisebb gazdarácsú – dodekaéder.

3.4.3 SH típusú gázhidrátok

SH típusú gázhidrátok a szénhidrogéniparban nem fordulnak elő, így a továbbiakban csak az SI és SII szerkezetű hidrátokkal fogok foglalkozni, azonban ebben a fejezetben bemutatom az SH struktúrát is.

Az ilyen típusú hidrát kialakulásához kis molekulára, például metánra, és egy H-típusú hidrátképzőre van szükség.

A H-típusú hidrátok háromféle gazdarácsból épülnek fel:

1. Pentagonális dodekaéder, egy tizenkét oldalú poliéder, ahol minden oldal egy szabályos ötszög
2. Szabálytalan dodekaéder, három négyzet alakú, hat ötszögű oldallal, és három hatszögletű oldallappal.
3. Szabálytalan ikozaéder, egy húszoldalú poliéder, tizenkét ötszögletes és nyolc hatszögletes oldallal.

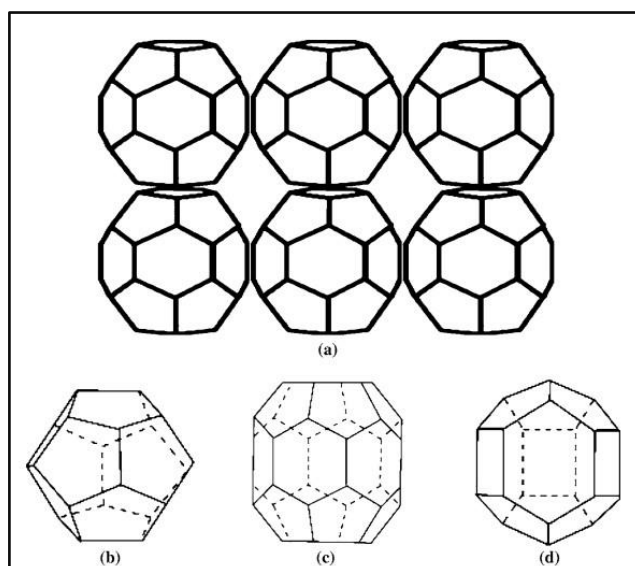
Az SH típusú hidrátok 34 vízmolekulából állnak.

A H típusú hidrátok mindig kettős hidrátok. Kis vendégmolekulák, mint például a metán, a szerkezet kis és közepes gazdarácsát foglalják el, míg egy nagyobb molekula, a nagy gazdarácsot.

A H-típusú hidrátképzők közé a következő szénhidrogének tartoznak: 2-metil-bután, 2,2-dimetilbután, 2,3-dimetilbután, 2,2,3-trimetilbután, 2,2-dimetilpentán, 3,3-dimetilpentán, metilciklopentán, etilciklopentán, metilciklohexán, cikloheptán és ciklooktán. Ezen összetevők általában nem fordulnak elő a földgázban.

Mivel H típusú hidrát kialakulásához két hidrátképzőre van szükség, ezért nehéz megadni az elméleti képletét. Ha azonban feltételezzük, hogy a kis molekula, 'X' csak a két kisebb gazdarácsba lép be, és tudjuk, hogy a nagy molekula, 'Y' csak a nagy rácsot tölti ki, akkor az elméleti képlet a következő: [10]

$$Y * 5 X * 34H_2O \quad (2)$$



4. ábra: SH szerkezetű hidrátok kristályrács szerkezete [11]

A 4. ábra az SH szerkezetű hidrátok kristályrács szerkezetét mutatja, ahol (a)-val jelölt az általános szerkezet, (b)-vel a pentagonális dodekaéder, (c)-vel az ikozaéder, míg (d)-vel jelölt a szabálytalan dodekaéder.

3.5 A hidrátmentesítés

Ahogy korábban már említettem, a hidrátok kialakulását a csővezetékben belül célszerű megakadályozni, hidrátképződés esetén eltávolítani az adott szakaszból a hidrátot, ugyanis a következő problémákat okozhatja:

- eltömíti a teljes keresztmetszetet, vagy annak egy részét, így megakadályozza a gáz áramlását
- az eredeti egyfázisú (gáz) áramlási paraméterek helyett létrejövő kétfázisú (gáz-szilárd) áramlási paraméterek nehezebben kiszámíthatók
- lezárt kútban is létrejöhet, amely teljesen elzárhatja az áramlási keresztmetszetet, így megváltoztatva a kútban lévő áramlást

Mivel a kialakult hidrát dugó megszüntetése komoly erőfeszítéseket igényel, általában nagyon költséges módszerek alkalmazását követeli meg, ezért annak kialakulását a termelési folyamatban el kell kerülni. Amennyiben mégsem járunk sikerrel a hidrátosodás megelőzésével, fontos, hogy felismerjük annak kialakulását, amelynek számos intő jele lehet. Előfordulhat részleges dugulás, amelyet a dugulás helyén jelentkező sívító hang mellett az áramlás csökkenése is jellemez, illetve az ennél súlyosabb a teljes vezeték-dugulás, amit az áramlás teljes megszűnése jelez. A nyomás hirtelen megemelkedése utalhat egy hidrát dugó kialakulására, illetve az indokolatlan nyomáshullámok okozója lehet a kialakult, tömör hidrát dugó megindulása. Intő jel lehet továbbá a folyamatos harmatpontméréskor annak indokolatlan és viszonylag gyors csökkenése. [12]

A kialakult hidrát dugó önmagától nem szűnik meg, így azt valamilyen módszerrel el kell távolítani. Erre a legjobb megoldás az adott vezeték szakasz melegítése, valamint létezik még kémiai úton történő kezelés, amikor valamilyen vegyszert adagolnak a vezetékbe, a hidrát megszüntetésének céljából. Ezen két módszeren kívül elterjedt hidrátmentesítési folyamat a mechanikus tisztítás útján végzett hidrátmentesítési eljárás.

3.5.1 Inhibitorok

Legegyszerűbb módja a csővezeték hidrátmentesítésére, ha már a hidrátok kialakulását is megakadályozzuk, így nem kell költséges módszerekhez folyamodni a vezeték megtisztítása érdekében.

A hidrátképződés megakadályozására úgynevezett inhibitorokat használnak, amelyek többféleképp tudják inhibálni, azaz meggátolni a hidrátok létrejöttét.

Az inhibitorokat a következőképp csoportosíthatjuk:

- Termodinamikai inhibitor – ez az egyik leggyakrabban alkalmazott hidrátgátlási módszer, amelyek a következők lehetnek:
 - a gáz felmelegítése
 - a rendszerben lévő nyomás csökkentése
 - sóoldat befecskendezése
 - alkohol (metanol) vagy glikol befecskendezése (ezekkel a következő alfejezet foglalkozik)
- Alacsony dózisú inhibitor (LDIH) - az LDIH-k előnyöket kínálnak a másik két módszerrel szemben. Ezek az inhibitorok jelentősen csökkentik a vegyszerfogyasztást, környezetbarátok, és alkalmasak a kihívást jelentő termelési körülményekre, például mélyvízi csővezetékekre és tenger alatti vezetékekre. Az LDIH-k lehetnek kinetikus, vagy antiagglomerációs készítmények (AA). Nem csökkentik a hidrátképződés hőmérsékletét.
 - a kinetikus (KHI) inhibitorok növelik a hidrátok képződésének idejét
 - az antiagglomerációs készítmények nem akadályozzák meg a hidrátok kialakulását, de gátolják a kis hidrátkristályok agglomerálódását. [10]

3.5.2 Termodinamikai inhibitorok

Ahogy az az előző fejezetben említettem, amennyiben nem lehetséges, vagy nem gazdaságos a gáz szárítása – ezáltal víz marad benne -, akkor termodinamikai inhibitorokat alkalmaznak, amelyek csökkentik a hidrátképződési hőmérsékletet. A gáz felmelegítésével, vagy a rendszerben lévő nyomás csökkentésével a gáz hőmérsékletének hidrátpont fölé emelését érhetjük el, ezáltal meggátolva a hidrát kialakulását. Azonban előfordulhat, hogy nincsen lehetőség a gáz vagy a vezeték melegítésére, és a nyomás csökkentésére, ilyenkor a legtöbb esetben valamilyen vegyszert adagolnak a földgázhoz. Ez lehet sóoldat is, de a legtöbb esetben alkohol (metanol), vagy valamilyen glikol. Ez az alfejezet a metanollal, illetve a glikolokkal foglalkozik.

Inhibitoroként legtöbb esetben metanolt (MeOH), monoetilén-glikolt (MEG), dietilén-glikolt (DEG), vagy trietilén-glikolt (TEG) alkalmaznak.

Fontos megjegyezni, hogy minél kisebb a termodinamikai inhibitor molekulatömege, annál jobb a hidrátgátló képessége. Például a glikoloknál a MEG jobb teljesítményjellemzőkkel rendelkezik, mint a DEG, és a metanol is felülmúlja az etanolt, így legtöbb esetben metanolt és monoetilén-glikolt alkalmaznak.

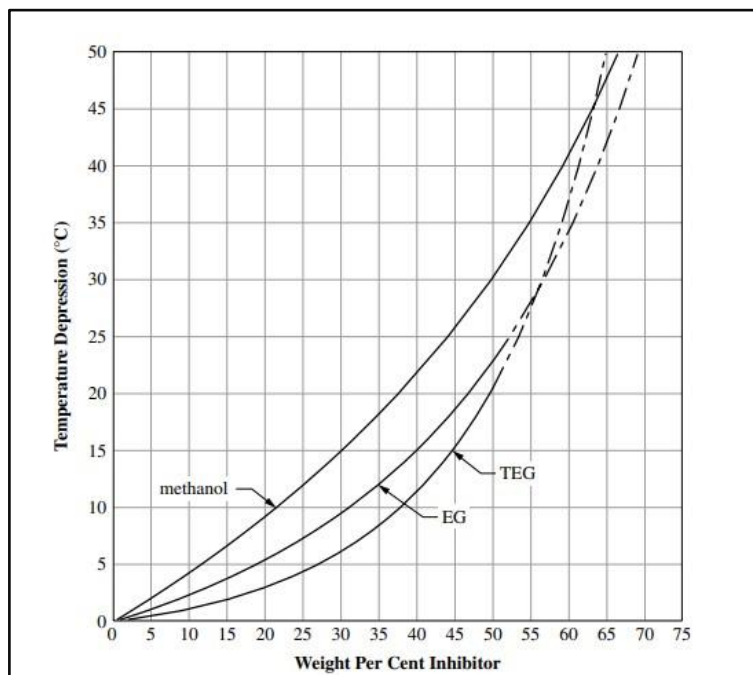
A metanol bármilyen hőmérsékleten hatékonyan használható. Általában nem ajánlott a DEG használata körülbelül -10 °C alatt a viszkozitása és a szétválasztás nehézsége miatt, ha folyékony szénhidrogének jelen vannak, -10°C felett viszont előnyösebb lehet, mert kisebb a párolgási vesztesége, mint a MEG-nek vagy a MeOH-nak. [10,13]

Ahogy már fentebb is említettem, a metanolt és a monoetilén-glikolt használják a legtöbbet inhibitorként, így a következő, 2. táblázatban ezt a két anyagot hasonlítom össze.

2. Táblázat: MeOH és MEG összehasonlítása [10]

	Metanol	Monoetilén-glikol
Előnyök	Viszonylag olcsó	Alacsony veszteség a gőzfázisban
	Nagyon alacsony a fagyáspontja	Magas lobbanáspont (kevésbé gyúlékony, mint az MeOH)
	Alacsonyabb koncentrációt igényel a vizes fázisban	Könnyen regenerálható
	Kisebb viszkozitással rendelkezik, mint a MEG	Kevésbé mérgező, mint az MeOH
	Befecskendezési pont után gőzfázisban van szállítva, ami hasznos lehet a hidrátok szétválasztásában	Általában nem tekinthető szennyező anyagnak a szénhidrogéngőzökben és folyékony termékekben
	Majdnem -100 °C-ig használható	Korróziógátlást biztosít a csővezetékben
Hátrányok	Nagy veszteségek a gőzfázisban	Viszonylag drága (háromszorosa az MeOH-nak)
	MeOH szennyezés a szénhidrogéngőzökben és folyékony termékekben	A nagyobb viszkozitás megnehezíti a szénhidrogén folyadékfázistól való elválasztást
	Mérgezőbb, mint a MEG	Nagyobb koncentrációra van szükség a vizes fázisban
	Gyúlékony (alacsony lobbanáspont)	Befecskendezés után folyékony fázisban szállítják, ami kevésbé hatékony a szétválasztás szempontjából.
	A regenerálása összetettebb	

A folyamatos hidrátgátlást igénylő alkalmazások jellemzően monoetilén-glikolt használnak. Metanolt általában akkor használnak, amikor időszakos gátlásra van szükség, mint például indítások, leállások vagy hideg időjárás idején. [10]



5. ábra: A MeOH, EG, és TEG hatása [10]

Az 5. ábra a metanol, a monoetilén-glikol (EG), valamint a trietilén-glikol (TEG) hatását mutatja azonos gázösszetétel mellett. A diagram 'X' tengelyén az inhibitor tömegszázaléka, míg az 'Y' tengelyen a hőmérséklet csökkenés mértéke látható. A diagram jól szemlélteti, amit már fentebb is kifejtettem, hogy minél kisebb a termodinamikai inhibitor molekulatömege, annál jobb a hidrátgátló képessége, így ebben az esetben a monoetilén-glikolnak jobb az inhibíciós képessége ugyanazon térfogatszázalék mellett, mint a trietilén glikolé.

4 Hidrátképződés leírásának módszertana

A dolgozat során, főként a következő fejezetben, több módszert is felhasználtam, hidrátpont számításra, hidrátgörbe illesztésre, hidrát inhibitor mennyiségének kalkulálására, így ezek a módszerek ebben a fejezetben kerülnek bemutatásra.

4.1 Hidrátpont számítása

Hidrátpont számításra manuálisan a K-együtthatók módszerét alkalmaztam, ezt a következő fejezetben kívánom bemutatni. Mivel készítettem egy szimulációs modellt a segédgázfúvókák hidratosodását vizsgálva, így felhasználtam ehhez egy áramlástan szimulációs programot, az Aspen HYSYS-t. Ez a program képes több állapotegyenlettel is számolni, én viszont ezek közül is a Soave-Redlich-Kwong állapotegyenletet használtam fel, egyszerűsége és pontossága miatt.

A Soave-Redlich-Kwong állapotegyenlet (Továbbiakban SRK) egy empirikus, algebrai egyenlet, amely a gázok hőmérsékletét, nyomását és térfogatát kapcsolja össze. Fontos megjegyezni, hogy az SRK egyenletet a klasszikus van-der-Waals állapotegyenletből származtatják, amely a következő:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (3)$$

Az SRK a van-der Waals állapotegyenlethez képest így változik:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)}, \quad (4)$$

ahol

- 'P' a gáz nyomása
- 'R' az univerzális gázállandó
- 'T' a hőmérséklet
- 'V_m' a moláris térfogat
- 'a' egy konstans, amely korrigálja a molekulák vonzó potenciálját, és
- 'b' egy konstans, amely korrigálja a térfogatot.

A konstansok attól függenek, hogy melyik gázt elemezzük. A konstansok kiszámíthatók a gáz kritikus pontjára vonatkozó adatokból:

$$a = \frac{1}{9\sqrt{2}-1} \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c} = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c}, \quad (5)$$

$$b = \frac{\sqrt[3]{2-1}}{3} \frac{RT_c}{P_c} = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}, \quad (6)$$

ahol

- T_c a kritikus pont hőmérséklete, és
- P_c a kritikus pont nyomása. [14]

Ahogy fentebb is említettem, a Soave-Redlich-Kwong állapotegyenletet a szimulációs modell létrehozásához használtam, az Aspen HYSYS program számolt a fenti egyenletek alapján. Ennek eredményeit a következő fejezet tárgyalja.

Függetlenül a hidrátképződés előrejelzésére használt módszertantól, fel kell ismerni, hogy az állapotegyenletek pontossága a legjobb esetben is plusz vagy mínusz 1 °C normál rendszerek esetében, és ennél több fokkal nagyobb az eltérés az olyan rendszerek esetében, ahol a vizes fázis sós vagy hidrátgátlót, például metanolt vagy glikolt tartalmaz. A pontosság szintén csökken a nyomás növekedésével, ha a gázösszetétel jelentős mennyiségű kénhidrogént vagy szén-dioxidot tartalmaz.

A 3.5.2. alfejezetben bemutatásra került hidrátgörbék, valamint a későbbiekben ismertetett hidrátgörbék értékei között lehetnek eltérések, ez a különböző módszertan használatából adódhat.

4.2 Inhibitor mennyiségének számítása

Ahogy azt már a 3.5. alfejezetben tárgyaltam, amennyiben hidrát alakul ki a csővezetékben, úgy azt valamilyen módszerrel el kell távolítani, de legegyszerűbb a kialakulásának megakadályozása. Ezt úgynevezett termodinamikai inhibitorokkal tehetjük meg, amelyek leggyakrabban metanol, vagy glikol. Ez az alfejezet ezen inhibitorok mennyiségének számításával foglalkozik.

Két különböző módszert ismerünk az inhibitor mennyiségének meghatározására, ezek a Nielsen-Bucklin-és a Hammerschmidt-egyenletek. A HYSYS a Hammerschmidt-egyenletet használja fel inhibitor számolásra, így azt majd jobban kifejtem.

4.2.1 Nielsen-Bucklin-egyenlet

A Nielsen-Bucklin-egyenletet metanol használatára fejlesztették ki, az egyenlet azonban valójában független az inhibitor kiválasztásától. Az egyenlet csak a víz tulajdonságait és az inhibitor koncentrációját veszi figyelembe. Ezért elméletileg bármilyen inhibitorra alkalmazható.

$$\Delta T = -72 \ln(1 - X_m), \quad (7)$$

ahol

- ' ΔT ' a hőmérséklet csökkenés, °C-ban kifejezve, és
- X_m a metanol móltörtje.

Ez az egyenlet 0,8 móltörtig (kb. 88 tf%) pontos. Ez az egyenlet átrendezhető a metanol-koncentrációra a hőmérséklet-csökkenés ismeretében:

$$X_m = 1 - \exp\left(\frac{-\Delta T}{72}\right), \quad (8)$$

majd ebből a móltörtből a tömegszázalék kiszámításához a következő egyenletet használjuk:

$$X_m = \frac{x_M M_M}{18,015 + x_M (M_M - 18,015)}, \quad (9)$$

ahol:

- ' x_M ' a metanol tömegfrakciója, és
- ' M_M ' a metanol moláris tömege.

Bár ez az egyenlet szélesebb körben alkalmazható, mint a Hammerschmidt-egyenlet, mégsem nyert széles körű elfogadottságot. A legtöbb mérnöki munkában továbbra is az egyszerűbb Hammerschmidt-egyenletet használják.

4.2.2 Hammerschmidt-egyenlet

Az inhibitorok hidrátképződési hőmérsékletre gyakorolt hatásának közelítésére egy viszonylag egyszerű és széles körben használt módszere a Hammerschmidt-egyenlet. Ahogy a fentiekben is említettem, az általam modellezésre használt program, az Aspen HYSYS is ezzel a módszerrel dolgozik:

$$\Delta T = \frac{K_H W}{M(100 - W)}, \quad (10)$$

ahol

- ' ΔT ' a hőmérséklet csökkenés, °C-ban kifejezve
- ' M ' az anyag moláris tömege g/molban kifejezve,
- ' W ' az inhibitor koncentrációja tömegszázalékban kifejezve, a vizes fázisban, és
- ' K_H ' egy konstans, amelynek értéke inhibitoronként változik.

A koncentráció ebben az egyenletben az inhibitor és a víz összegén értendő (azaz nem tartalmazza az áramlásban lévő egyéb komponenseket). Az (10.) egyenlet átrendezhető az

inhibitor koncentrációjának kiszámításához, amely a kívánt hőmérsékletcsökkenés eléréséhez szükséges:

$$W = \frac{100M\Delta T}{K_H + M\Delta T} \quad (11)$$

A Hammerschmidt-egyenlet használatához először meg kell becsülni a hidratósodási körülményeket, inhibitor jelenléte nélkül. A Hammerschmidt-egyenlet csak az inhibitor jelenléte nélküli hőmérséklettől való eltérést jelzi előre, nem pedig a hidrátképződési körülményeket.

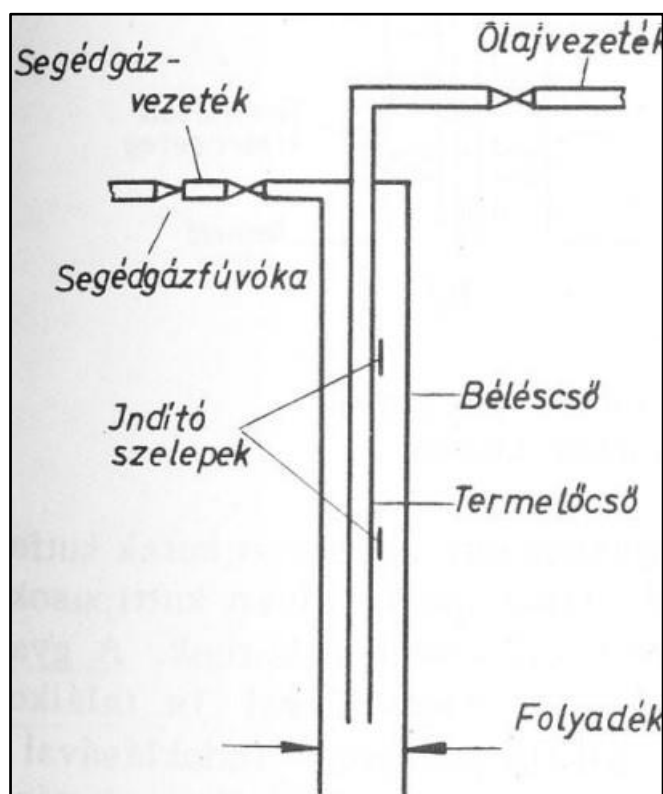
A Hammerschmidt-egyenlet körülbelül 30 tömegszázalékos koncentrációra korlátozódik, metanol és monoetilén-glikol esetében, és csak körülbelül 20 tömegszázalékra a többi glikol esetében.

5 Segédgázvezeték fúvókájának hidrátosodási vizsgálata

A korábbi fejezetekben bemutatásra került a gázhidrátok felépítése, kialakulása, különböző fajtái, valamint a hidrátképződés folyamata, inhibitálási lehetőségei, illetve a különböző módszerek, amelyekkel meghatározhatók matematikailag a hidrátosodáshoz kapcsolódó modellek. Ebben a fejezetben egy ipari problémát mutatok be, továbbá keresem rá a megoldást, és igyekszem javaslatot tenni a problémára.

A segédgáz termelés olyan mechanikus termelési mód, amelynél a termelőkútba a folyadék felszínre emelése érdekében a felszínről, külső forrásból származó, meghatározott nyomású gázt (az úgynevezett segédgázt) vezetünk. A segédgáz termelés során a lenyomott segédgáz nyomásenergiáját használjuk fel a folyadék felszínre emelésére. A termelőkútba bevezetett segédgáz hatása abban mutatkozik, hogy a folyadékkal (kőolajjal) keveredve azt áthabosítja, ezáltal sűrűségét lecsökkenti. A beadagolt segédgáz általában mesterségesen sűrített gáz, de használható nagy nyomáson termelt földgáz (vagy akár szén-dioxid) is. A segédgázként használt gáz a kompresszor-telepről vagy nagynyomású gázkutakból érkezik. A leggyakoribb az ún. elosztóközpontos segédgázrendszer.

A segédgázfúvóka olyan fojtónyílás, amelynek áramlási ellenállásával az átáramló segédgáz hozama szabályozható. [15]



6. ábra: A segédgázfúvóka elhelyezkedése [18]

Ahogy már korábban is említettem, hidrátok képződhetnek adott nyomás és hőmérsékleti viszonyok mellett. A szénhidrogéntermelő kutak esetében több helyen is előfordulhatnak hidrátok, ez nagyjában függ a kútkiképzés módjától is. Ebben az esetben négy, segédgázzal termelő kút hidrátosodási tulajdonságait vizsgálom. A négy kútból három tapasztaltam hidrátosodási hajlamot, ezek okára keresem a választ.

Segédgázzal termelő kút esetében, a segédgázvezetéken található segédgáz-fúvóka után hajlamos lehet megjelenni hidrát, ugyanis a fúvókán nyomáscsökkenés tapasztalható, amely ezzel együtt hőmérséklet csökkenéssel is jár. Munkám során az összes bemeneti adatot, információt a lentebb nevezett kutak kútkörzetbe felszerelt nyomásmérőjének, valamint hőmérőjének segítségével szereztem. A segédgázként alkalmazott gázkeverék összetételét egy vizsgálati jegyzőkönyvből nyertem ki. A számolások során végig stationer állapottal számoltam, ugyanis így egyszerűbben tudtam modellezni a vezetéki áramlást, mintha időben változó értékekkel számoltam volna. A számolásokhoz a fentebb említett K-együtthatók módszerét használtam, amelyet a későbbi alfejezetekben bemutatok, valamint a Hammerschmidt-egyenletet és a Soave-Redlich-Kwong állapotegyenletet. A modellezéshez az Aspen HYSIS szoftvert használtam, valamint a hidrátgörbe illesztésének ellenőrzéséhez a PVTP szoftvert is felhasználtam.

5.1 Segédgázfúvókák hidrátosodási tulajdonságai

Az alábbi feladatban összesen négy szénhidrogéntermelő kúton található segédgázvezeték fúvókáját vizsgálom. Mind a négy termelő kútra ugyanaz az összetételű, és ugyanúgy előkészített segédgáz jut el, így a segédgázösszetétel minden vizsgált kút esetében azonos.

3. Táblázat: Segédgáz összetétele (Szerz. saját szerk.)

Komponens	mol %	g/m ³
Metán	79,796	543,01
Etán	9,838	125,48
Propán	4,239	79,29
i-Bután	0,389	9,59
n-Bután	0,683	16,84
i-Pentán	0,078	2,39
n-Pentán	0,071	2,17
Hexánok	0,027	0,99
Heptánok	0,005	0,21
Oktánok	0	0
Szén-dioxid	1,201	22,42
Nitrogén (+inertek)	3,673	43,67

A 3. táblázatban látható a segédgáz összetétele, amely tartalmaz alkánokat egészen C_7H_{16} -ig, valamint szén-dioxidot, nitrogént, és ezeken kívül plusz inertekeket is. Ezt az összetételt egy vizsgálati jegyzőkönyvből nyertem.

4. Táblázat: 1-2-3-4 számú kutak segédgázfúvókájának alapadatai (Szerz. saját szerk.)

Az 1-2-3-4 számú kutak segédgáz fúvókájának alapadatai				
	Kút 1	Kút 2	Kút 3	Kút 4
Gáz mennyisége [Nm^3/h]	300	250	210	350
Fúvóka előtti nyomás [bar]	19,3	16,4	15,2	22,1
Fúvóka utáni nyomás [bar]	15,1	14,8	14,1	12,5
Fúvóka előtti hőmérséklet [$^{\circ}C$]	8,1	7,8	8,7	9,8
Fúvóka utáni hőmérséklet [$^{\circ}C$]	5,42	6,78	8	3,67

A 4. táblázat a különböző hőmérséklet-és nyomásértékeket mutatja be, valamint a gáz besajtott mennyiségét. Ez a mennyiség nem befolyásolja a hidratosodás mértékét. A kutakat az egyszerűsítés miatt Kút 1, Kút 2, Kút 3, valamint Kút 4 névvel illettem, a dolgozat további részében így hivatkozom rájuk. A táblázatban látható nyomás-és hőmérsékletértékeket a csővezetéken elhelyezett nyomásmérők, valamint hőmérsékletmérő segítségével nyertem, kivéve a fúvóka utáni hőmérsékletet, amelyet az általam használt szoftver, az Aspen HYSYS kalkulált a betáplált adatokból.

A táblázat adataiból jól látható, hogy melyik fúvókán milyen mértékű nyomáscsökkenés történt, valamint ezzel együtt mennyit hűlt a gáz hőmérséklete:

- Fúvóka 1: $\Delta P = 4,2$ bar; $\Delta T = 2,68$ $^{\circ}C$
- Fúvóka 2: $\Delta P = 1,6$ bar; $\Delta T = 1,02$ $^{\circ}C$
- Fúvóka 3: $\Delta P = 1,1$ bar; $\Delta T = 0,7$ $^{\circ}C$
- Fúvóka 4: $\Delta P = 9,6$ bar; $\Delta T = 6,13$ $^{\circ}C$

Ezekből az adatokból látszik, hogy az 1-es és 4-es fúvókán történt a legnagyobb mértékű nyomás-és hőmérsékletcsökkenés, illetve ez a két csőszakasz rendelkezik a legalacsonyabb hőmérséklettel.

5.2 Segédgázfúvókák hidrátpont számítása

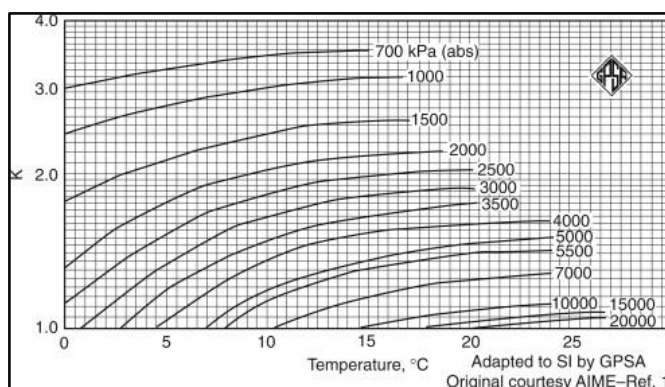
Ahogy a 3.3. fejezetben is említettem, a hidrátpont a hidrátképződés határhőmérséklete. Az irodalom szerint több módszerrel is meghatározható a hidrátpont, én ezek közül a K-együtthatók módszerét alkalmaztam.

Ennek a számítási módszernek az a lényege, hogy Katz és munkatársai kidolgoztak egy gőz-szilárdági egyensúlyi konstans (K_{v-s}) értékkészletet, a hidratosodás előrejelzéséhez.

Ezen K_{v-s} konstansok alapján lehet meghatározni, hogy adott nyomáson milyen hőmérséklet lesz a hidrátképződés határhőmérséklete, azaz a hidrátpont. A módszer néhány elméleti hibája ellenére megbízhatónak bizonyult körülbelül 70 bar-ig. Hátránya, hogy a pontosság csökkenni kezd, ahogy az értékek $K_{v-s} = 1,0$ felé konvergálnak. A számítás a lentebb bemutatott K_{v-s} értékek felhasználásával történik. Az " y_i " kifejezés a gázban lévő egyes komponensek móltörtjét jelöli. A K_{v-s} egyenlő a végtelennel, az összes jelenlévő nem hidrátképző anyag esetében. [10]

$$\sum (y_i / K_{v-s}) = 1,0 \quad (12)$$

Ez egy hőmérsékletre vagy nyomásra alapuló számítás. A hidrátképződési hőmérséklet kiszámításához egy kezdeti hőmérsékletet feltételezünk, és a K_{v-s} értékeket a lenti ábráról leolvassuk, a feltételezett hőmérsékleten és a rendszernyomáson. Ha a 12. egyenlet összege nem 1,0, akkor egy új hőmérsékletet kell meghatározni, és a számítást megismételni. Amennyiben a feltételezett hőmérsékletre az egyenlet összege 1,0, akkor megtaláltuk a hidrátképződési hőmérsékletet, az adott rendszernyomáson.



7. ábra: A metán K-együtthatója [12]

A 7. ábra a metán K-együtthatóját szemlélteti, ilyen diagram természetesen megtalálható a többi összetevőre is, ilyen diagramról kell leolvasni a K_{v-s} értékeket.

A gázkeverékben található i-Pentán, n-Pentán, hexánok, valamint heptánok K-együtthatója elhanyagolható, ugyanis nagyon kis részét képezik a fenti alkotók a gázkeveréknek. A nitrogén K-együtthatója végtelen, mivel nem hidrátképző anyag.

Az alábbi táblázat a 3-as számú kútra végzett hidrátpont számítást mutatja be. Azért esett a választásom a 3-as számú kútra, mert a fúvóka utáni hőmérséklete 8 °C, ezt az értéket pedig jóval pontosabban lehet ábrázolni a fenti diagramokon, mint a másik három kút, fúvóka utáni hőmérsékleti értékeit, amelyek rendre 5,42 °C, 6,78 °C, és 3,67 °C.

5. Táblázat: K-együtthatók módszerével számolt hidrátpont, a 3-as Kútra (Szerz. saját szerk.)

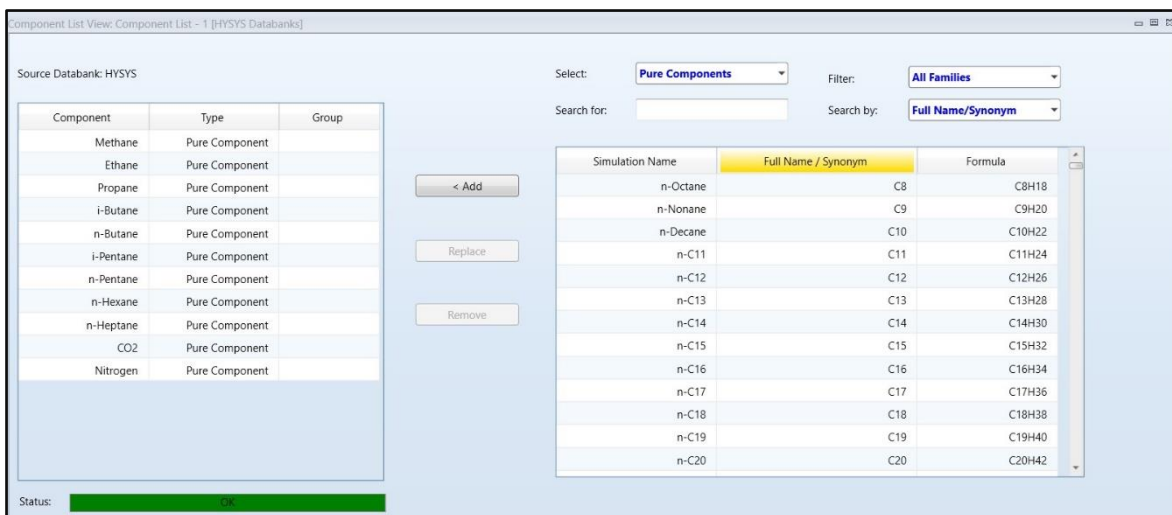
Komponens	mol%	y_i	8 °C-ra számolt		7°C-ra számolt	
			K_{v-s}	y_i/K_{v-s}	K_{v-s}	y_i/K_{v-s}
Metán	79,796	0,79796	2,38	0,335277311	2,33	0,342472103
Etán	9,838	0,09838	0,89	0,110539326	0,79	0,124531646
Propán	4,239	0,04239	0,125	0,33912	0,107	0,396168224
i-Bután	0,389	0,00389	0,059	0,065932203	0,046	0,084565217
n-Bután	0,683	0,00683	0,18	0,037944444	0,17	0,040176471
i-Pentán	0,078	0,00078	-	-	-	-
n-Pentán	0,071	0,00071	-	-	-	-
Hexánok	0,027	0,00027	-	-	-	-
Heptánok	0,005	0,00005	-	-	-	-
Oktánok	0	0	-	-	-	-
Szén-dioxid	1,201	0,01201	2,8	0,004289286	2,2	0,005459091
Nitrogén (+inertek)	3,673	0,03673	Végtelen	0	Végtelen	0
			Σ	0,89310257	Σ	0,993372752

Az 5. táblázat összehasonlítja a 7 °C-ra, valamint 8 °C-ra végzett vizsgálat eredményeit. Jól látszik, hogy 8 °C-ra, amely a 3-as kúton található, fúvóka utáni segédgázvezeték hőmérséklete, ~ 0,89-os értéke lett az egyenletünknek, így módosítanunk kellett a feltételezett hőmérsékleten. Elsősorban azért a 8 °C-ot választottam feltételezett értéként, mert a gáz hőmérséklete jó referenciapont. Ezen a rendszernyomáson – 14,1 bar, amely a fúvóka utáni vezeték nyomása – tehát nem képződik hidrát 8 °C-on.

7 °C-on ugyanezen vizsgálat eredménye már jóval közelebb volt az 1,000-hez, de még ez sem érte el, így ebből az értékből azt a következtetést tudtam levonni, hogy az adott rendszernyomáshoz tartozó hidratósodási határhőmérséklet 6,95 °C és 7,00 °C közé esik, ahol a diagramról való leolvasás hibahatárát bele kell kalkulálni.

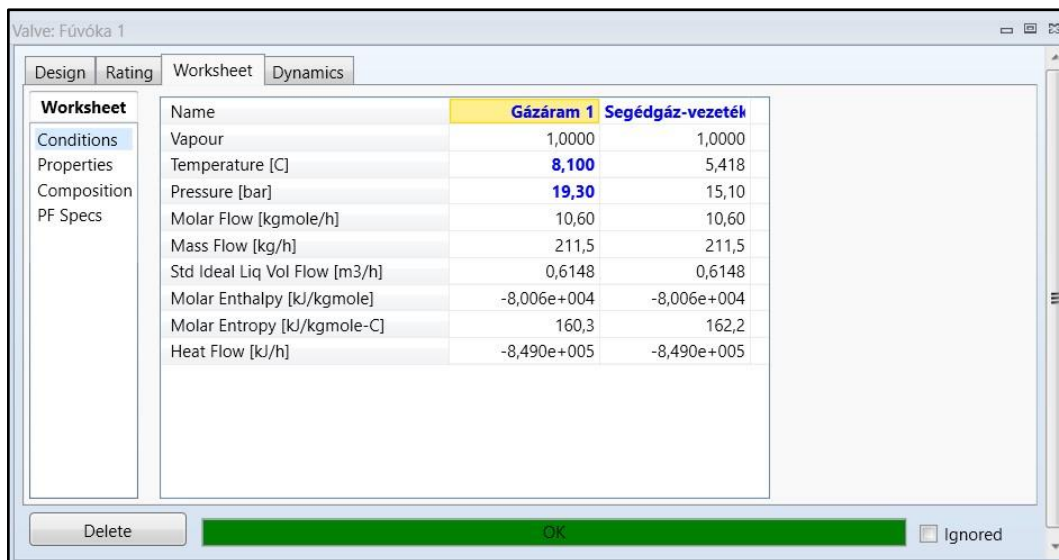
Ezen leolvasási hiba miatt, valamint az egyszerűbb modellezés érdekében használtam az Aspen HYSYS szoftvert, amely eredményeit a következőkben ismertetem.

Ahogy korábban is ismertettem már, a HYSYS egy olyan modellező program, amelyet kémiai folyamatok matematikai modellezésére, valamint a folyamatok optimalizálására használnak, az egységnyi művelettől a teljes vegyi üzemekig, a tervezés és az üzemeltetés során.



8. ábra: Összetétel megadása HYSYS-ban (Szerz. saját szerk.)

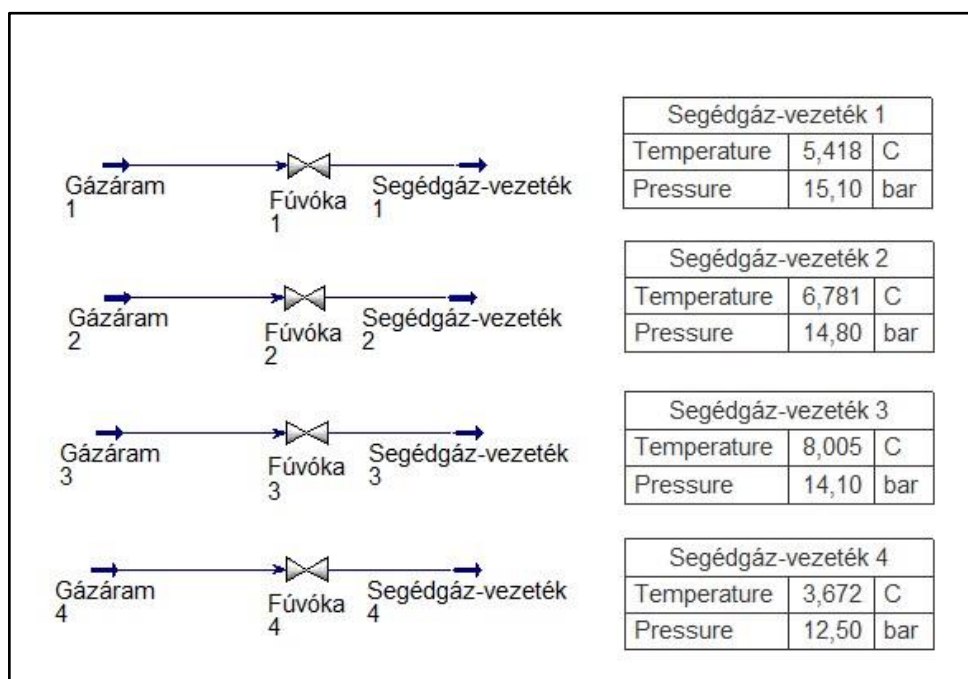
A szoftverben először az összetételt kell megadnunk, ezt a fenti ábra mutatja. Ezután meg kell határoznunk a teljes gázösszetételt, így meg kell adnunk a komponensek móltörtjeit.



9. ábra: HYSYS beviteli panele (Szerz. saját szerk.)

Az ábrán a HYSYS beviteli panele látható, amelyen megadhatunk különböző paramétereket. Mivel az ismert paraméterek a fűvóka előtti nyomás és hőmérséklet, valamint a fűvóka utáni nyomás – ezzel együtt a fűvóka ΔP nyomásesése - voltak, így ezeket az adatokat adtam meg a programban, amely a már 4.1. alfejezetben részletezett Soave-Redlich-Kwong állapotegyenletet használja fel a számításokhoz, így például a fűvóka utáni hőmérséklet számításához is.

A 9. ábrán az 1-es kúthoz tartozó, 1-es fűvóka adatai láthatóak. A fűvóka előtti vezetékszakasz „Gázáram 1” elnevezéssel, míg a fűvóka utáni szakasz „Segédgáz-vezeték-1” elnevezéssel látható.



10. ábra: A segédgázvezeték szakaszokra jellemző értékek (Szerz. saját szerk.)

A 10. ábra a négy fúvóka utáni segédgázvezeték szakaszra jellemző hőmérsékleti és nyomási értékeket mutatja. A fúvóka előtti csőszakaszok rendre „Gázáram 1-2-3-4” névvel lettek ellátva, míg a fúvóka utáni szakaszok rendre a „Segédgáz-vezeték 1-2-3-4” névvel illetettek.

Jól látszik, hogy a nyomásértékek közel azonosak, viszont az 1-es, 2-es, 4-es fúvókák utáni csőszakasz jóval alacsonyabb hőmérséklettel rendelkezik, mint a 3-as fúvóka utáni csőszakasz.

Ezen egyszerű modell felépítése után hidrátpontokat számoltam, annak érdekében, hogy fel tudjam venni az adott gázösszetételre jellemző hidrátgörbét, és elhelyezzem rajta a fenti kutakat. A HYSYS szoftverben az SRK állapotegyenlet segítségével könnyen kiszámítható az adott nyomásra jellemző hidrátképződési határhőmérséklet, és ugyanígy adott hőmérséklet mellett a hidrátképződési határnyomás. Éppen ezért, teljesen véletlenszerű hőmérséklet-és nyomásértékeket vettem fel a már megadott gázösszetétel mellett, annak érdekében, hogy minél több hidrátpontot ismerjek meg, amely pontokból egy hidrátgörbe illeszthető. Minél több hidrátpontot határoztam meg, annál pontosabban, annál közelebbi illesztéssel tudtam meghatározni a hidrátgörbét.

A 11. ábra is egy ilyen hidrátpont számítást mutat be. A lenti ábrán 12 bar-on és 3,4 °C-on számolt hidratosodási értékeket láthatjuk. A 12 bar rendszernyomáshoz tartozó hidratosodási határhőmérséklet ~ 5,08 °C, míg a 3,4 °C-hoz tartozó hidratosodási határnyomás

~9,77 bar. A számítás során arra vonatkozóan is kapunk információt, hogy adott körülmények között, milyen típusú hidrát keletkezik. Ebben az esetben SII, azaz II-es típusú hidrát képződik.

Formation Temperature at Stream Pressure	
Formation Temperature [C]	5,0789
Hydrate Type Formed	Type II
Calculation Mode	Assume Free Water
Equilibrium Phases	V - Aq - H
Inhibitor Calculation	Not Included

Formation Pressure at Stream Temperature	
Formation Pressure [bar]	9,7741
Hydrate Type Formed	Type II
Calculation Mode	Assume Free Water
Equilibrium Phases	V - Aq - H
Inhibitor Calculation	Not Included

11. ábra: 12 bar-on és 3,4 °C-on elvégzett hidrátpont számítás HYSYS-ban (Szerz. saját szerk.)

A 11. ábrán látható számolásokból végeztem el a szoftver segítségével körülbelül 30 számolást, 0 bar túlnyomástól egészen 29,95 bar túlnyomásig, ennek eredményét szemlélteti a 12. ábra.

Segédgáz összetétel mellett kialakuló hidrátpontok	
T [°C]	P _t [bar]
12,6	29,9533
11,1332	25
9,7026	21
9,511	20,518
7,45	16
7,36	15,81
6,97	15,1
6,9203	15
6,8092	14,8
6,4086	14,1
6,3498	14
6,33	13,9778
5,73	13
5,4148	12,5
5,314	12,3477
5,07	12
4,422	11,0765
4,36	11
3,586	10
3,4	9,77
2,7302	9
2,378	8,61
1,7808	8
1,5778	7,8
1,357	7,5877
-0,8897	6,1216
-6,808	4,7796
-7,83	4,5751
-8,852	4,3778
-25,87	2
-31,6128	1,5
-39,27	1
-51,3369	0

12. ábra: Segédgáz összetétel mellett kialakuló hidrátpontok (Szerz. saját szerk.)

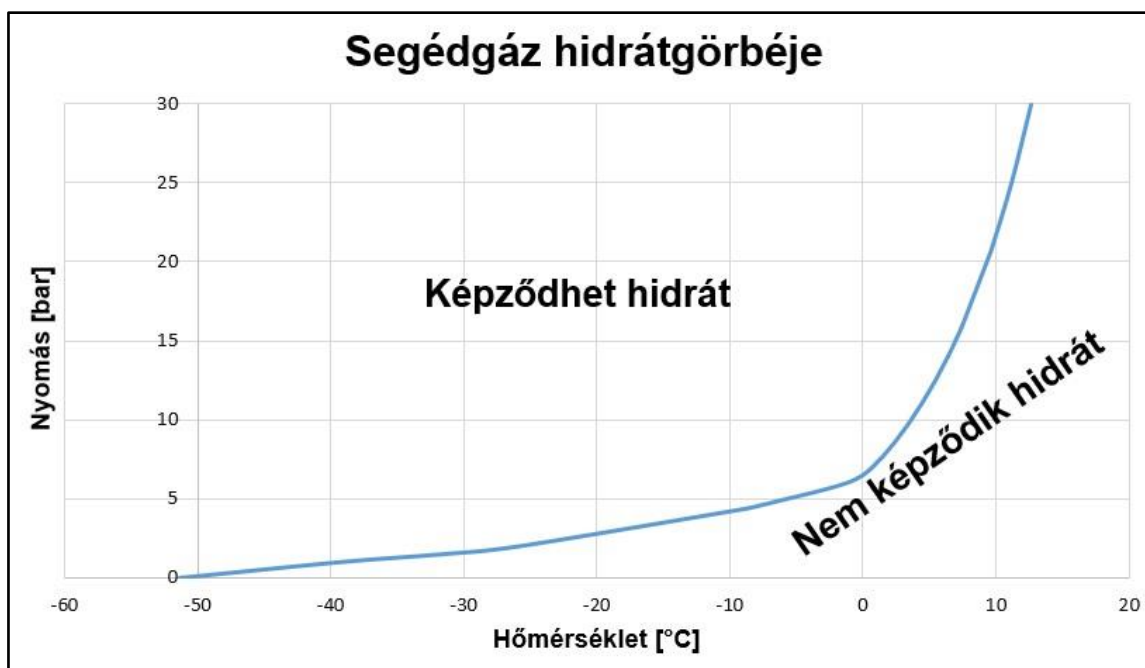
A 12. ábrán jelöltem a négy kút rendszernyomásához tartozó hidratosodási határhőmérsékletét: (ahol P_v, T_v = gáz nyomása és hőmérséklete a fúvóka után; T_h = hidratosodási hőmérséklet)

- Kút 1: $P_v = 15,1$ bar; $T_v = 5,42$ °C; $T_h = 6,97$ °C
- Kút 2: $P_v = 14,8$ bar; $T_v = 6,78$ °C; $T_h = 6,81$ °C
- Kút 3: $P_v = 14,1$ bar; $T_v = 8$ °C; $T_h = 6,41$ °C
- Kút 4: $P_v = 12,5$ bar; $T_v = 3,67$ °C; $T_h = 5,42$ °C

Ahol $T_h > T_v$, ott számíthatunk hidratosodásra, az adott feltételek mellett. Így ebből következtetve, az 1-es, valamint 4-es fúvóka utáni vezetékszakaszon biztosan megindul a hidrátképződés, mivel a gáz hőmérséklete a hidratosodási határhőmérséklet alá esik.

A 3-as fúvóka utáni csőszakasz esetében nem beszélhetünk hidratosodási hajlamról, ugyanis $T_v > T_h$, azaz a gáz hőmérséklete nagyobb, mint a hidrátképződési határhőmérséklet. A 2-es fúvóka utáni csőszakasz esetében láthatjuk, hogy a gáz hőmérséklete közel azonos a hidrátképződési határhőmérséklettel, így ez egy olyan átmenti tartományban helyezkedik el, ahol rendkívül lassan indul meg a hidratosodás.

A segédgázra jellemző összetétel mellett felvettem a 12. ábrán bemutatott hidratpontokat, így ezekkel illesztettem a hidrátgörbét, amelyet a 13. ábra mutat.



13. ábra: A segédgáz hidrátgörbéje (Szerz. saját szerk.)

Ahogy a 12. ábrához tartozó leírásban is említettem, abban az esetben, ha a gáz hőmérséklete kisebb, mint a hidrátképződési határhőmérséklet, amelyet a hidrátgörbe jelöl, úgy

abban a tartományban képződhetnek hidrátok. Ellenkező esetben, amikor a gáz hőmérséklete nagyobb, mint a hidrátképződési határhőmérséklet, úgy nem prognosztizálható hidrátképződés.

A görbe melletti tartomány az úgynevezett átmeneti tartomány, ahol a hidratosodás már lassan elindul, de még nincsen egyensúlyi állapotban mindaddig, amíg alacsonyabb hőmérsékletet, vagy magasabb nyomást el nem érünk.

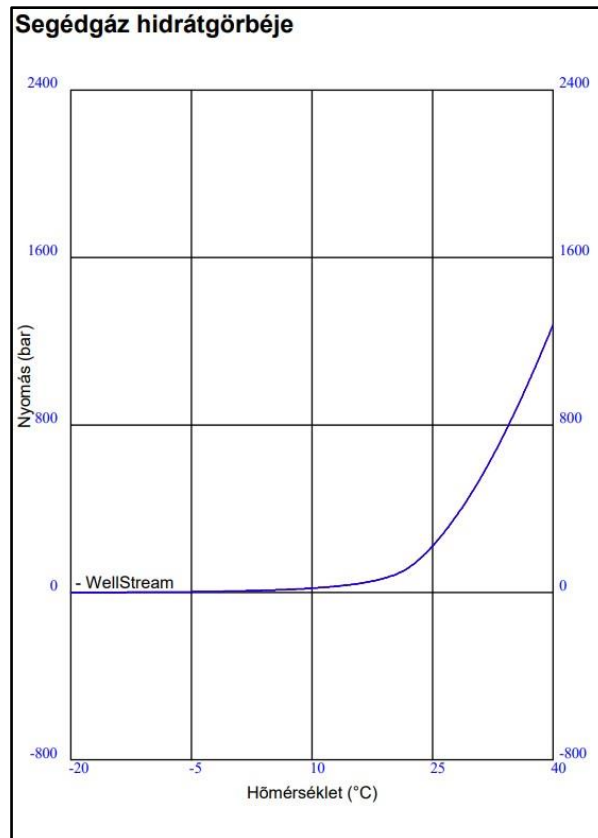
Mivel a fenti ábra viszonylag kis nyomásértékeket mutat, és az illesztés sem annyira pontos kevés pontpár meghatározásával, így a nyomástartomány növelése, valamint a pontosabb illesztés érdekében igénybe vettem a PVTP szoftvert.

A PVTP egy olyan szoftver, amellyel pontosan és gyorsan megjósolhatók a technológiai változtatások hatásai a szénhidrogén-keverékek összetételére. Az összetett keverékek - beleértve a gázkeverékeket, gázkondenzátumokat, retrográd kondenzátumokat, illóolajokat és feketeolajokat - összetételének viselkedése megbízhatóan értelmezhető és előre jelezhető. A PVT csomag önálló analitikai eszközként is használható, de használható folyadék-tulajdonságok, redukált összetételek vagy illeszkedő paraméterek (T_c , P , ω térfogatváltozási paraméterek és bináris kölcsönhatási együtthatók) táblázatainak létrehozására is más alkalmazásokhoz, például tárolószimulátorokhoz, kútelemező csomagokhoz, vagy termelési folyamat szimulátorokhoz. [16]

	Component	Molar percent	Type	Data Base Name	
1	N2	3.673	Pure Non Hyd	N2	Select
2	CO2	1.201	Pure Non Hyd	CO2	Select
3	C1	79.796	Pure Hyd	C1	Select
4	C2	9.838	Pure Hyd	C2	Select
5	C3	4.239	Pure Hyd	C3	Select
6	iC4	0.389	Pure Hyd	iC4	Select
7	nC4	0.683	Pure Hyd	nC4	Select
8	iC5	0.078	Pure Hyd	iC5	Select
9	nC5	0.071	Pure Hyd	nC5	Select
10	C6	0.027	Pure Hyd	C6	Select
11	C7	0.005	Pure Hyd	C7	Select
12					Select
13					Select
14					Select
15					Select
16					Select
17					Select
18					Select
19					Select

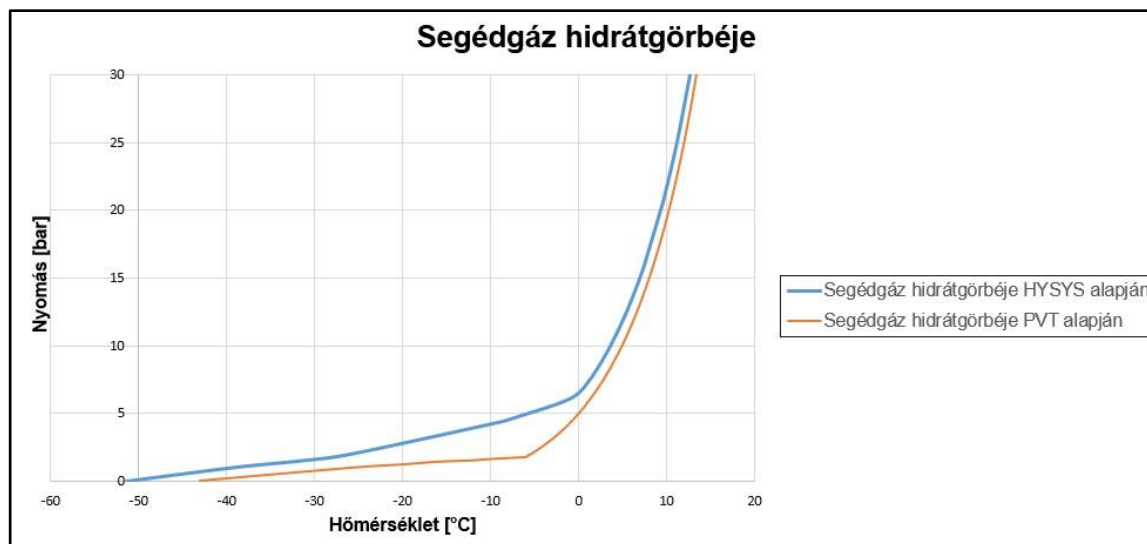
14. ábra: Komponensek megadása a PVT szoftverben (Szerz. saját szerk.)

A PVTP szoftverben teljesen hasonló módon kell kiválasztani az összetételt, mint a HYSYS-ban, a 14. ábra pedig azt mutatja, hogy a gázkeveréken belüli százalékos eloszlást hogyan adhatjuk meg. Mivel ahogyan korábban is említettem, a hidrátképződés az összetétel, a hőmérséklet, és a nyomás függvénye, így az összetétel – és az állapotegyenlet (SRK) - meghatározása után már csak azt kell megadnunk a szoftverben, hogy milyen hőmérséklettartományban szeretnénk vizsgálni az adott gázt. A program maximum 500 értéket tud kiszámolni, viszont ez is jóval több, mint amire a 13. ábrán látható görbét illesztettem.



15. ábra: A segédgáz hidrátgörbéje PVT-ben (Szerz. saját szerk.)

A 15. ábrán a segédgáz PVTP szoftverben illesztett hidrátgörbéje látható, jóval nagyobb nyomástartományon, mint amit a 13. ábra mutat. Jól látható, hogy 25 °C fölött meredekebbé válik a görbe, tehát kisebb hőmérsékletemelkedéshez nagyobb nyomásemelkedés tartozik.

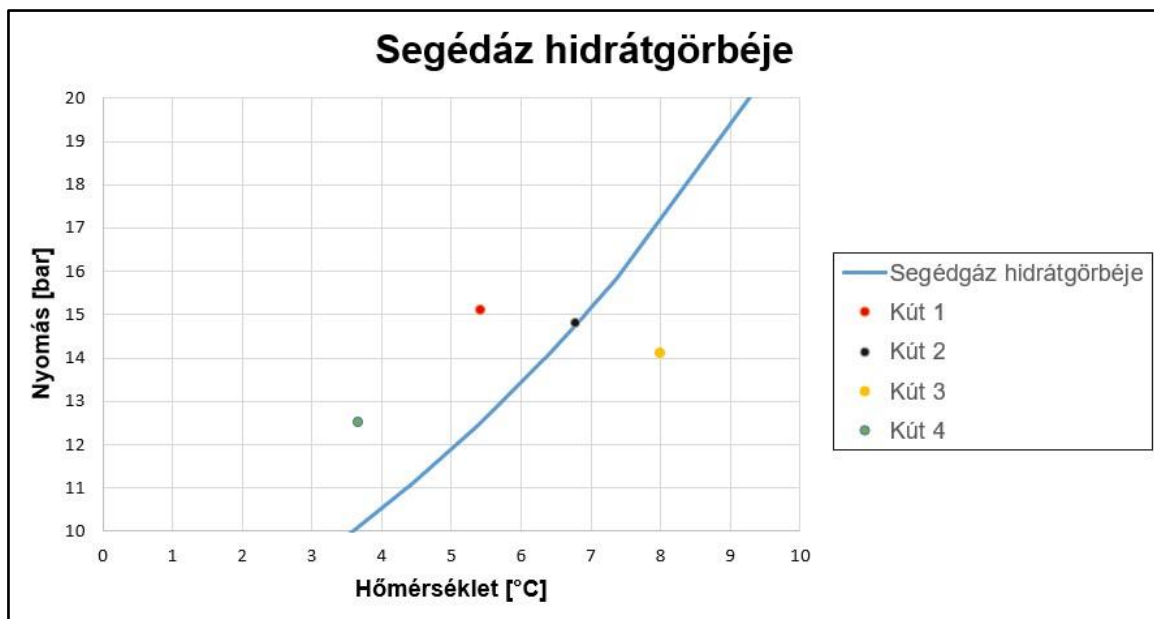


16. ábra: Hidrátgörbék a HYSYS és PVTP szoftverek alapján (Szerz. saját szerk.)

A 16. ábrán összehasonlítottam a HYSYS és a PVTP szoftver értékpárjaiból illesztett hidrátgörbéket. Megállapítható, hogy a két görbe közel azonos, 0 °C fölött, ahol általában képződnek a hidrátok, szinte megegyező.

A 17. ábrán az egyes kutakat láthatjuk elhelyezve a hidrátgörbén. Ez alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az 1-es, és a 4-es fúvókák utáni segédgázvezeték szakaszon hidratósodni fog a gáz, míg a 3-as fúvóka utáni vezetékszakaszon nem lesz jellemző a hidrátképződés, adott körülmények mellett.

A 2-es fúvóka utáni vezetékszakasz láthatóan nagyon közel helyezkedik el a hidrátgörbéhez, viszont mégis tőle balra helyezkedik el, amely azt jelenti, hogy lassan, de elindul a hidrátképződés. Mivel ennyire közel helyezkedik a hidrátgörbéhez, egy úgynevezett metastabil tartományban van, ahol már megindul a hidrátképződés, de addig nem kerül egyensúlyi állapotba, amíg nem lesz alacsonyabb a hőmérséklet, vagy magasabb a nyomás.



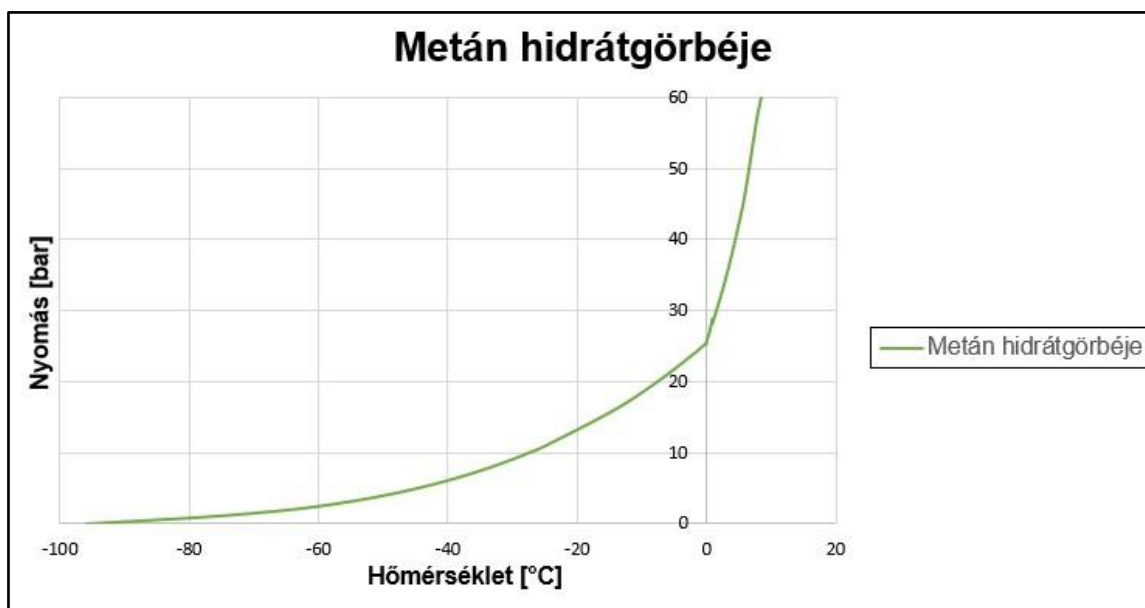
17. ábra: Hogyan helyezkednek el a kutak a hidratgörbén? (Szerz. saját szerk.)

5.3 Metán hidratgörbéje

A fenti fejezetekben bemutatásra került, hogy hogyan változik a hidratosodási hajlama a gáznak, a hőmérséklet és a nyomás változásával. Minél alacsonyabb hőmérséklet, és minél magasabb nyomás mellett egyre könnyebben fog hidrat képződni, erre jó példa a 30. ábra is, ahol látható, hogy a hidratgörbétől X tengely irányában a negatív tartomány felé, míg Y tengely mentén a pozitív tartomány felé haladva fog megjelenni a hidrat, tehát a hőmérséklet csökkenéssel, és a nyomás növekedésével.

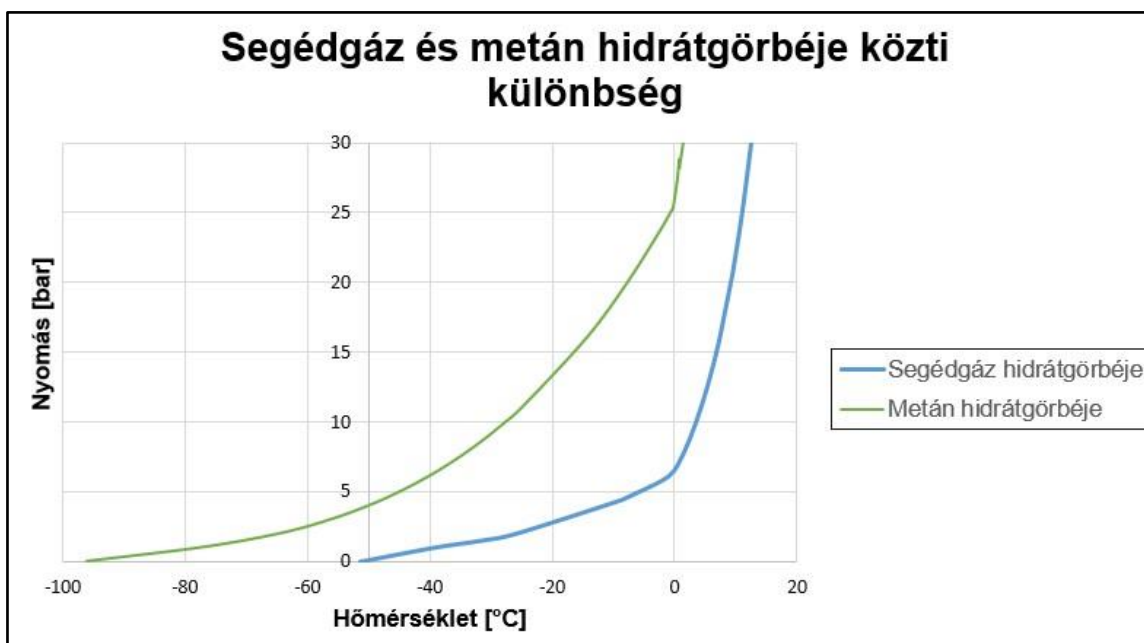
Ebben az alfejezetben arra keresem a választ, hogy hogyan befolyásolja a hidratképződést a gázösszetétel változása. Mivel az eredeti gázösszetétel összesen 11 komponenst tartalmazott, a metántól a heptánokig valamennyi alkánt, valamint szén-dioxidot és nitrogént, így arra keresem a választ, hogy egy homogénebb összetétel mellett, például csak metánt tartalmazó földgáz esetében hogyan alakul a hidratgörbe, ezzel együtt a hidratképződési hajlam.

A hidratgörbe meghatározásához ugyanazt a módszert használtam, mint a segédgáz esetében, azaz a HYSYS szoftver segítségével meghatároztam hidratpontokat, amelyekre egy görbét illesztettem, ennek az eredményét mutatja a 18. ábra.



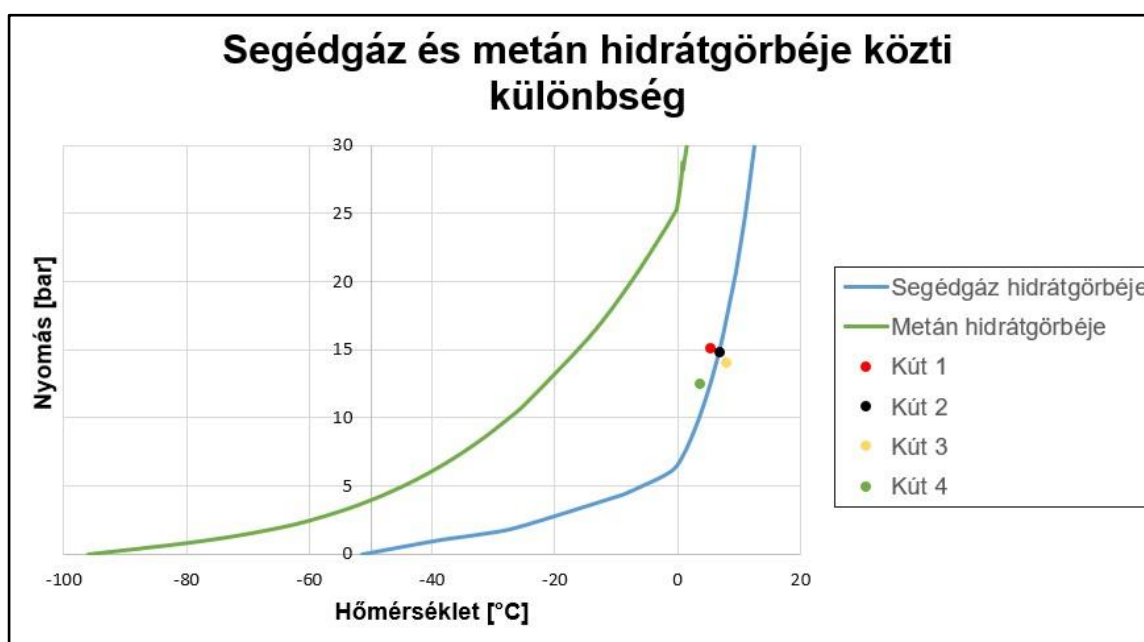
18. ábra: Metán hidratgörbéje (Szerz. saját szerk.)

A 18. ábrán látszik, hogy milyen módon változik a hidratgörbe 100% metántartalom esetén, a segédgázhoz képest, amelyet a 13. ábra mutat.



19. ábra: Metán és a segédgáz hidrátgörbéjének összehasonlítása (Szerz. saját szerk.)

A 19. ábrán látható, hogy 100% metántartalom esetén hogyan változik a hidrátgörbe. Az eredeti segédgáz összetételre jellemző hidrátgörbe nagyban eltolódott X tengely mentén negatív, míg Y tengely mentén pozitív irányba, amely azt eredményezi, hogy ugyanazon nyomás mellett jóval alacsonyabb hőmérsékleten fog csak hidratósodni a 100% metán tartalmú földgáz, mint a segédgázunk, vagy ugyanazon hőmérséklet mellett jóval magasabb nyomáson fog elindulni a hidrátképződés a 100% metán tartalmú földgáz esetén, mintha a segédgázunkat alkalmaznánk.



20. ábra: Hogyan helyezhetők el a kutak a metán és a segédgáz hidrátgörbéjén? (Szerz. saját szerk.)

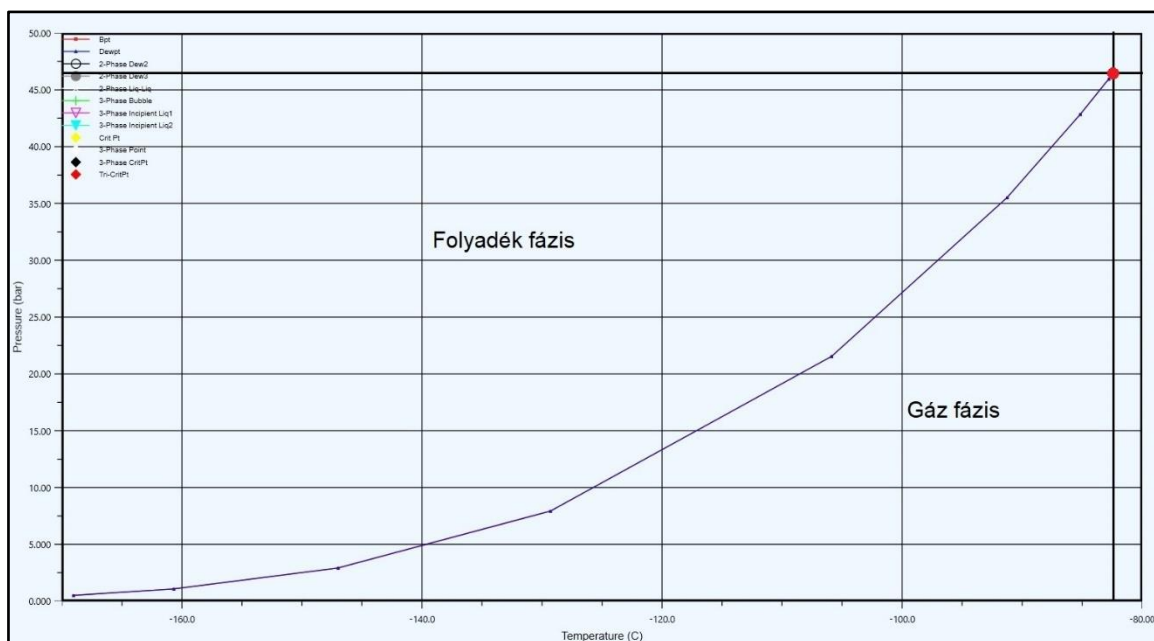
A 20. ábra szemlélteti, hogy a segédgázösszetétel és a 100% metántartalom mellett adott hőmérséklet-és nyomásértékek esetén hogyan helyezkednek el a hidrátgörbéken a kutak. Látható, hogy abban az esetben, ha a vizsgált kutakhoz 100% metán tartalmú segédgáz jutna el, a fúvókák után biztosan nem indulna el hidrátképződés. Ahhoz, hogy ilyen nyomásértékek mellett létrejöhessen hidrát, legalább $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ fokkal alacsonyabb hőmérsékletűnek kellene lennie ebben az esetben a metánnak.

Összefoglalásként tehát megállapítható, hogy nem csak az adott segédgáz melegítésével, vagy nyomásának csökkentésével előzhető meg a hidratosodás, továbbá nem feltétlenül csak termodinamikai, vagy LDIH inhibitorokkal lehet csökkenteni a hidratosodási hajlamot, hanem adott esetben jobb minőségű segédgáz alkalmazásával is megelőzhető a hidrátképződés. Ezt a lehetőséget azonban mindenképp mérlegelni kell gazdaságossági szempontból, mert ebben az esetben az is befolyásoló tényező lehet az alkalmazásra, hogy mennyi segédgázt juttatnak le az adott kutakba, ugyanis jóval kedvezőbb gazdaságilag az eredeti gázösszetételű segédgázt alkalmazni a szénhidrogéntermelő kút termeltetésére, mint 100% metán tartalmú földgázt.

5.4 A metán és a segédgáz fázisdiagramjai

Ebben az alfejezetben a tiszta metán, és a segédgázként alkalmazott földgáz fázishatár görbéjét hasonlítom össze.

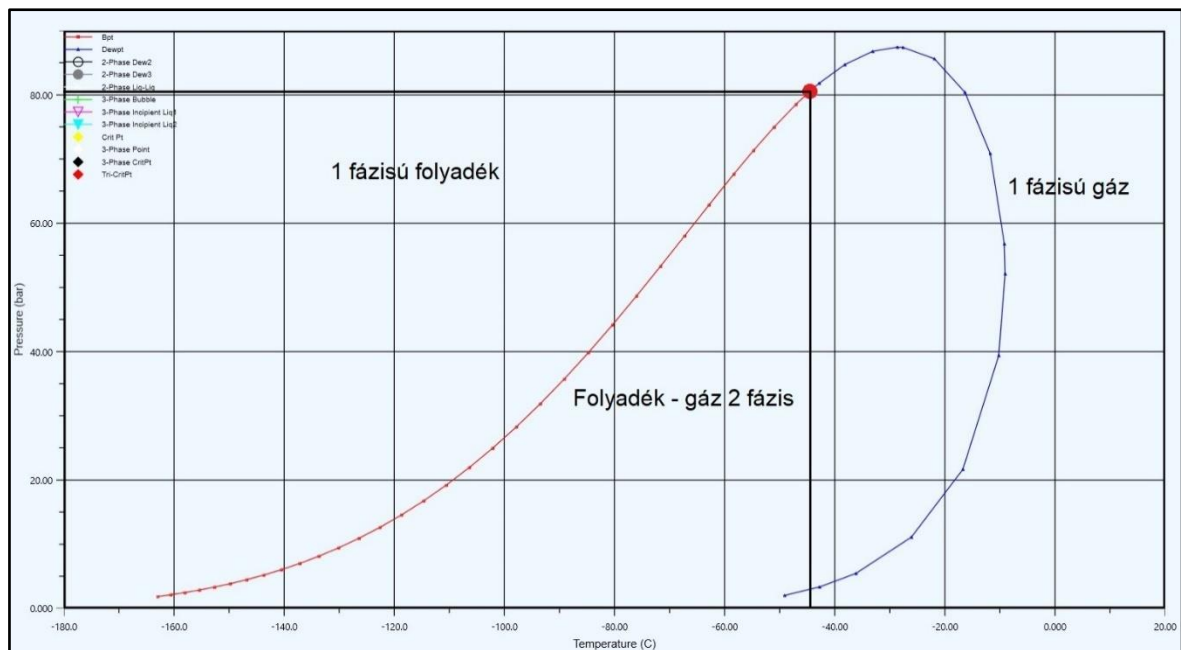
A fázisdiagramok olyan diagramok, amelyeken a meghatározott állapotjelzők függvényében – ez lehet például P-T, P-V, T-V, P-H, de leggyakoribb a P-T – az adott állapothoz tartozó fázisokat tüntethetjük fel. Fázisdiagramokat szerkeszthetünk egykomponensű – ilyen a metán -, vagy többkomponensű – ilyen a segédgáz – rendszerekre is. A fázisdiagramokat az Aspen HYSYS szoftver segítségével szerkesztettem, ahol az Y tengely a P – nyomás -, míg az X tengely a T - hőmérséklet -.



21. ábra: A metán fázisdiagramja (Szerz. saját szerk.)

A 21. ábra mutatja be a metán fázisdiagramját. A görbe alatt helyezkedik el a gáz fázis, a görbe felett a folyadék fázis, míg a kritikus ponttól - amely metán esetében a piros körrel jelölt 45,992 bar nyomás és -82,59 °C hőmérséklet – nagyobb nyomáson és hőmérsékleten helyezkedik el a szuperkritikus állapot.

A 22. ábra mutatja be a segédgáz fázisdiagramját, amely egy többkomponensű keverékre jellemző fázisdiagram. A piros kör jelöli a kritikus pontot - a segédgáz esetében ez -44,5 °C hőmérséklet és 80,58 bar nyomás -, amely egy elméleti pont, ezen a nyomáson és hőmérsékleten a gőzfázis és a folyadékfázis egyensúlyban vannak, a fázisok állapothatározói megegyeznek. A piros görbe jelöli a buborékponti görbét, míg a kék görbe a harmatponti görbét. A harmatpont azt a hőmérsékletet jelenti állandó nyomáson, ahol az első folyadék-csepp képződik. A buborékpont azt a hőmérsékletet jelenti állandó nyomáson, ahol az első gázbuborék megjelenik.



22. ábra: A segédgáz fázisdiagramja (Szerz. saját szerk.)

5.5 Szükséges inhibitor mennyiségének számítása

Az inhibitor számítást a 4.2. alfejezetben ismertetett Hammerschmidt, valamint a Nielsen-Bucklin egyenletek alkalmazásával végeztem. A Hammerschmidt-egyenlet esetében elvégeztem a számítást két termodinamikai inhibitorra is, a metanolra (MeOH), valamint monoetilén-glikolra (MEG). Ezeknek előnyeit és hátrányait a 3.5.2. alfejezetben mutattam be.

A Hammerschmidt-egyenlet a következő:

$$W = \frac{100M\Delta T}{K_H + M\Delta T} \quad (11)$$

ahol

- ' ΔT ' a hőmérséklet csökkenés, °C-ban kifejezve
- ' M ' az anyag moláris tömege g/molban kifejezve,
- ' W ' az inhibitor koncentrációja tömegszázalékban kifejezve, a vizes fázisban, és
- ' K_H ' egy konstans, amelynek értéke inhibitoronként változik:
 - metanol esetén 1297
 - monoetilén-glikol esetén 2222. [2]

A 10., valamint 12. ábrák szerint a kutakra jellemző értékek a következők:

- Kút 1: $P_v = 15,1$ bar; $T_v = 5,42$ °C; $T_h = 6,97$ °C; $\Delta T = 1,55$ °C
- Kút 2: $P_v = 14,8$ bar; $T_v = 6,78$ °C; $T_h = 6,81$ °C; $\Delta T = 0,03$ °C
- Kút 3: $P_v = 14,1$ bar; $T_v = 8$ °C; $T_h = 6,41$ °C; $\Delta T = -1,59$ °C, tehát nincs hidratósodás
- Kút 4: $P_v = 12,5$ bar; $T_v = 3,67$ °C; $T_h = 5,42$ °C, $\Delta T = 1,75$ °C

ahol P_v, T_v = gáz nyomása és hőmérséklete a fúvóka után; T_h = hidratósodási hőmérséklet; ΔT a T_v és T_h hőmérsékletkülönbsége.

Kút 1:

- 1-es Kútra vonatkozó inhibitorszámítás metanol esetében:

$$W = \frac{100M\Delta T}{K_H + M\Delta T} = \frac{100 * 32,04 \frac{g}{mol} * 1,55 \text{ °C}}{1297 + 32,04 \frac{g}{mol} * 1,55 \text{ °C}} = 3,67 \%$$

- 1-es Kútra vonatkozó inhibitorszámítás monoetilén-glikol esetében:

$$W = \frac{100M\Delta T}{K_H + M\Delta T} = \frac{100 * 62,07 \frac{g}{mol} * 1,55 \text{ °C}}{2222 + 62,07 \frac{g}{mol} * 1,55 \text{ °C}} = 4,15\%$$

Kút 2:

- 2-es Kútra vonatkozó inhibitorszámítás metanol esetében:

$$W = \frac{100M\Delta T}{K_H + M\Delta T} = \frac{100 * 32,04 \frac{g}{mol} * 0,03 \text{ } ^\circ C}{1297 + 32,04 \frac{g}{mol} * 0,03 \text{ } ^\circ C} = 0,074\%$$

- 2-es Kútra vonatkozó inhibitorszámítás monoetilén-glikol esetében:

$$W = \frac{100M\Delta T}{K_H + M\Delta T} = \frac{100 * 62,07 \frac{g}{mol} * 0,03 \text{ } ^\circ C}{2222 + 62,07 \frac{g}{mol} * 0,03 \text{ } ^\circ C} = 0,084\%$$

Kút 3:

- 3-as Kútra vonatkozóan a korábbiakban megállapítottuk, hogy nincsen hidrátképződés.

Kút 4:

- 4-es Kútra vonatkozó inhibitorszámítás metanol esetében:

$$W = \frac{100M\Delta T}{K_H + M\Delta T} = \frac{100 * 32,04 \frac{g}{mol} * 1,75 \text{ } ^\circ C}{1297 + 32,04 \frac{g}{mol} * 1,75 \text{ } ^\circ C} = 4,144\%$$

- 4-es Kútra vonatkozó inhibitorszámítás monoetilén-glikol esetében:

$$W = \frac{100M\Delta T}{K_H + M\Delta T} = \frac{100 * 62,07 \frac{g}{mol} * 1,75 \text{ } ^\circ C}{2222 + 62,07 \frac{g}{mol} * 1,75 \text{ } ^\circ C} = 4,66\%$$

6. Táblázat: Az egyes kutak által igényelt inhibítormennyiségek (Szerz. saját szerk.)

Az 1-2-3-4 számú kutak által igényelt inhibítormennyiségek				
	Kút 1	Kút 2	Kút 3	Kút 4
Metanol [tömeg%]	3,67	0,074	-	4,14
Monoetilén-glikol [tömeg%]	4,15	0,084	-	4,66

A 6. táblázat összesíti az egyes kutak által igényelt inhibítormennyiségeket, tömegszázalékban kifejezve, Hammerschmidt-egyenlettel számolva.

Amint a táblázat is szemlélteti, minimális eltérés van tömegszázalékot tekintve a két termodinamikai inhibitor alkalmazása között, így amennyiben regenerálni szeretnénk az inhibítort, úgy monoetilén-glikol alkalmazását javaslom jelen körülmények között, azonban, ha nem áll módunkban regenerálni egyik inhibítort sem, úgy a metanol használatát tudom javasolni a csővezetékben, gazdaságossági szempontból.

A Nielsen-Bucklin egyenlet esetén csak egy számítást végeztem kutanként, ugyanis ezen egyenlet nem veszi figyelembe, hogy milyen inhibitort alkalmazunk.

A Nielsen-Bucklin egyenlet a következő:

$$X_m = 1 - \exp\left(\frac{-\Delta T}{72}\right), \quad (8)$$

ahol

- ' ΔT ' a hőmérséklet csökkenés, °C-ban kifejezve, és
- X_m a metanol móltörtje.

Kút 1:

$$X_m = 1 - \exp\left(\frac{-\Delta T}{72}\right) = 1 - \exp\left(\frac{-1,55}{72}\right) = 2,13\%$$

Kút 2:

$$X_m = 1 - \exp\left(\frac{-\Delta T}{72}\right) = 1 - \exp\left(\frac{-0,03}{72}\right) = 0,041\%$$

Kút 3:

- 3-as Kútra vonatkozóan a korábbiakban megállapítottuk, hogy nincsen hidrátképződés.

Kút 4:

$$X_m = 1 - \exp\left(\frac{-\Delta T}{72}\right) = 1 - \exp\left(\frac{-0,03}{72}\right) = 2,4\%$$

7. Táblázat: Nielsen-Bucklin-egyenlettel számolt inhibitor mennyiségek (Szerz. saját szerk.)

Az 1-2-3-4 számú kutak által igényelt inhibitormennyiségek				
	Kút 1	Kút 2	Kút 3	Kút 4
Inhibitor mennyisége [tömeg%]	2,13	0,041	-	2,4

A 7. táblázat a Nielsen-Bucklin-egyenlettel számolt inhibitor mennyiségeket mutatja. Jól látható, hogy minden kútra kútra kisebb érték jött ki, így megállapítható, hogy a biztonságos üzem miatt inkább a Hammerschmidt-egyenletet érdemes alkalmazni, főleg ilyen alacsony inhibitor mennyiségnél.

5.6 *Javaslat*

Az előző alfejezetekben bemutattam, hogy mely segédgázzal működő kutak esetében prognosztizálható hidrátképződés adott körülmények között. Ez alapján három kút esetében számíthatunk hidrátosodásra, viszont mivel mindegyik kút közel van a hidrátgörbéhez, így elég lehet kicsi módosításokat végezni a rendszerben. Az egyik megoldási lehetőség lehet, hogy növeljük a gáz hőmérsékletét, vagy csökkentjük a nyomását. Ahogyan bemutattam, a legnagyobb hidrátképződési aránnyal a négyes számú kút rendelkezett, azonban itt is csak 1,75 °C-kal volt alacsonyabb a gáz hőmérséklete, mint a hidrátképződési határhőmérséklet. Ez alapján megállapítható, hogy a hőmérséklet akár 2 °C-kal való növelésével meggátolható adott üzemi körülmények között a hidrátosodás.

Az 5.5. alfejezetben bemutatásra került, hogy hány tömegszázaléknyi inhibitorra lenne szükség, hogy megakadályozzuk a hidrátképződést. Ez alapján mind metanol, mind monoetilén-glikol alkalmazása is segíthet a probléma megoldásában, annak függvényében, hogy szeretnénk-e regenerálni az inhibitort.

Az 5.3. alfejezetben szemléltettem, hogy milyen hatással van a metán a hidrátgörbére. Ez alapján megállapítható, hogy nem csak hőmérséklet növelésével, nyomás csökkentésével, vagy inhibitorok adagolásával csökkenthető a hidrátképződés esélye, hanem a gázösszetétel változtatásával is. Amennyiben nagyobb százalékban tartalmaz metánt a segédgázunk, mint az eredeti gázösszetétel, úgy szintén csökkenthető a hidrátosodás mértéke, esetenként akár teljesen meg is akadályozható. 100% metántartalom esetén például nem egyik kút segédgázvezetéke sem esett volna a hidrátosodási tartományba.

Ezen hidrátgátlási technológiák közül természetesen mérlegelni kell, hogy melyik a leggazdaságosabb, jelen helyzetben a körülmények figyelembevételével a gáz hőmérsékletének növelését javaslom, amennyiben rendelkezésre áll fűtőegység a gáz fűtésére.

6 Összefoglalás

Jelen dolgozatomban bemutattam, hogy mik azok a gázhidrátok, milyen körülmények között fordulnak elő, milyen típusait ismerjük, miként épülnek fel, hogyan alakulnak ki, valamint, hogy hogyan lehet meggátolni a képződésüket, illetve képződésük esetén mit tehetünk ellenük.

Ismertettem egy valós problémát, amely segédgázzal termelő szénhidrogén kutakon fordul elő, emellett röviden bemutattam, hogy mit jelent a segédgáz termelés, valamint, hogy hol helyezkedik el a segédgázfűvóka és mi a feladata, amelynél a hidrátképződés fennállhat.

A dolgozat során több képletet, egyenletet, valamint szoftvert is felhasználtam a hidrátpont számítására, így a K-együtthatók módszerét, a Hammerschmidt – egyenletet, a Nielsen – Bucklin – egyenletet, az Aspen HYSYS, valamint a PVTP szoftvereket, és a Soave – Redlich – Kwong állapotegyenletet. Az adott segédgázkutakon található segédgázfűvókák utáni segédgázvezeték szakaszok hidrátosodási tulajdonságait vizsgáltam, így választ kaptam arra a kérdésre, hogy egyes szakaszok miért hidrátosodnak, vagy éppen miért nem indul meg a hidrátképződés.

Az 1-es, valamint 4-es Kutak esetében találtam hidrátosodási hajlamot, ugyanis a gáz hőmérséklete a hidrátképződési határhőmérséklet alatt volt, míg a 3-as Kút esetén nem volt hidrátképződés, ugyanis magasabb volt a segédgáz hőmérséklete, mint a hidrátképződési határhőmérséklet. A 2-es Kút egy úgynevezett metastabilis tartományban helyezkedik el, ami azt jelenti, hogy lassan megindul a hidrátképződés, de addig nem kerül egyensúlyba, amíg magasabb nyomást, vagy alacsonyabb hőmérsékletet nem ér el.

Ismertettem továbbá, hogy milyen inhibitálási lehetőségeink vannak, így többek között a gáz fűtése, a segédgáz minőségének, összetételének javítása, valamint metanol, vagy monoetilén-glikol használata inhibitorként.

Bemutattam, hogy mi a különbség a metán, valamint a segédgáz keverék fázisdiagramjai között, így látható, hogy többkomponensű keverék esetében mekkora a különbség a fázisdiagram tekintetében, a metán fázisdiagramjával szemben.

A konklúziók levonása után összefoglaltam, hogy mik az adott körülmények között található kutak hidrátmentesítési lehetőségei, és ezek közül melyiket tartom a legjobb megoldásnak.

7 Irodalomjegyzék

- [1] MSZ ISO 14532: 2002 Földgáz. Fogalom meghatározások.
- [2] John Carroll - Natural Gas Hydrates A Guide for Engineers-Elsevier (2009)
- [3] the Minshull report - Marine Gas Hydrate – an Indigenous Source of Natural Gas for Europe (MIGRATE)
- [4] Z. DUAN, R. SUN (2006): American Mineralogist, Vol. 91, p. 1346- 1354.
- [5] Dr. Nemes László: Metánhidrát - A jövő ígérete vagy környezeti katasztrófa? Kémiai Panoráma: 14/2, p. 20-25, 2015.
- [6] Clathrate Hydrates of Natural Gases, edition; Sloan, Jr., E. D. Ed.; Marcel Decker, New York, 1998
- [7] Dr. Molnárné Dr. Hamvas Livia: Vízkémia (egyetemi jegyzet) – részlet
- [8] Csákó D.: A hazai gázvezetékek üzemeltetési tapasztalatai. Balatonfüred, OMBKE XVI. Vándorgyűlés, 1978.
- [9] Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.)
- [10] Campbell J.M. - Gas conditioning and processing. Volume 1_ The Basic Principles
- [11] [Green energy and technology] Ayhan Demirbas (auth.) - Methane gas hydrate (2010, Springer-Verlag London)
- [12] Ballard, A. L.; Sloan, E. D. Jr.: The Next Generation of Hydrate Prediction: An Overview, Journal of Supramolecular Chemistry 2 (2002) 385–392
- [13] web: <http://www.jmcampbell.com/tip-of-the-month/2020/11/thermodynamic-hydrate-inhibitors-how-do-they-compare/>
- [14] web: https://en.wikipedia.org/wiki/Redlich%E2%80%93Kwong_equation_of_state
- [15] Egyetemi oktatási jegyzet
- [16] web: <https://www.petromehras.com/petroleum-software-directory/reservoir-engineering-software/pvt-analysis-software/pvtp>