

HYDRATY W TRANSPORCIE GAZU

Maciej Lorenc

Wprowadzenie

Rosnąca na świecie popularność hydratów gazowych jest skutkiem odkrycia wielkich zasobów naturalnych i skojarzenia z nimi ogromnego potencjału energetycznego oraz właściwości fizykochemicznych, których wykorzystaniem wcześniej ludzkość nie dysponowała [1,2]. Jednak pierwsze odkrycia hydratów nie malowały przed nimi tak barwnej przyszłości. Niemalże jednocześnie Priestley (1790), badając SO_2 oraz Sir Humphrey Davy (1811) zajmując się roztworami wodnymi chloru, zidentyfikowali przypominającą lód substancję jako hydrat [3]. Końcem XIX wieku pierwszy polski wkład do badań nad hydratami miał S. Wróblewski, zajmując się hydratami CO_2 . Złą sławę hydratom przyniosło w 1934 roku odkrycie Hammerschmidt'a. Badając zatykanie się rur podczas przepływu przez nie gazu ziemnego nasyconego wodą wskazał po raz pierwszy hydraty jako przyczynę tego zjawiska. Po owym odkryciu zostały one wciągnięte na listę głównych problemów w przemyśle wydobywczym i przesyłowym ropy i gazu ziemnego. Od tamtej pory prace badawcze skupiły się na tematach prewencji oraz inhibicji, i można przyjąć, iż jest to obecnie najlepiej rozwinięta gałąź wiedzy o hydratách.

Hydrat gazowy jest to substancja składająca się z cząsteczek wody w fazie lodu (cząsteczki „gospodarza”), tworzących struktury klatkowe w warunkach podwyższonego ciśnienia i/lub obniżonej temperatury, w których wnętrzu znajduje się cząsteczka gazu tzw. „gość”. Cząsteczka gazu wewnątrz klatki lodowej ma zadanie stabilizujące sieć krystaliczną wody oddziałując na nią poprzez siły międzycząsteczkowe Van der Waalsa. Stąd też tworzenie hydratów może zachodzić w temperaturach znacznie przekraczających temperaturę krzepnięcia wody. Klasyfikacja struktur hydratowych ze względu na ich budowę oraz tworzące je gazy, zawarta została w tabeli 1.

Zawartość gazu uwięzionego w hydracie jest porównywalna z CNG w temperaturze $0\text{ }^\circ\text{C}$ i 16 MPa [5]. Taka kompresja gazu skłania do zastosowania hydratów jako metody transportu gazu ziemnego [6].

Zjawisko hydratacji dotyczy

prawie wszystkich składników gazu ziemnego wyłączając jedynie gazy szlachetne jak hel czy argon. W warunkach ciśnienia i temperatury spotykanych podczas transportu gazu ziemnego rurociągami nie należy się również spodziewać hydratów azotu lub tlenu, ponieważ ciśnienia nukleacji dla tych składników są odpowiednio 14.3 i 12.5 MPa [7]. Tym bardziej nie należy się spodziewać hydratów wodoru, również w niewielkim stężeniu występującego w gazie ziemnym. Do niedawna sądzono również, że cykliczne węglowodory nie tworzą hydratów, jednakże obecność metanu pozwala im zajmować duże klatki hydratowe mimo ich rozmiarów [8].

Tworzenie się hydratu zachodzi w trzech etapach:

- 1) nukleacja,
- 2) powolny wzrost i
- 3) gwałtowny wzrost hydratu [9].

Nukleację charakteryzuje czas indukcji (czas nukleacji) – czas potrzebny na uformowanie pierwszych kryształów przy danym ciśnieniu i temperaturze przechłodzenia. Przypuszczalnie czas nukleacji jest procesem stochastycznym i nie jest ograniczony transferem masy i ciepła [10]. Temperaturą przechłodzenia (przechłodzeniem) nazywa się różnicę temperatury równowagowej i odpowiednio niższej od niej temperatury eksperymentu. Zaobserwowano, że w warunkach statycznych do inicjacji hydratacji wymagane jest większe przechłodzenie niż w warunkach dynamicznych [11]. Pierwsze ziarna hydratowe powstające w mieszaninie wody z gazem hydratotwórczym mają rozmiar 20–50 nm [10]. Mimo, iż nie mają one większego znaczenia dla przemysłu to stanowią zarodki, na których nastąpi dalszy proces hydratacji. Stwierdzono również, że eksperymentalnie mierzony czas nukleacji jakościowo koreluje ze strukturą

Tab.1. Najważniejsze cechy charakteryzujące struktury hydratowe

Struktura	sl		sII		sIII		
	Sześcienna centrowana		Sześcienna diamentowa		Heksagonalna		
Typ klatek	Małe	Duże	Małe	Duże	Małe	Średnie	Duże
Liczba klatek w komórce pierwotnej sieci krystalicznej	2	6	16	8	2	3	1
Średnica klatek w nm [3]	0.795	0.865	0.782	0.946	0.782	0.812	1.142
Ilość molekuł wody w komórce pierwotnej sieci	46		136		34		
Formuła teoretyczna [4] (wypełnione wszystkie klatki)	$X \times 53/4 \text{ H}_2\text{O}$		$X \times 52/3 \text{ H}_2\text{O}$		$X' \times 5X'' \times 34\text{H}_2\text{O}$ (wypełnione klatki duże i małe – niekoniecznie wszystkie)		
Formuła teoretyczna [4] (wypełnione tylko duże klatki)	$X \times 72/3 \text{ H}_2\text{O}$		$X \times 17 \text{ H}_2\text{O}$		(wypełnione klatki duże i małe – niekoniecznie wszystkie)		

turą krystaliczną hydratu [10]. Czas indukcji mierzy się poprzez obserwacje zmętnienia płynu lub pomiar konsumpcji gazu [12]. Z molekularnego punktu widzenia przechłodzenie jest niewystarczającym parametrem do opisu nukleacji. Bardziej precyzyjny do opisu siły motorycznej (ang. *driving force*) zdaje się być potencjał chemiczny [9]. Reasumując, chociaż przechłodzenie lub odpowiednie sprężenie układu do warunków równowagowych zmienia potencjał chemiczny między cząsteczkami wody a cząsteczkami hydratowoczymi, to może okazać się niewystarczające do utworzenia hydratu, ponieważ do pełnego opisu zjawiska brakuje energii wewnętrznej Gibbsa, związanej z chemicznymi własnościami oddziałujących cząsteczek [10]. Energia ta jest ukryta w wiązaniach Wan der Waalsa, utrzymujących hydrat, mimo iż warunki termodynamiczne układu odejdą od warunków równowagowych.

Powolny wzrost hydratu jest to etap, kiedy obserwuje się wyraźny przyrost objętości zarodka hydratowego, lecz przyrost ten nie jest gwałtowny. Towarzyszy mu konsumpcja gazu oraz obniżenie ciśnienia w układzie. W odpowiednio izolowanym układzie można również zanotować niewielki wzrost temperatury na zewnątrz hydratu, ponieważ tworzenie hydratu jest reakcją egzotermiczną i ciepło tej reakcji przechodzi do otaczającego roztworu. Wielkością, która opisuje wzrost hydratu i jest wystarczająca dla przesyłu gazu rurociągami jest szybkość wzrostu. Obliczenie szybkości wzrostu hydratu daje jakościowy i ilościowy obraz zagrożenia zablokowania rurociągów i możliwość podjęcia stosownych środków zapobiegawczych.

Gwałtowny wzrost kryształów hydratowych to ostatni etap i różni się on od poprzedniego głównie dynamiką przebiegu.

Na podstawie badań tworzenia i wzrostu pojedynczych kryształów wywnioskowano, iż początkowo ignorowany transfer ciepła ma kluczowe znaczenie w dokładnym opisie kinetyki pojedynczych, i jak się przypuszcza, złożonych kryształów [13]. Inne badania natomiast uściślają tę kwestię tak, że tylko wzrost hydratu ograniczony jest transferem masy i ciepła [10].

Ponadto w odróżnieniu od nukleacji, wzrost kryształów jest ograniczony dyfuzją rozpuszczonego gazu w otaczającej hydrat wodzie [10].

Podobnie jak w przypadku nukleacji, szybkość tworzenia w warunkach dynamicznych jest większa niż w warunkach statycznych [11]. Mieszanie, jakie zachodzi w warunkach dynamicznych przyczynia się do lepszego usuwania ciepła formacji hydratu.

W wyżej wspomnianych badaniach nad mechanizmem formacji hydratów głównie posłużyły techniki pomiarowe oparte na rezonansie magnetycznym np. z wykorzystaniem znacznika [14] lub bez [15,16], i spektroskopii Ramana [17]. NMR (ang. *Nuclear Magnetic Resonance*) jest coraz częściej spotykaną metodą w pomiarach własności hydratów, ponieważ pozwala dokładnie zaobser-

wować punkt zestalania się cząsteczek wody tworzącej klatki poprzez ich brak aktywności rezonansowej w polu magnetycznym. Inaczej mówiąc, woda przechodząc w hydrat lub lód staje się przezroczysta dla NMR, gdyż energia pola magnetycznego jest zbyt mała by zerwać wiązania wodorowe. Studium dynamiki transportu faz w emulsjach zostało z powodzeniem przeprowadzone w pracy [18], gdzie technika NMR – odmiana protonowa, pozwoliła dokładniej określić zawartość hydratów w fazie ciekłej mimo ich mikroskopijnych rozmiarów. Jest to obecnie najdokładniejsza metoda do obserwacji formacji i dysocjacji hydratów w ropie naftowej i gazolinie. Dopełnieniem metod pomiarowych jest ich potwierdzenie przez porównanie wyników uzyskanych w różnych laboratoriach.

Dysocjacja jest procesem odwrotnym do hydratacji. Nie wystarczy jednak lekko przekroczyć warunki równowagowe by hydrat się rozpuścił. Hydraty wykazują tzw. stan metastabilności, którego obrazem jest obszar pomiędzy krzywą równowagową tworzenia hydratów a krzywą równowagową dysocjacji [19]. Kiedy temperatura wzrasta powyżej temperatury rozpuszczania lodu (ściślej mówiąc – hydrat absorbuje energię cieplną z otoczenia czego skutkiem jest zerwanie wiązań wodorowych), hydrat uwalnia wodę i gaz. Endotermiczny charakter tej reakcji powoduje zamrażanie otaczającej hydrat wody, przez co buforuje on ciepło a otaczający go lód stanowi izolację termiczną przeciwdziałającą dalszemu rozpuszczaniu oraz barierę zapobiegającą uwalnianiu się gazu na zewnątrz [15]. W odpowiednio wyższych temperaturach i ciśnieniach dysocjacja zachodzi gwałtowniej ze względu na szybszą dyfuzję gazu przez lód.

Metody prewencyjne oraz likwidacja hydratów w rurociągach

Problem prewencji powstawania hydratów w gazociągu sprowadza się do optymalizacji warunków PVT płynącego gazu. Odbywa się to mechanicznie lub chemicznie w zależności od warunków i możliwości.

W przemyśle wydobywczym i przesyłowym gazu powstało wiele metod, które z różnym powodzeniem stosowane są na świecie. Począwszy od wydobycia gazu, stosowane są odpowiednie konstrukcje wgłębne odwiertów, zwężki, cieczowe i elektryczne nagrzewnice odwiertów oraz różnego rodzaju inhibitory. W odróżnieniu od przemysłu wydobywczego, przesyłowy podchodzi do problemu hydratów w nieco inny sposób. Gaz kierowany do sieci przesyłowej podlega kontroli jakości głównie pod względem zawartości wody i cięższych węglowodorów mogących ulec kondensacji. Ma to na celu zminimalizowanie zagrożenia zablokowania gazociągu przez korek hydratowi. Jednakże mimo usilnych starań hydraty stanowią realne zagrożenie podczas transportu gazu rurociągami. Związane jest to głównie z tym, że czystość gazu nie jest wystarczająca w odniesieniu do warunków PT

panujących w gazociągu. Głębsze osuszanie i odgazolowanie gazu ziemnego jest z drugiej strony skomplikowane technologicznie oraz nieekonomiczne. Jedną z metod stosowanych przy wydobyciu gazu, a nie mającą przełożenia ekonomicznego w przemyśle przesyłowym jest optymalizacja natężenia przepływu. Ma to na celu utrzymanie odpowiedniej temperatury gazu (wyższej od temperatury powstawania hydratów) dla danego ciśnienia. Jest to podstawowy parametr, który należy brać pod uwagę podczas programowania wydobycia gazu z odwiertu. Dla małych wydajności przepływu temperatura gazu jest zbliżona do temperatury górotworu na danej głębokości natomiast przy dużej wydajności tj. przy krótkim czasie przebywania na danej głębokości, gaz nie zdąży osiągnąć równowagi termicznej z górotworem i unosi ciepło ku górze. Zwiększenie przepływu zapobiega powstawaniu hydratów aż do osiągnięcia wartości ok. 500 nm³/min (dla standardowych rur wydobywczych), kiedy to zaczynają przeważać efekty prawie adiabatycznego i izentalpowego rozprężania gazu. Gaz płynący w gazociągach przesyłowych ze względu na ich długość i różne miejsca położenia (na powierzchni gruntu, pod powierzchnią, na dnie morskim) jest narażony na zmienne warunki PT często wchodzące w obszar hydratacji, czyli nad krzywą równowagową hydratów. Dlatego prędkość przepływu ma duże znaczenie pod względem strat termicznych wynikających z wymiany ciepła z otoczeniem, a w związku z tym pośrednio wpływa na kształtowanie warunków termodynamicznych gazu. Ciśnienie również odgrywa niemałą rolę i jest najczęściej kompromisem ekonomiczno-ruchowym zoptymalizowanym pod względem zagrożenia hydratowego i odległości między stacjami sprężającymi.

Inną metodą zapobiegawczą tworzeniu się hydratów, ze względów ekonomicznych nie stosowaną w przesyłach jest wyposażenie w dodatkowe rury cyrkulacyjne z ciepłym medium lub przewody elektryczne wysokooporowe owinięte wokół rur. Choć skuteczność obydwu metod podnoszenia temperatury gazu poprzez nagrzewnice jest wysoka to wymagają one nakładów inwestycyjnych niemożliwych do zaakceptowania w przemyśle przesyłowym.

W przemyśle wydobywczym ze względu na wysokie ciśnienia złożowe stosuje się również zwężki dławiące, wykorzystujące efekt Joule'a-Thomsona, obniżające ciśnienie, co częściowo również zapobiega powstawaniu hydratów.

Widać zatem, że chociaż zanieczyszczenie surowego gazu jest znacznie większe niż tego w systemie przesyłowym, możliwości fizycznego zapobiegania hydratacji jest więcej. Dlatego problem powstawania hydratów w gazociągu przesyłowym rozwiązuje się głównie metodami chemicznymi. Stosując odpowiednie środki chemiczne zapobiega się tworzeniu lub osadzaniu kryształów hydratowych. Na dodatki zapobiegające tworzeniu lub rozpuszczające hydraty zwykło się mówić inhibitory, natomiast na dodatki,

które promują efekt tworzenia – surfaktanty. Nie jest to prawidłowy podział, ponieważ surfaktanty mają dwojaki działanie – promujące powstawanie jak i prewencyjne lub rozpuszczające hydrat, a różnią się od inhibitorów głównie sposobem działania. Surfaktanty atakują powierzchnię wykorzystując właściwości adsorpcyjne swoje i hydratu [20]. Poprzez swoją obecność na powierzchni kryształu potrafią zarówno doprowadzić do rozerwania wiązań wodorowych jak również do ułatwienia innym cząsteczkom hydratotwórczym zagnieżdżenia się w klatkach hydratowych. Obecność inhibitorów na powierzchni kryształu z reguły działa destrukcyjnie na sieć krystaliczną wody lub ich adsorpcja zapobiega dalszemu przyrostowi hydratu.

Inhibitory dzielą się na trzy główne grupy – termodynamiczne, kinetyczne (antynukleatory) i dyspersyjne (antyaglomeraty). Dwie ostatnie grupy należą do tzw. inhibitorów LDHI (ang. *Low Dosage Hydrate Inhibitor*), co w wolnym tłumaczeniu oznacza inhibitory, których stężenie nie przekracza 1%.

Inhibitory termodynamiczne są najczęściej stosowanymi w przemyśle wydobywczym i przesyłowym gazu ziemnego na świecie. Ich zaletą jest łatwy i prawie nieograniczony dostęp. Działają na zasadzie zmiany potencjału fazy wodnej i hydratowej. Do tej grupy zaliczają się głównie roztwory soli (roztwory elektrolityczne) oraz alkohole i glikole.

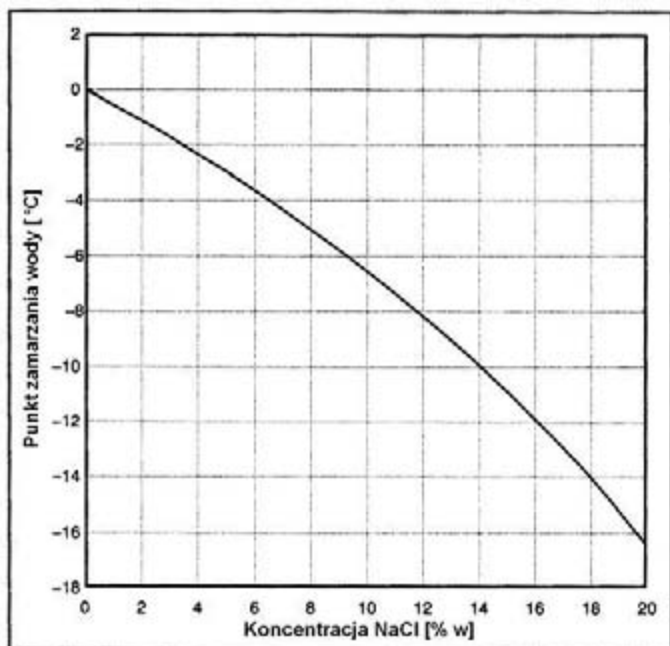
Prace badawcze na temat procesów tworzenia, stabilizacji oraz inhibicji hydratów doprowadziły do różnicowania ról, jakie odgrywają aniony i kationy w rozpuszczalnikach elektrolitycznych [21]. Zasadniczą różnicą jest oddziaływanie (zmiana potencjału) jonów na otaczającą je sieć krystaliczną wody. Z przeprowadzonych doświadczeń nad prewencją powstawania hydratów wynika, iż dla hydratu propanu praktycznie nie ma znaczenia, jaką sól zastosujemy w celu zmiany temperatury przechłodzenia. Główną rolę w stabilizacji sieci przejmują aniony Cl⁻. Stwierdzono również, że dla hydratów metanu i dwutlenku węgla aniony również grają dominującą rolę w tworzeniu i stabilizacji hydratów. W celu wyjaśnienia tego zjawiska skupiono się na pomiarach rozmiarów jonów. Mimo, że kationy Na⁺(0.93 Å) i Mg²⁺(0.96 Å) są mniejsze niż aniony Cl⁻(1.81 Å) i SO₄²⁻(2.4 Å) to w rozpuszczalniku wodnym ich efektywny promień wzrasta znacznie bardziej i wynosi kolejno – dla kationów Na⁺(4 Å) i Mg²⁺(8 Å) i anionów Cl⁻(3 Å) i SO₄²⁻(4 Å). Wynika z tego, iż kationy mają wyższy potencjał wodny niż aniony i to one powinny właśnie odgrywać znaczącą rolę w stabilizacji hydratu, co zupełnie nie zgadza się z doświadczeniami między innymi przeprowadzonymi przez Tromp'a, Neilson'a i Soper'a na roztworze LiCl (10%mol), gdzie stwierdzono o 70% mniejszą liczbę wiązań wodorowych niż jest to w czystej wodzie. Wniosek, jaki płynie z pracy [21] brzmi, iż aniony mają wyższy potencjał akceptorowy wiązań wodorowych niż kationy, ponieważ cząsteczki wody niesymetrycznie

otaczają aniony, natomiast bardzo symetrycznie otaczają kationy. Powoduje to większy wpływ anionów na stabilność hydratów gdyż przez asymetrię wytwarzają większy zasięg oddziaływania (zrywanie i osłabianie wiązań wodorowych w wodzie) niż kationy.

Sól bierze również udział w specyficznym mechanizmie rozpuszczania hydratu. Opisany już wyżej proces dysocjacji, w którym roztopiona woda wokół kryształu zamarza oddając ciepło do wnętrza hydratu i stanowi barierę dla uwalnianego gazu, jest wspomagany przez sól, która rozpuszcza się w uwolnionej wodzie przez hydrat zapobiegając jej zamrażaniu, przez co nie tworzy się bariera lodowa [15]. Obecność soli powoduje dalszą dysocjację hydratu a gaz swobodnie dyfunduje do otaczającego roztworu. Rys. 1 przedstawia temperaturę zamrażania wody w funkcji stężenia soli NaCl.

Stosowanie soli jako inhibitorów w przemyśle przesyłowym napotyka jednak na silne ograniczenie, jakim jest wzrost korozyjności infrastruktury przesyłowej. Jest to główny czynnik wykluczający roztwory soli jako samodzielne inhibitory. Stosuje się ją jedynie w specjalnie przygotowanych mieszankach inhibitorów jako dodatek poprawiający właściwości termodynamiczne.

Przeprowadzone badania nad stabilnością hydratów w środowisku elektrolitycznym poszerzone zostały również o najczęściej stosowany inhibitor, jakim jest metanol. Stwierdzono, iż alkohole w procesie rozpuszczania również zrywają wiązania wodorowe w wodzie, przez co same stają się akceptorami wiązań wodorowych i osłabiają inne otaczające je wiązania wodorowe.



Rys.1. Temperatura zamarzania wody w funkcji stężenia soli NaCl

Kosztom utworzenia wiązań jonowych alkohole i aniony zrywają i osłabiają wiązania wodorowe w otaczającej je wodzie. Jeżeli mimo tego nastąpią warunki do utworzenia się hydratu, będzie on większy i bardziej stabilny niż gdyby powstał w czystej wodzie, ponieważ w procesie stabilizacji będą również brały udział wiązania jonowe. W związku z powyższym metanol jako inhibitor lub np. THF (tetrahydrofuran) jako promotor mają wpływ na właściwości hydratu poprzez oddziaływanie na fazę wodną [22]. By lepiej zrozumieć mechanizm tworzenia hydratu trzeba uzależnić go od mikroskopowych zmian w strukturze fazy wodnej przy obecności promotora lub inhibitora.

Ponadto na formację kryształów mają wpływ nie tylko własności chemiczne alkoholu, ale także rozprzestrzenianie się klastrów wody i alkoholu. Związane jest to z nieciągłością stężenia alkoholu. Zmiany w strukturze tych klastrów w fazie ciekłej mają silny wpływ zarówno inhibitory jak i promujący tworzenie hydratów.

Wyniki badań nad skutecznością inhibitorów termodynamicznych takich jak mieszaniny etylenglikolu (EG) i chlorku sodu (NaCl) na hydraty CO_2 , H_2S i C_2H_6 zostały zawarte w pracy [23]. Analizując efekt obniżenia temperatury tworzenia hydratów dla różnych mieszanin EG i NaCl stwierdzono, że lepsze własności inhibitoryjne ma NaCl. W odniesieniu do wcześniej przedstawionych badań możemy wnioskować, że i tym razem główną rolę w prewencji tworzenia hydratów odgrywa anion Cl^- .

Skuteczność rozpuszczania korków hydratowych zależy od właściwości hydratów (porowatość, obecność fazy ciekłej węglowodorów, obecność ciekłej wody, stopień zasolenia wody [24]), właściwości inhibitorów oraz ich wzajemnego mieszania w systemie. Wybór metody rozpuszczania korka hydratowego staje się działaniem celowym uwzględniając przy tym ekonomikę procesu. Porównanie trzech inhibitorów (metanol, MEG i TEG) pod względem właściwości rozpuszczania korków hydratowych niejednoznacznie wskazuje na metanol jako najlepszy spośród nich [25]. Ze względu na objętość metanol i MEG mają takie same właściwości rozpuszczania hydratów, szczególnie tych mocno porowatych utworzonych pod niskim ciśnieniem. W przypadku korków bardziej zbitych o mniejszej porowatości MEG ustępuje metanolowi ze względu na wyższą gęstość i lepkość, które uniemożliwią mu penetrację porów hydratu. Ponadto MEG przy obecności cięższych węglowodorów zamarza w znacznie wyższej temperaturze niż podaje literatura [25]. Zostało to potwierdzone w badaniach dysocjacji hydratu metanu przy obecności EG oraz oleju silikonowego, który symulował obecność cięższych węglowodorów i powodował tworzenie się warstewki wody dookoła hydratu spowalniając proces dysocjacji [26]. Obecność EG przyspieszała dysocjację poprzez zredukowanie ciepła dysocjacji [27]. Szybkość dysocjacji zależy od stężenia EG oraz wielkości przepływu.

EG jak i inne glikole używane do rozpuszczania hydratów stosuje się w odpowiednio dobranym stężeniu, ponieważ

są to związki posiadające punkt eutektyczny tj. ich skuteczność w dysocjacji hydratów w funkcji stężenia ma pewne maksimum, nie odpowiadające czystemu związkowi (Rys.2). Metanol nie posiada punktu eutektycznego, dlatego skuteczność jego działania wzrasta wraz z jego stężeniem. Oprócz powyższego EG jest również swego rodzaju buforem energetycznym zwiększającym pojemność cieplną układu i zapobiegającym powstawaniu hydratów [27].

Często jednak występują korki hydratowe, których jednolita zbita struktura uniemożliwia wniknięcie w głąb nawet metanolowi. W takich przypadkach jedyną możliwością jest spowodowanie lepszego mieszania układu poprzez cykliczne zmiany ciśnienia po obu stronach korka hydratowego. TEG ze względu na swoją dużą gęstość i lepkość zdecydowanie nie nadaje się do rozpuszczania korków hydratowych.

Nie wszystkie alkohole są inhibitorami hydratów, co więcej, niektóre takie jak izo-propanol tworzą hydraty o strukturze krystalicznej sII [28].

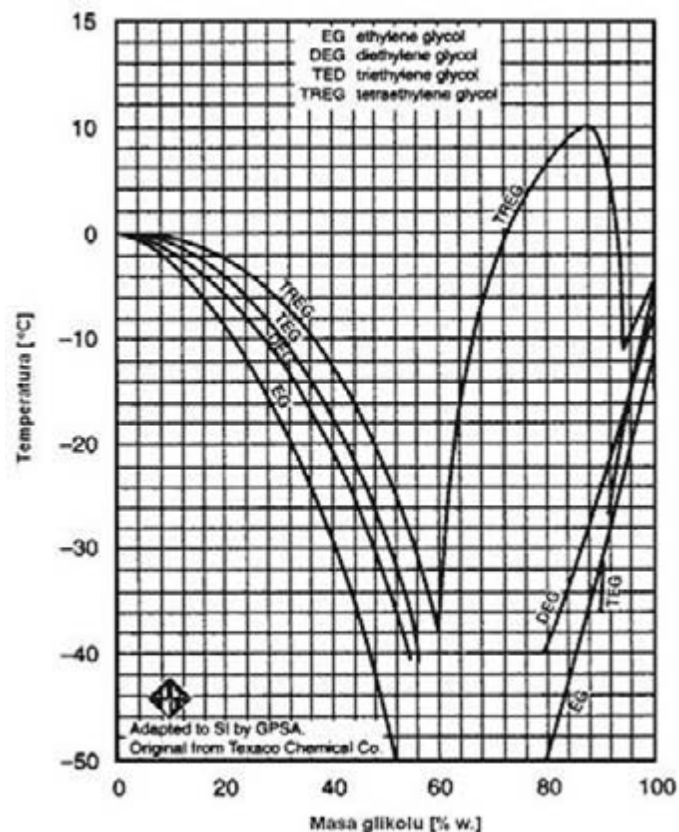
Stosowanie metanolu w niektórych aplikacjach gdzie występuje siarkowódz jest kontrowersyjne, ponieważ obecność H_2S może być produktem metabolizmu specyficznych bakterii, które zasilane metanolem oraz tlenem w nim rozpuszczonym produkują siarkowódz przyczyniając się do jeszcze większego zagrożenia hydratowego [29].

Coraz częściej praktykowane jest sporządzanie stosownych kalkulacji zanim inhibitor zostanie zastosowany w układzie. Do tego wykorzystuje się modele, które z czasem są nowelizowane lub zastępowane przez bardziej dokładne. Mają one za zadanie zaproponowanie środka chemicznego takiego, by możliwie najskuteczniej zapobiegał i/lub rozpuszczał korki hydratowe. Pierwsze modele bazujące na termodynamicznych równaniach stanu i wyznaczające równowagę hydratową układu okazały się niewystarczające, jeżeli pojawiał się inhibitor termodynamiczny. Powstało wiele modeli, które nie obejmowały na raz inhibitorów w postaci alkoholu i soli. Jednym z wielu modeli, który zadowalająco wyznacza równowagi tworzenia hydratów w obecności metanolu oraz elektrolitów, i został potwierdzony doświadczalnie jest model Zuo-Stendby'a [30]. Inną równie udaną metodą na wyznaczenie równowag hydratowych jest zastosowanie modelu Clarck'a-Bischnoi'a [31]. W oparciu o ten model i doświadczenie wykazano, że NaCl jest lepszym inhibitorem niż EG. Nowym podejściem do przewidywania równowag hydratowych jest stworzenie modelu opartego na zmianie aktywności fazy ciekłej w obecności soli [32]. Model ten stosowany jest wraz z modelem Parrish'a do określania temperatury tworzenia hydratów.

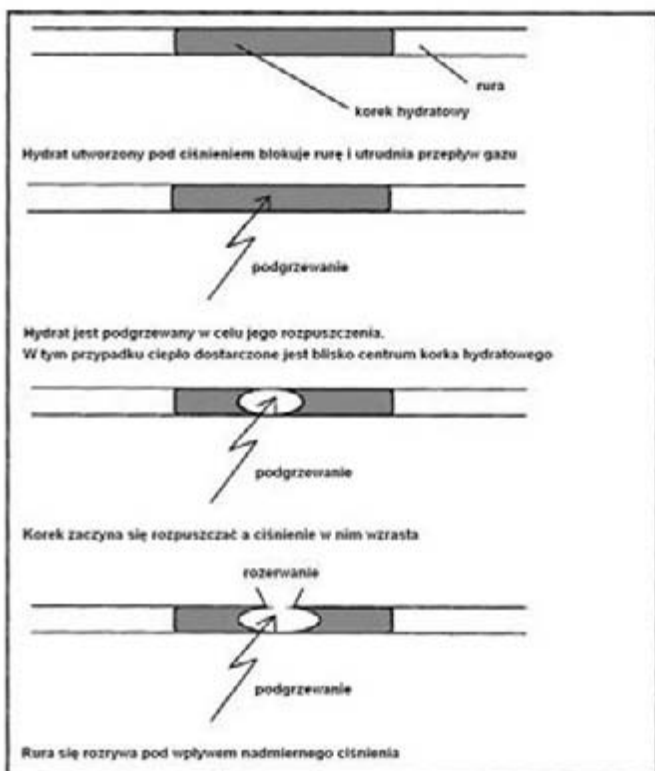
Jednym z najnowszych modeli termodynamicznych do obliczania temperatury tworzenia hydratów różnych cząsteczek hydratotwórczych w roztworach elektrolitycznych alkoholi jest potwierdzony doświadczalnie, zmodyfikowany model Aasberg'a-Petersen'a oparty na zmianie aktywności fazy ciekłej [33].

Powstają też pierwsze programy komputerowe mające za zadanie dobrać odpowiednią metodę rozpuszczania korka w gazociągu. Przykładem jest aplikacja opisana w pracy [34], która może stać się w przyszłości przydatnym narzędziem w zwalczaniu korków hydratowych. Zaproponowano również model dysocjacji korka poprzez obustronną dekompresję do ciśnienia atmosferycznego po obu jego stronach [35]. Doświadczenie mające na celu zweryfikować wspomniany model wykazało, iż korek rozpuszcza się radialnie a nie jak sądzono osiowo wzdłuż gazociągu. Ponadto potwierdzono fakt tworzenia się warstewki lodu dookoła hydratu utrudniającego dysocjację. Wyniki powyższych badań wskazują, iż redukcja ciśnienia powinna odbyć się w możliwie krótkim czasie. Efektem tego będzie osiągnięcie najkrótszego czasu dysocjacji hydratu.

Zarówno metoda podgrzewania rurociągu w miejscu utworzenia się korka jak i wyżej opisane rozwiązanie dekompresji niosą za sobą znaczące zagrożenia. Ogrzewanie w miejscu powstałego korka wiąże się z ryzykiem rozerwania rurociągu (Rys.3). Podczas ogrzewania rurociągu z dysocjacji hydratu powstaje gaz i para wodna zamknięte w małej objętości. 1m³ hydratu zawiera ok. 170 nm³ metanu. Ta proporcja mówi jak wysokie ciśnienie może się wytworzyć wewnątrz korka w miejscu nagrzewania.



Rys.2. Obniżenie temperatury punktu rosy wody w funkcji stężenia glikolu.



Rys.3. Zagrożenie wynikające z ogrzewania korka hydratowego w rurociągu

Zagrożenie wynikające z dekompresji po obu stronach hydratu wynikać może z niesymetrycznego odprężenia gazociągu. Zbyt duża różnica ciśnień po obu stronach może skutkować wystrzeleniem go w stronę niższego ciśnienia z bardzo dużą prędkością. Taki lodowy „pocisk” może uszkodzić urządzenia na trasie gazociągu (Rys.4).

Ze względu na wymagane duże stężenia oraz objętości inhibitorów termodynamicznych i wiążące się z tym koszty eksploatacyjne powstała nowa grupa inhibitorów typu LDHI. Inhibitory te nie są alternatywą do wyżej opisanych inhibitorów termodynamicznych, lecz stanowią celowe uzupełnienie i oferują właściwości umożliwiające ograniczenie ilościowego stosowania środków chemicznych oraz pozwalają utrzymać przez dłuższy okres czasu przepływ gazu, wykluczając straty związane z przewężeniami gazociągów spowodowanymi osadzeniem się hydratów.

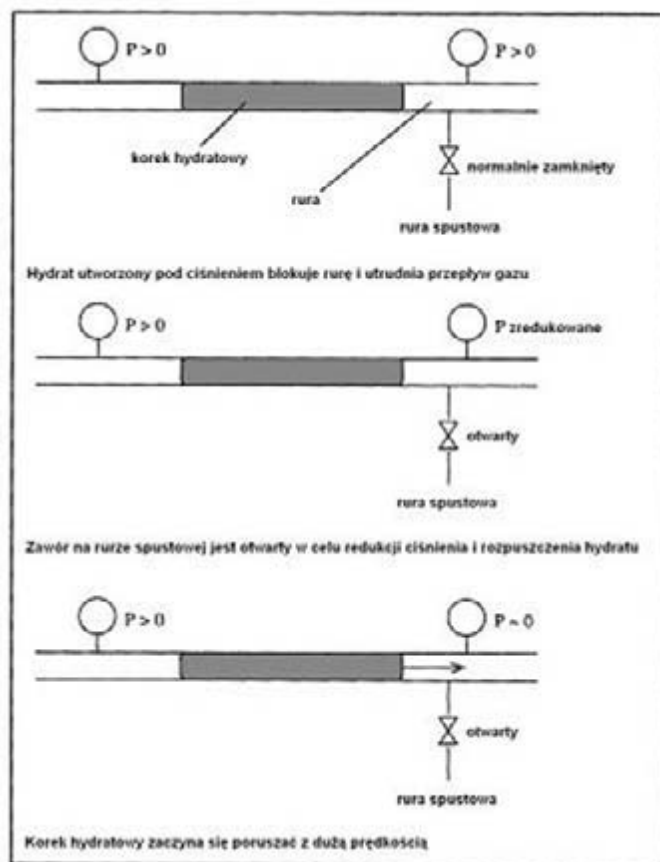
Do opisu działania inhibitorów LDHI konieczne jest sformułowanie pojęcia kinetyki tworzenia hydratu. Najlepiej do tego nadaje się próba unifikacji teorii hydratacji. Przeprowadzona rewizja nad teorią nukleacji i wzrostu przedstawia czterostopniowy proces:

- 1) transport kinetyczny cząstek hydratotwórczych na powierzchnię (określa go średnia powierzchniowa gęstość i właściwości adsorbujących cząstek – wyznaczenie gradientu gęstości powierzchniowej),
- 2) aglomeracja i tworzenie klastrów (skupisk),

- 3) zmiana klastrów w jądra hydratowe,
- 4) wzrost stabilnych jąder hydratowych [36].

Z powyższej teorii wynika, iż kinetyka formacji dotyczy przekształceń w funkcji czasu wczesnych form hydratowych w formy mogące poprzez wzrost oddziaływać z coraz rozleglejszym otoczeniem. Szybkość tworzenia się hydratów w różnych warunkach i z wykorzystaniem różnych cząstek hydratotwórczych stanowiła temat wielu prac badawczych, między innymi pracy nad tworzeniem się hydratów propanu z lodu i gazu oraz z wody i gazu [16]. Istotnym wnioskiem płynącym z tego doświadczenia jest fakt, że hydrat znacznie szybciej powstaje z lodu niż z wody ciekłej, chociaż udział wagowy lodu w hydracie jest taki sam jak w przypadku hydratu powstałego z wody i wynosi 75-80%.

Innym typowym badaniem kinetyki formacji jest pomiar czasu indukcji. Czas potrzebny na utworzenie pierwszych kryształów jest istotnym czynnikiem weryfikującym pracę inhibitora kinetycznego jak również określa właściwości termodynamiczne układu takie jak temperaturę przechłodzenia i ciśnienie powyżej równowagi hydratowej. Odmianą tego pomiaru jest pomiar szybkości przyrostu cząstek hydratowych PSD (ang. *Particle Size Distribution*) [37]. Jest on miarą tych właściwości hydratów, które bezpośrednio wpływają na powstawanie korka.



Rys.4. Zagrożenie wynikające z asymetrycznej dekompresji po obu stronach korka hydratowego.

Kinetykę formacji częściowo określa szybkość wzrostu struktur krystalicznych. Przykładem może być formacja struktury sll z metanu i propanu, gdzie duże klatki powstają dwa razy szybciej niż małe, mimo iż duże są blisko półtora razy większe od małych [14]. Jest to potwierdzenie hipotezy, iż w strukturze sll występuje niewielki stopień wypełniania małych klatek, natomiast duże klatki wypełnione są wszystkie. Na podstawie powyższych badań opracowano kinetyczny model reakcji powierzchniowej. Pomiar, natomiast dokonano przy użyciu metody znacznikowej z wykorzystaniem spektroskopu NMR.

Pierwszą grupą inhibitorów LDHI są inhibitory kinetyczne KHI (ang. *Kinetic Hydrate Inhibitor*), zwane antynukleatorami. Ich działanie zarezerwowane jest w obszarze nukleacji, gdzie ich obecność nie pozwala się rozwijać najmniejszym cząstkom hydratowym, oraz w obszarze wzrostu, gdzie zapobiegają gwałtownemu wzrostowi cząstek hydratowych a częściowo w ogóle hamują wzrost poprzez wydłużenie PSD. Zwykle dodawane są w niewielkich stężeniach, nie przekraczających 1% do inhibitorów termodynamicznych. Są to głównie roztwory wodne (jonowe lub niejonowe) polimerów. Istnieją również niepolimerowe KHI takie jak: bromek terpentylamonianu, butoksymetanol, polieteramina [12] i inne. KHI mają za zadanie maksymalnie wydłużyć czas transportu płynów hydratotwórczych w warunkach termodynamicznych sprzyjających hydratacji. Działanie KHI zależy od składu ciekłych węglowodorów, ciśnienia, zasolenia i innych dodatków występujących w fazie ciekłej oraz stopnia zmieszania. Działają w układach z małą zawartością fazy wodnej. Niepożądaną są duże zmiany zawartości wody w układzie gdyż wpływa to bezpośrednio na stężenie KHI.

Najczęściej stosowanymi inhibitorami KHI są [19]:

- poli(N-winylopirolidon) – PNP,
- poli(N-winylokaprolaktam) – PVCAP,
- poli(N-winylopirolidon/N-winylokaprolaktam) (50/50)
- poli(VP/VC) (50/50),
- terpolimer(N-winylopirolidonu/N-winylokaprolaktamu/N,N-dimetlaminoetylnetakrylu) – (terpolimer) VC-713.

Drugą grupą inhibitorów LDHI są inhibitory dyspersyjne AA (ang. *Anti-agglomerant*), zwane antyaglomeratami. Ich działanie dotyczy niwelowania wzrostu cząstek hydratowych, nie dopuszczania do ich łączenia się i tworzenia większych skupisk. Można je porównać do chemicznego mieszalnika zapobiegającego sklejeniu się kryształów hydratowych w transportowanym płynie. Podobnie jak KHI, antyaglomeraty również występują w stężeniach, nie przekraczających 1% w roztworach inhibitorów termodynamicznych.

W przemyśle stosowane są najczęściej mieszanki KHI i AA, ponieważ dopiero ich wzajemna współpraca skutecznie zapobiega hydratacji i pozwala utrzymać ciągły transport rurociągowy gazu ziemnego.

Zarówno KHI jak i AA opierają się na mechanizmie adsorpcji na powierzchni hydratów. Cztery niejonowe po-

limery przebadane w pracy [38] wykazały silną korelację własności adsorpcyjnych z własnościami inhibitacyjnymi.

Głównym założeniem, jakie postawiono na działanie KHI, ma być całkowite wyeliminowanie trzeciej fazy hydratacji, czyli gwałtownego wzrostu. W związku z tym przeprowadzono badania popularnego polimeru PVCAP przy użyciu gazu syntetycznego [9]. Zauważono, że szybkość wzrostu struktury sl jest większa niż struktury sll. Przypuszczalnie efekt ten wynika, iż sl wykazuje lepszą symetrię niż sll. Stwierdzono również, że efekt działania KHI zależy od oddziaływania między aktywną grupą inhibitora a zdefiniowanym miejscem wzrostu na powierzchni kryształu. Okazało się również, że PVCAP jest bardziej skuteczny wobec sll niż wobec sl. Wzrost temperatury przechłodzenia osłabił właściwości KHI. Podobny skutek zaobserwowano przy stałej temperaturze i podniesionym ciśnieniu powyżej 90 barów.

Wykazano również skuteczność działania wybranych KHI i AA na uformowany pojedynczy kryształ hydratu [39]. Badanie to potwierdza oddziaływanie LDHI nie tylko na skupiska krystaliczne, ale także na pojedyncze kryształy.

Mniejszym zainteresowaniem pod względem prewencji i dysocjacji hydratów cieszą się surfaktanty. W pracy [40] badano wpływ surfaktantów niejonowych i anionowych na formację i dysocjację hydratów. Wyniki wykazały, iż surfaktanty niejonowe mają większy wpływ na zmianę entalpii składnika gazowego niż surfaktanty jonowe.

Kolejną pracą dotyczącą badania skuteczności inhibitorów kinetycznych jest praca poświęcona dwóm monomerom AA (amid akrylu) i AMPS (sulfonian-akrylamidometylopropanu sodu) [37], w ramach której mierzono czas indukcji oraz PSD. Stężenie 50/50 monomerów AA/AMPS zaowocowało największym wydłużeniem czasu indukcji. Zauważono również, że im większe całkowite stężenie monomerów w roztworze tym większy efekt inhibitacyjny, widoczny w pomiarze PSD.

Prowadzi się również badania komercyjnych inhibitorów używanych już w przemyśle, by zgromadzić możliwie dużą ilość danych, które służyć będą później w celach porównawczych w odniesieniu do nowo odkrytych środków. Badania odkrytego przez BP inhibitora THI-178, którego nazwa handlowa brzmi Hytreat, wykazały skuteczność działania już przy stężeniu 500 ppm [41]. Podobnie jak w przypadku inhibitorów AA i AMPS stwierdzono, że im wyższa koncentracja THI-178 tym większą można osiągnąć temperaturę przechłodzenia. Skuteczność działania zależy również od ciśnienia i od natężenia przepływu, ponieważ formacja hydratu to proces dynamiczny przebiegający w czasie. Przeprowadzono również testy nowego inhibitora również odkrytego przez BP Amaco, o nazwie handlowej Hytreat-530, opracowanego dla potrzeb przesyłania wielofazowego płynu (gaz, woda, ropa, gazolina) ze złóż położonych na Morzu Północnym [42]. Wyniki ba-

dań wykazały, iż stężenie 2000 ppm THI spełnia wymagania zimowe, natomiast stężenie 1000 ppm tego samego inhibitora spełnia oczekiwania letnie.

Wśród licznych badań na uwagę zasługują również te, poświęcone nowej klasie inhibitorów kinetycznych, którymi są AP (pirolidyna akrylowa) i IP (izopropylacryloamid) [20]. Działanie tych inhibitorów odbywa się na dwa sposoby:

- 1) grupa karboksylowa polimeru łączy się wiązaniem wodorowym z powierzchnią kryształu, gdzie znajduje się pusta komórka,
- 2) nie został jeszcze poznany, chociaż wiadomo, że nie daje efektu inhibicji.

Przeprowadza się również symulacje dynamiki molekularnej, których rezultatem jest np. potwierdzenie mechanizmu działania inhibitora LDHI typu zamek-klucz [43] lub opracowanie narzędzia matematycznego do odkrywania nowych inhibitorów KHI bez konieczności przeprowadzania eksperymentów [44]. W odróżnieniu od symulacji przeprowadza się również badania przy użyciu licznej grupy stosowanych w przemyśle inhibitorów, które mają na celu opracowanie matematycznego narzędzia, oparte go na eksperymentalnych korelacjach, do oceny skuteczności działania w różnych układach [45].

Inhibitory termodynamiczne takie jak metanol są skuteczne, lecz wymagają dużego udziału procentowego w roztworze, by z powodzeniem zapobiegać powstawaniu hydratów [46]. Inhibitory kinetyczne takie jak polimer N-vinyl-2-pirrolidon w zawartości ok. 1% tylko lekko przesuwają krzywą równowagową tworzenia hydratów, ale ich główną rolą jest zapobieganie wzrostowi kryształów podczas schładzania lub sprężania gazu. Wtedy to obniżają temperaturę tworzenia hydratów o kilka stopni i na długi okres czasu stanowią przeciwdziałanie.

Na podstawie innych szeroko zakrojonych badań na temat kinetyki formacji i dysocjacji z udziałem różnych typów inhibitorów stwierdzono, iż przechłodzenie wymagane do rozpoczęcia formacji wzrasta wraz z ciśnieniem w układzie [11]. Ponadto wykazano, że inhibitory termodynamiczne obniżają temperaturę formacji, obniżają przechłodzenie wymagane do rozpoczęcia formacji oraz przyspieszają formację i akumulację, natomiast KHI lub AA nie obniżają znacząco temperatury formacji, ale obniżają mechaniczną wytrzymałość kryształów. Jak już wcześniej zostało wspomniane, szybkość akumulacji na powierzchni kryształu związana jest z adsorpcją i z dyfuzją przez cienki film hydratowy na powierzchni gaz-woda. Natomiast kinetyka dysocjacji zależy od składu gazu tworzącego hydrat, czasu trwania hydratu oraz typu kryształów. Najważniejszymi przyczynami dysocjacji hydratu są: transfer ciepła, desorpcja i dyfuzja. Kolejny istotny wniosek, który dostarcza praca [11] jest fakt, iż temperatura dysocjacji masywnych kryształów, uformowanych przy obecności inhibitorów kinetycznych jest znacznie wyższa niż tych uformowanych z czystej wody.

Dla przemysłu przesyłowego ważnym wnioskiem jest ten, iż procesy formacji i dysocjacji są silnie korozyjne, ponieważ kondensują one wodę w układzie.

Podsumowanie

Gaz ziemny transportowany gazociągami stanowi dogodny środowisko do tworzenia się hydratów. Wysokie ciśnienie i nierzadko niska temperatura stwarzają termodynamiczne warunki do inicjacji nukleacji. W ten sposób wytworzona siła motoryczna jest warunkiem koniecznym do zapoczątkowania hydratacji, a niekiedy również wystarczającym.

Zapoczątkowana przez Hammerschmidta i trwająca do dziś walka z hydratami opiera się głównie na chemii, w ostatnim czasie wspomaganą symulacjami komputerowymi. Z drugiej strony, postęp tej gałęzi nauki ograniczony jest warunkami ekonomicznymi, które wyznaczają zakres prac nad tym problemem. Mimo bezwzględnych reguł ekonomii okazuje się, że jest to najlepszy sposób na osiągnięcie celu, którym jest przesył gazu ziemnego z możliwie minimalnymi potrzebnymi do tego nakładami energii. Ważnym czynnikiem, pozwalającym znacząco zredukować koszty transportu gazu ziemnego jest zastosowanie odpowiedniego dodatku zapobiegającego tworzeniu hydratów. Niemalże od samego odkrycia hydratów gazu ziemnego stosowany jest metanol. Jednak powoli zostaje on wyparty przez środki chemiczne (głównie polimerowe), które nieznacznie tylko zmieniają potencjały w mieszaninie gazu i pary wodnej. Ich działanie opiera się głównie na adsorpcji na powierzchni hydratów, przez co blokują wzrost i aglomerację powstałych już kryształów. Znikome stężenia potrzebne do skutecznego działania, w porównaniu do inhibitorów takich jak metanol, stawiają inhibitory LDHI wyżej uwzględniając kryteria ekonomiczne. Ponadto coraz większa dbałość o jakość gazu pod względem zanieczyszczeń różnymi substancjami wyraźnie wskazuje na słuszność zastosowania inhibitorów LDHI.

Gros inhibitorów to polimery, których różnorodność jest prawie nieograniczona. Dlatego należy się spodziewać dużego postępu w odkryciach polimerowych środków chemicznych zapobiegających hydratacji lub ograniczających jej skutki w transporcie gazu.

Działania, mające na celu udrażnianie zatłoczonych przez korki hydratowe gazociągów, wydają się pozostać nadal zdominowane udziałem inhibitorów termodynamicznych, których skuteczność jest jak dotąd niezastąpiona.

Literatura

1. Warowny W., Lorenc M., Zastosowanie hydratów w transporcie gazu ziemnego, IX Krajowa Konferencja GAZTERM, Międzyzdroje, 2006.
2. Lorenc M., Separacja kwaśnych składników mieszanin gazowych z wykorzystaniem hydratów, artykuł wysłany do druku w „Gaz, Woda i Technika Sanitarna”, 2006.
3. Warowny W., Wprowadzenie do wiedzy o gazohydratach (raczej hydratách), Seminarium Wydziałowe, Politechnika Warszawska, Wydział BMiP (www.ich.pw.plock.pl – aktualności/rok akademicki 2003/2004).
4. Carroll J., Natura gas hydratem, A guide for engineers, Gulf Professional Publishing, 2003.

5. Sloan E.D. Jr., Clathrate Hydrates: The Other Common Solid Water Phase, "Ind. Eng. Chem. Res.", 2000, 39, 3123-3129.
6. Warowny W. Lorenc M., Hydraty w transporcie i magazynowaniu gazu ziemnego, „Gaz, Woda i Technika Sanitarna”, 2006, 10, 24-31.
7. Spencer D.F., U.S. Pat. No. 5,700,311, Methods of selectively separating CO₂ from a multicomponent gaseous stream, 1997.
8. Nakamura T., Sugahara T., Ohgaki K., Stability Boundary of the Structure-H Hydrate of cis-1,4-Dimethylcyclohexane Helped by Methane, "J. Chem. Eng. Data", 2004, 49, 99-100.
9. Svartaas T.M., Kelland M.A., Dybvik L., Experiments Related to the Performance of Gas Hydrate Kinetic Inhibitors, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 744-752.
10. Christiansen R.L., Bansal V., Sloan E.D. Jr., Avoiding Hydrates in the petroleum industry: Kinetics of Formation, SPE, 1994, 27994.
11. Makogon Y.F., Devarakonda S., Selim M.S., Sloan E.D. Jr., Kinetics and Mechanisms of Gas Hydrate Formation and Dissociation with Inhibitors, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com - Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 777-796.
12. M.A. Kelland, History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors, Praca uczelniana – Uniwersytet Stavanger, Norwegia, 2005.
13. Bollavaram P., Devarakonda S., Selim M.S., Sloan E.D. Jr., Growth Kinetics of Single Crystal sII Hydrates Elimination of Mass and Heat Transfer Effects, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 533-543.
14. Kini R.A., Dec S.F., Sloan E.D. Jr., Methane + Propane Structure II Hydrate Formation Kinetics, "J. Phys. Chem. A", 2004, 108, 9550-9556.
15. Circone S., Stern L.A., Kirby S.H., The Role of Water in Gas Hydrate Dissociation, "J. Phys. Chem. B", 2004, 108, 5747-5755.
16. Giavarini C., Maccioni F., Santarelli M.L., Formation Kinetics of Propane Hydrates, "Ind. Eng. Chem. Res.", 2003, 42, 1517-1521.
17. Uchida T., Okabe R., Mae S., Ebinuma T., Narita H., In Situ Observations of Methane Hydrate Formation Mechanisms by Raman Spectroscopy, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 593-601.
18. Gao S., House W., Chapman W.G., Detecting Gas Hydrate Behavior in Crude Oil Using NMR, "J. Phys. Chem. B", 2006, 110, 6549-6552.
19. Lubaś J., Doświadczalno-teoretyczne studium zjawisk powstawania i dysocjacji hydratów gazu ziemnego, Instytut Nafty i Gazu w Krakowie Oddział w Krośnie, 2002.
20. Kelland M.A., Svartaas T.M., Øvsthus J., Namba T., A New Class of Kinetic Hydrate Inhibitor, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 281-293.
21. Lua H., Matsumoto R., Tsuji Y., Oda H., Anion plays a more important role than cation in affecting gas hydrate stability in electrolyte solution? – a recognition from experimental results, "Fluid Phase Equilibria", 2001, 178, 225-232.
22. Yamamoto Y., Nagashima K., Kornai T., Wakasaka A., Effect of Inhibitor Methanol on the Microscopic Structure of Aqueous Solution, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com - Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 797-806.
23. Majumdar A., Mahmoodaghdam E., Bishnoi P.R., Equilibrium hydrate formation conditions for hydrogen sulfide, carbon dioxide, and ethane in aqueous solutions of ethylene glycol and sodium chloride, "J. Chem. Eng.", 2000, 45, 20-22.
24. Austvik T., Li X., Gjertsen L.H., Hydrate Plug Properties Formation and Removal of Plugs, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 294-303.
25. Li X., Gjertsen L.H., Austvik T., Thermodynamic Inhibitors for Hydrate Plug Melting, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 822-831.
26. Kawamura T., Sakamoto Y., Ohtake M., Yamamoto Y., Komai T., Haneda H., Dissociation Behavior of Pellet-Shaped Methane Hydrate in Ethylene Glycol and Silicone Oil. Part 1: Dissociation above Ice Point, "Ind. Eng. Chem. Res.", 2006, 45, 360-364.
27. Fan S., Zhang Y., Tian G., Liang D., Li D., Natural Gas Hydrate Dissociation by Presence of Ethylene Glycol, "Energy & Fuels", 2006, 20, 324-326.
28. Østergaard K.K., Tohidi B., Anderson R., Todd A.C., Danesh A., Can 2-Propanol Form Clathrate Hydrates?, "Ind. Eng. Chem. Res.", 2002, 41, 2064-2068.
29. Lorenc M., Wpływ metanolu na zawartość siarkowodoru w gazie ziemnym, Seminarium zakładowe, PGNiG w Warszawie Oddział w Sanoku, 2006.
30. Zuo J.Y., Zhang D., Ng H-J., Representation of Hydrate Phase Equilibria in Aqueous Solutions of Methanol and Electrolytes Using an Equation of State, "Energy & Fuels", 2000, 14, 19-24.
31. Eichholz C., Majumdar A., Clarke M.A., Oellrich L.R., Bishnoi P.R., Experimental Investigation and Calculation of Methane Hydrate Formation Conditions in the Presence of Ethylene Glycol and Sodium Chloride, "J. Chem. Eng. Data", 2004, 49, 847-851.
32. Jøssang A., Stange E., Calculation of Gas Hydrate Equilibrium in Presence of Aqueous Salt Solutions Using a New Predictive Activity Model, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 807-821.
33. Javanmardi J., Moshfeghian M., Maddox R.N., Application and Extension of Aasberg-Petersen Model for Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in Mixtures of Aqueous Electrolyte Solutions and Alcohol, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 713-721.
34. Borthne G., Bloys B., Hydrate Plug Computer Tool, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 350-354.
35. Peters D., SELIM M.S., Sloan E.D. Jr., Hydrate Dissociation in Pipelines by Two-Sided Depressurization Experiment and Model, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 304-313.
36. Kvamme B., A Unified Nucleation Theory for the Kinetics of Hydrate Formation, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 496-501.
37. Gingotti B., Sinquin A., Durand J.P., Palermo T., Study of Methane Hydrate Inhibition Mechanisms Using Copolymers, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 766-776.
38. King H.E. Jr., Hutter J.L., Lin M.Y., Sund T., Polymer conformations of gas-hydrate kinetic inhibitors: A small-angle neutron scattering study, "Journal Of Chemical Physics", 2000, 112, 5.
39. Larsen R., Knight C.A., Rider K.T., Sloan E.D. Jr., Growth and Inhibition of Ethylene Oxide Clathrate Hydrate, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 441-451.
40. Karaaslan U., Parlaktuna M., On the Dissociation of Natural Gas Hydrates from Surfactant Solutions, "Energy & Fuels", 2001, 15, 241-246.
41. Palermo T., Goodwin S.P., Pilot Loop Tests of a Threshold Hydrate Inhibitor, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 339-349.
42. Palermo T., Argo C.B., Goodwin S.P., Henderson A., Flow Loop Tests on a Novel Hydrate Inhibitor to be Deployed in the North Sea ETAP Field, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 355-365.
43. Storr M.T., Rodger P.M., A Molecular Dynamics Study of the Mechanism of Kinetic Inhibition, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 669-677.
44. Freer E.M., Sloan E.D. Jr., An Engineering Approach to Kinetic Inhibitor Design Using Molecular Dynamics Simulations, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 651-657.
45. Monfort J.P., Jussaume L., El Hafaia T., Canselier J.P., Kinetics of Gas Hydrates Formation and Tests of Efficiency of Kinetic Inhibitors Experimental and Theoretical Approaches, "Annals of the New York Academy of Sciences", (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 2000, 912, 653-665.
46. Hutter J.L., King H.E. Jr., Lin M.Y., Polymeric Hydrate-Inhibitor Adsorption Measured by Neutron Scattering, "Macromolecules", 2000, 33, 2670-2679.



Mgr inż. **Maciej Lorenc** (1979) Absolwent Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej, obecnie jest pracownikiem Działu Eksploatacji Gazu Ziemnego w Polskim Górnictwie Naftowym i Gazownictwie Oddział w Sanoku