

**СУСПЕНЗИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В НЕФТЯХ:  
ЧАСТЬ 1. ОБРАЗОВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ****А.Ю. Манаков<sup>1</sup>, Е.Ю. Шиц<sup>2</sup>, О.О. Цеков<sup>3</sup>, Т.П. Адамова<sup>1</sup>, В.В. Корякина<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Институт Неорганической Химии им. Николаева СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск, Российская Федерация, 630090

E-mail: manakov@niic.nsc.ru, adamova@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН», ул. Перовского 2, Якутск, Российская Федерация, 677980

E-mail: l.u.shitz@mail.ru

<sup>3</sup>ООО «Иркутская нефтяная компания», пр-кт Большой Литейный, д. 4, Иркутск, Российская Федерация, 664007

E-mail: tsekov\_oo@irkutskoil.ru

<sup>4</sup>Институт естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, ул. Белинского 58, Якутск, Российская Федерация, 677000

E-mail: kvladilina@mail.ru

*В обзоре приведена информация о проведенных в последние 20 лет исследованиях, посвященных образованию и применению суспензий газовых гидратов в нефтях. Представлены наиболее распространенные математические модели, описывающие механизмы и динамику образования гидратных суспензий в нефти, в частности универсальная модель CSMHyK (The Colorado School of Mines Hydrate Kinetics model). Данная модель предусматривает первоначальное образование эмульсии воды в нефти, далее происходит первоначальное образование гидрата в виде коры на поверхности капель эмульсии и дальнейший рост гидрата за счет постепенного утолщения этой коры за счет диффузии газа в объем водных капель. Рассмотрена и предложенная недавно альтернативная модель, предусматривающая возможность разрушения гидратной коры и дальнейшего роста гидрата в виде сложных льдогидратных агрегатов. Далее рассмотрена информация о различных классах веществ, способных стабилизировать суспензии газовых гидратов – так называемых антиагломерантах. Показано, что антиагломеранты являются надежным средством предотвращения образования гидратных пробок в трубопроводах; антиагломеранты способны диспергировать гидрат в практически любых условиях независимо от состава газа, состава раствора, переохлаждения и т.д. Наконец, в заключительной части обзора рассмотрены технологии ColdFlow и HYDRAFLOW, предусматривающие совместную транспортировку нефти и попутного нефтяного газа в виде газогидратной нефтяной суспензии. В первой из них устойчивость эмульсии обеспечивается отсутствием на поверхности гидратных частиц пленки свободной воды, благодаря чему действующие на частицы в потоке сдвиговые силы оказываются способными предотвращать их коагуляцию/адгезию на стенки и разрушать уже образовавшиеся агрегаты. Технология HYDRAFLOW предусматривает использование антиагломерантов.*

**Ключевые слова:** газовый гидрат, нефть, образование суспензии, ColdFlow, HydraFlow, антиагломеранты

**Для цитирования:**

Манаков А.Ю., Шиц Е.Ю., Цеков О.О., Адамова Т.П., Корякина В.В. Суспензии газовых гидратов в нефтях: часть 1. образование и использование. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 4. С. 20–31. DOI: 10.6060/rcj.2024684.3.

**For citation:**

Manakov A.Yu., Shits E.Yu., Tsekov O.O., Adamova T.P., Koryakina V.V. Suspensions of gas hydrates in oil: part 1. formation and utilization. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 20–31. DOI: 10.6060/rcj.2024684.3.

## SUSPENSIONS OF GAS HYDRATES IN OIL: PART 1. FORMATION AND UTILIZATION

A.Yu. Manakov<sup>1</sup>, E.Yu. Shits<sup>2</sup>, O.O. Tsekov<sup>3</sup>, T.P. Adamova<sup>1</sup>, V.V. Koryakina<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Lavrentieva Ave. 3, Novosibirsk, Russian Federation, 630090

E-mail: manakov@niic.nsc.ru, adamova@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Federal Research Center “Yakut Scientific Center SB RAS”, st. Perovskogo 2, Yakutsk, Russian Federation, 677980

E-mail: l.u.shitz@mail.ru

<sup>3</sup>OOO Irkutsk Oil Company, pr-kt Bolshoy Liteyny, 4, Irkutsk, Russian Federation, 664007

E-mail: tsekov\_oo@irkutskoil.ru

<sup>4</sup>Institute of Natural Sciences, North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, Belinsky st. 58, Yakutsk, Russian Federation, 677000

E-mail: kvladilina@mail.ru

*The review provides information on studies conducted over the past 20 years devoted to the formation and use of gas hydrate suspensions in oils. The most common mathematical models describing the mechanisms and dynamics of formation of hydrate suspensions in oil are presented, in particular the universal model CSMHyK (The Colorado School of Mines Hydrate Kinetics model). This model provides for the initial formation of an emulsion of water in oil, then the initial formation of a hydrate in the form of a crust occurring on the surface of emulsion droplets and further growth of the hydrate due to gradual thickening of this crust due to gas diffusion into the volume of water droplets. A recently proposed alternative model is also considered, which provides for the possibility of destruction of the hydrate crust and further growth of the hydrate in the form of complex ice hydrate agglomerates. Information on various classes of substances capable of stabilizing gas hydrate suspensions – so-called anti-agglomerants. It has been shown that anti-agglomerants are a reliable means of preventing the formation of hydrate plugs in pipelines; anti-agglomerants are capable of dispersing hydrate under virtually any conditions, regardless of the gas composition, solution composition, supercooling, etc. Finally, the final part of the review examines ColdFlow and HYDRAFLOW technologies, which provide for the combined transportation of oil and associated petroleum gas in the form of a gas hydrate oil suspension. In the first of them, the stability of the emulsion is ensured by the absence of a film of free water on the surface of the hydrate particles, due to which the shear forces acting on the particles in the flow are capable of preventing their cohesion/adhesion to the walls and destroying the already formed agglomerates. The HYDRAFLOW technology involves the use of anti-agglomerants.*

**Keywords:** gas hydrate, oil, suspension formation, ColdFlow, HYDRAFLOW, anti-agglomerants

### ВВЕДЕНИЕ

Гидраты газов – твердые вещества, в которых связанные водородными связями молекулы воды строят трехмерный каркас. В полостях этого каркаса находятся молекулы газов либо легколетучих жидкостей. Подробную информацию о различных аспектах газогидратной проблематики можно найти в работах [1-6].

В данном обзоре будут рассматриваться гидраты двух структурных типов: кубическая структура I (KC-I, sI) и кубическая структура II (KC-II, sII).

Гидраты структуры KC-I образуют такие газы как метан, этан, CO<sub>2</sub>, ксенон и другие с близкими размерами молекул. Гидраты структуры KC-II образуются газами (легколетучими жидкостями) с более крупными размерами молекул (пропан, тетрагидрофуран, циклопентан, изобутан и др.), либо их смесями с газами, самостоятельно образующими гидраты KC-I. Так, например, образующиеся в морских отложениях и зоне вечной мерзлоты природные газовые гидраты преимущественно имеют структуру KC-I, так как основным газом-гидратообразователем в них является метан. Попутный

нефтяной газ, как и метан-пропановые смеси, содержащие более 0.2 об% пропана, за счет наличия в газе-гидратообразователе тяжелых углеводородов, имеют структуру КС-II.

По своим физическим свойствам газовые гидраты в основном близки к свойствам гексагонального льда, исключение – аномально низкая теплопроводность гидратов. Гидраты имеют нестехиометрический состав, причем равновесное содержание гидратообразователя в гидрате увеличивается при увеличении давления и уменьшении температуры.

Известно, что одной из серьезных проблем нефтедобычи является экономически эффективная утилизация попутного нефтяного газа. Одним из рассматриваемых решений являются технологии совместной транспортировки нефти и попутного газа в виде газогидратной суспензии. В данном обзоре сделана попытка рассмотреть современное состояние дел в области исследований образования и использования гидратных суспензий.

#### ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТНЫХ СУСПЕНЗИЙ ИЗ ЭМУЛЬСИЙ ВОДЫ В НЕФТЯХ

Для образования и стабильного существования газовых гидратов необходимы температуры ниже комнатной и, в большинстве случаев, повышенное давление. Динамика образования газовых гидратов характеризуется временем индукции и скоростью роста гидрата. Время (период) индукции – время, в течение которого в исходной метастабильной системе появляются способные к самостоятельному росту зародыши новой фазы и начинается их рост [2]. Это случайная величина, для которой положение максимума распределения и ширина распределения уменьшаются при увеличении отклонения системы от равновесного состояния. Такое отклонение характеризуется движущей силой процесса, при прочих постоянных условиях выражающуюся как разность текущих и равновесных давлений или температур, либо превышение концентрации растворенного гидратообразователя над равновесной. Кроме того, время индукции зависит от объема образца, причем чем больше объем, тем ниже время индукции. Скорость роста гидрата прямо пропорциональна площади поверхности контакта воды и гидратообразователя, движущей силы процесса (см. выше), а также от возможных ограничений массопереноса реагирующих компонентов в зону реакции и отводом тепла [2]. Очевидно, что площадь контакта фаз зависит от скорости перемешивания системы, дисперсности компонентов этих систем и т.д.

Рассмотренные в работах [7, 8] концептуальные модели образования гидратов в многофазных потоках вода – нефть – газ при разных соотношениях количеств фаз схематично представлены на рис. 1. Все модели включают одинаковые стадии: (1) полное или частичное диспергирование воды в нефти, либо диспергирование газа в воде, (2) образование гидрата на диспергированных элементах, (3) агломерации полученных гидратных частиц и, (4) слипании их в газогидратную пробку.

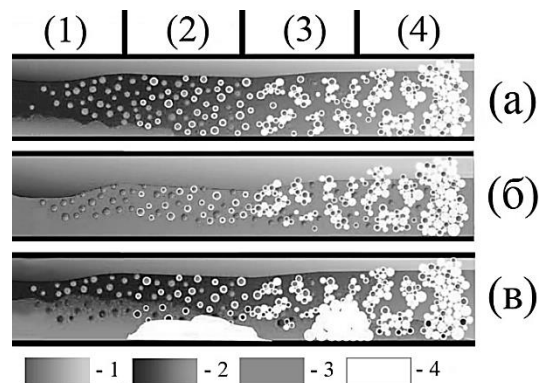


Рис. 1. Варианты концептуальных моделей образования гидратов и газогидратных пробок в многофазных потоках. Обозначения фаз: 1 – газ, 2 – нефть, 3 – вода, 4 – гидрат. Пояснения см. в тексте. Переработано из [8]

Вариант (а) соответствует полному эмульгированию воды в нефти, обычно наблюдается при малом относительном содержании воды и больших скоростях потока, (б) – при малом содержании нефти, (в) соответствует частичному эмульгированию воды, он характерен для высокого влагосодержания и/или малых скоростей потока.

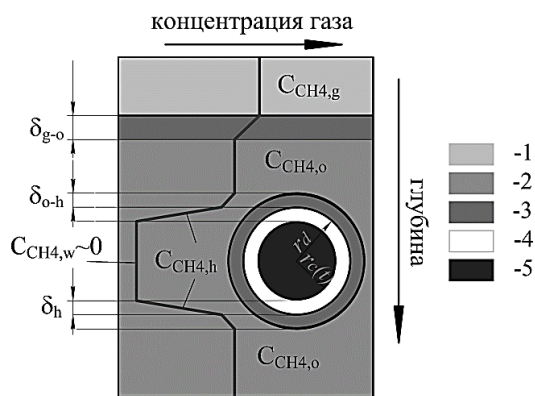


Рис. 2. Концентрационный профиль на границе раздела газ-нефть и поперек капли воды при гидратообразовании. Обозначения фаз: 1 – газ, 2 – нефть, 3 – концентрационные переходные слои в нефти, 4 – гидрат, 5 – вода. Толстая сплошная линия схематично отображает концентрацию газа в соответствующей фазе. Переработано из [7].

Кинетическая модель образования гидрата для представленного на рис. 1(а) сценария рассмотрена в работе [7] (рис. 2). Именно эта модель и ее модификации в настоящее время используется чаще всего для описания образования гидратных суспензий в нефтях. Модель предполагает наличие двух фаз: эмульсии воды в нефти и газообразного гидратообразователя. Эмульсия интенсивно перемешивается. На первой стадии происходит насыщение нефтяной фазы гидратообразователем и полное диспергирование воды. При образовании гидрата происходит быстрое зарастание поверхности водных капель гидратной пленкой. Предполагается, что размер образующихся гидратных частиц не отличается от размера исходных капель воды. Далее рост гидрата происходит по направлению к центру частицы за счет диффузии растворенного газа сквозь пленку гидрата к остающейся внутри гидратной оболочки воде (модель сжимающейся сферы).

Рассматривается кинетика роста гидратной пленки после формирования тонких гидратных оболочек на всех водных каплях. Рост гидрата происходит за счет переноса гидратообразователя из газовой фазы к контактирующей со свободной водой внутренней поверхностью гидратной оболочки. Перенос гидратообразователя из газовой фазы в нефть лимитируется адсорбцией газа на поверхности нефти и диффузией газа в объем сквозь тонкий граничный слой  $\delta_{g-o}$ . (рис. 2). В объеме нефти концентрация гидратообразователя предполагается постоянной за счет перемешивания. Второй лимитирующий скорость процесса барьер возникает при диффузии гидратообразователя в двух переходных слоях: диффузионном слое вокруг частицы гидрата  $\delta_{o-h}$  и собственно, в изменяющемся со временем по толщине гидратном слое толщиной  $r_d - r_c(t) = \delta_h$  (рис. 2). Под концентрацией метана в слое гидрата здесь подразумевается концентрация находящегося в порах свободного газа, а не гидратного газа. Растворимость газов в жидкой воде в присутствии гидрата на порядки ниже, чем в нефтях, что и отображено на рис. 2. Увеличение интенсивности перемешивания приводит к интенсификации всех описанных процессов за счет (а) увеличения поверхности контакта фаз (уменьшение размеров капель эмульсии и, соответственно, увеличение поверхности контакта жидкость – газ) и (б) уменьшения толщины соответствующих диффузионных слоев. Поскольку коэффициенты диффузии газов в твердом теле на 5 порядков меньше, чем для газов в жидкости, лимитирующей стадией

роста гидрата в этой модели является диффузия через слой твердого гидрата, поэтому наличием диффузии в слое  $\delta_{o-h}$  можно пренебречь. Возможной замедленностью теплопереноса в данной модели пренебрегают; предполагается, что при интенсивном перемешивании отвод тепла происходит достаточно быстро. Отметим, что на стадии зарастания поверхности капель пленкой гидрата скорость гидратообразования будет выше, предсказываемой данной моделью. В целом, рассмотренная модель приводит к системе громоздких уравнений, решаемых численно. Их анализ показывает, что скорость образования гидрата в эмульсиях будет увеличиваться при увеличении интенсивности перемешивания и при увеличении движущей силы процесса.

На основе рассмотренной выше четырехступенчатой концептуальной модели гидратообразования была разработана универсальная модель CSMHyK (The Colorado School of Mines Hydrate Kinetics model), описывающая динамику гидратообразования в эмульсиях воды в нефти. Данная модель была реализована в виде комплекса программ, использующихся в качестве подключаемого модуля CSMHyK в программном комплексе для моделирования многофазных потоков OLGA [9]. Модуль использует две различающиеся по степени сложности подмодели: кинетическую и транспортную.

В кинетической подмодели площадь контакта жидкой воды и нефти  $A_s$  после окончания процесса диспергирования рассчитывается по методике [10]. Предполагается, что нуклеация гидрата происходит сразу после достижения степени переохлаждения 3,6 °C. Дальнейший рост гидрата описывается полуэмпирическим уравнением:

$$-\frac{dm_{gas}}{dt} = uk_1 \exp\left(\frac{k_2}{T_{system}}\right) A_s (\Delta T_{sub}), \quad (1)$$

где  $m_{gas}$  – масса поглощенного газа,  $t$  – время,  $k_1$  и  $k_2$  – константы,  $A_s$  – площадь контакта водной и углеводородной фаз,  $T_{hyd.eq.}$  – равновесная температура гидрата при данном давлении,  $T_{system}$  – актуальная температура системы,  $u$  – поправочный коэффициент. Величины  $k_1$  и  $k_2$  выбраны равными  $7.3548 \cdot 10^{17}$  и  $-13600$  K, соответственно, на основании данных [11, 12]. Поправочный коэффициент  $u=0.002$  был введен из необходимости подогнать предсказания модели к результатам, полученным на лабораторной «петле». Фактически, этот коэффициент вносит поправку на не учитываемые моделью затруднения массо- и теплопереноса в круп-

ных трубопроводах. Дальнейшие процессы агломерации гидратных частиц и реологии суспензии описывались в рамках описанной во второй части обзора модели Камарго – Палермо. Образование пробки связывается с началом резкого роста вязкости суспензии, ограничивающим возможность ее прокачки. Сделанное в работе [13] сравнение предсказаний данной модели с результатами полевых экспериментов показывают, что прогнозируемая скорость гидратообразования в кинетической модели слишком высока, т.к. не учитывает затруднения тепло- и массопереноса. Данная модель может быть полезным инструментом для предсказания максимальной скорости образования гидратов при моделировании. Прогнозируемый временной масштаб образования гидратной пробки в предсказании этой модели верен.

Транспортная подмодель учитывает ограничения, накладываемые на скорость образования гидрата тепло- и массопереносом в режиме стационарного потока. Для определения размера частиц используется корреляция, предложенная в работах [14, 15]. Выделяется два режима потока: инерциальный и вязкостный. В первом случае размер капель эмульсии определяется балансом между поверхностным натяжением, удерживающим капли вместе, и действующими в турбулентном потоке силами, стремящимися диспергировать частицы. В этом случае размер частиц не зависит от вязкости. В вязкостном режиме размер капли определяется балансом между межфазным натяжением и субвихревым вязкостным натяжением. Также предполагается, что нуклеация гидрата происходит после достижения порогового переохлаждения (см. выше).

Дальнейший рост гидрата происходит на внутренних поверхностях гидратных оболочек в соответствии с рассмотренной выше моделью сжимающейся сферы. Скорость роста гидрата при этом ограничена наиболее медленным из процессов массо- или теплопереноса через окружающий гидратную частицу пограничный слой или непосредственно гидратную корку. Эти процессы описываются следующими уравнениями:

$$\left( \frac{dm_{gas}}{dt} \right)_{ext, mass} = k_{mass} A_s (C_{bulk} - C_{eq}),$$

$$k_{mass} = \frac{D_A}{\delta(r_w / r_p)} \quad (\text{массоперенос}) \quad (2)$$

$$\left( \frac{dm_{gas}}{dt} \right)_{ext, heat} = h A_s (T_{eq} - T_{system}) \left( \frac{HYD - X_{gas} MA}{18HYD - X_{water} + HYD - X_{gas} MA} \right),$$

$$h = \frac{k_{comp}}{\delta(r_w / r_p)} \quad (\text{теплоперенос}), \quad (3)$$

здесь  $m_{gas}$  – масса поглощенного газа,  $t$  – время,  $k_{mass}$  – коэффициент массопереноса,  $C_{bulk}$  – концентрация гидратообразователя в объемной фазе,  $C_{eq}$  – концентрация гидратообразователя в водной фазе в равновесии с гидратом,  $h$  – конвективный коэффициент массопереноса,  $HYD - X_{gas} MA$  и  $HYD - X_{water}$  – концентрации гидратообразователя и воды в гидратной фазе, соответственно.  $k_{comp} = \varepsilon k_{water} + (1 - \varepsilon) k_{hyd}$  – коэффициент теплопереноса гидратной оболочки с пористостью  $\varepsilon$ ,  $k_{water}$  и  $k_{hyd}$  – коэффициенты теплопереноса воды и гидрата.  $D_A$  – коэффициент диффузии гостевых молекул через гидрат,  $\delta$  – толщина гидратной корки,  $r_w$  – радиус водной капли внутри гидратной оболочки,  $r_p$  – радиус частиц.

Агломерация гидратных частиц здесь рассчитывается, как и в кинетической модели, с использованием эмпирического уравнения для описания сил взаимодействия между частицами [16]. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен во второй части данного обзора. Связанный с наработкой гидрата перепад давления рассчитывался исходя из стандартных корреляций. Сравнение результатов расчетов, выполненных с использованием рассмотренной в предыдущем абзаце методики, и полученных на «петле» экспериментальных данных сделано в работе [17]. Как оказалось, значительные (более 0.034 МПа) отклонения расчетного давления от экспериментально измеренного имеются при больших скоростях потока и высоких содержаниях воды. При относительно низких скоростях и содержании воды до 70 об% модель адекватно описывает наблюдаемые падения давления.

Дальнейшее развитие модели, предполагающей формирование сферических гидратных оболочек на каплях воды представлено в работах [18, 19]. В этой модели предполагается не только разрастание пленки внутрь покрытой гидратной коркой водяной капли за счет диффузии растворенного газа, но и разрастание пленки наружу капли за счет диффузии воды из внутренней части капли к границе вода – нефть. Кроме того, модель учитывает рассеяние в объеме нефти выделяющегося при гидратообразовании тепла. Учет большого числа факторов улучшает описательные возможности модели, однако приводит к необходимости решения громоздкой системы уравнений.

Рассмотренные выше модели гидратообразования в эмульсиях воды в нефти основывались на предположении о формировании и дальнейшем утолщении гидратной корки на каплях воды. В последнее десятилетие появились экспериментальные данные, свидетельствующие о более сложном механизме процесса, в частности наличии заполненных водой капилляров внутри образующихся в эмульсиях гидратных частиц. Учитывающая эти данные модель была предложена в работе [20]. На качественном уровне модель образования гидратных частиц описывается на Рис.3. На первой стадии образование гидрата в виде корки на поверхности происходит на некоторых каплях эмульсии. Под действием сдвиговых напряжений (перекачка, перемешивание эмульсии/сuspензии) происходят два процесса: механическое разрушение части гидратных оболочек с образованием пористых гидратных частиц с заполненными жидкой водой порами, и слияние капель с гидратными частицами, в результате чего на поверхности гидратных частиц формируется слой жидкой воды. Все это сопровождается ростом гидрата на свободных поверхностях воды. В результате формируется пористая гидратная частица, содержащая внутри заполненные водой изолированные поры.

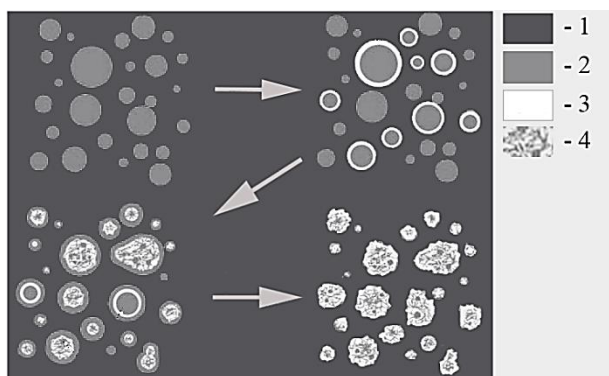


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая процесс образования гидратных частиц в эмульсии согласно модели, предложенной в [20]. Обозначения фаз: 1 – нефть, 2 – вода, 3 – гидрат, 4 – водно-гидратная «шуга»

Описывающая такой процесс математическая модель основывается на кинетическом уравнении, предложенном в работах [21, 22]. Модель принимает во внимание внутреннюю кинетику процесса гидратообразования и диффузионные ограничения на перенос гидратообразователя из нефти к растущей частице гидрата. Эмульсия/сuspензия предполагается интенсивно перемешиваемой, что снимает ограничения на теплоперенос и обеспечивает постоянную концентрацию гидрато-

образователя по объему нефти. Кроме того, предполагается, что процесс растворения газа в жидкой нефти происходит быстро, и при построении модели учитываться не должен. Предполагаемое данной моделью распределение концентраций гидратообразователя в различных фазах представлено на рис. 4. Равновесная концентрация гидратообразователя в нефти  $f_{V-O}^{eq}$  всегда соответствует давлению гидратообразователя  $f_g$ . Вокруг покрытой слоем воды гидратной частицы имеется два диффузионных слоя, первый из них соответствует переносу гидратообразователя через границу вода – нефть, причем равновесная концентрация его в нефти составляет  $f_{V-O}^{eq}$ , а равновесная концентрация в воде  $f_w < f_{V-O}^{eq}$ . Следующий переходный слой возникает на поверхности контакта вода – гидрат, при этом равновесная концентрация газа на этой поверхности  $f_{H-W}^{eq} < f_w$  соответствует равновесной для трехфазного равновесия вода – гидрат – газ.

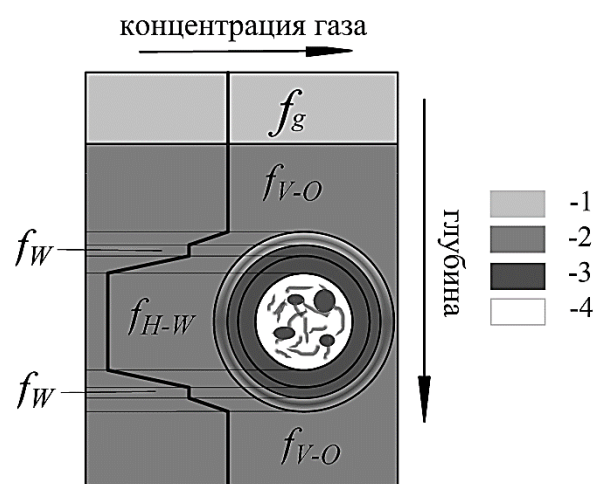


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая кинетическую модель процесса [20]. Обозначения фаз: 1 – газ, 2 – нефть, 3 – вода и концентрационные переходные слои в воде, 4 – гидрат. Толстая сплошная линия схематично отображает концентрацию газа в соответствующей фазе.

Наложение на кинетическую модель роста гидрата [21, 22] диффузионных ограничений на рассмотренных выше слоях приводит к уравнению:

$$r_h = \frac{\pi \mu_2(t)}{\frac{1}{k_{w-o}} + \frac{1}{K^*}} (f_{V-O}^{eq} - f_{H-W}^{eq}) \quad (4),$$

где  $r_h$  – скорость образования гидрата,  $K^*$  – комбинированная константа скорости процесса, зависящая от  $k_r$  – константы скорости собственно реакции

образования гидрата  $ik_d$  – коэффициента массопереноса гидратообразователя к частице. Величина  $\pi\mu_2(t)$  соответствует площади контакта воды с нефтью,  $\mu_2(t)$  – второй момент распределения капель/частиц воды/гидрата по размерам,  $k_{w-o}$  – константа скорости процесса переноса гидратообразователя через границу вода – нефть. Уравнение описывает протекание процесса гидратообразования, лимитированного внутренней кинетикой процесса и диффузионным переносом гидратообразователя из объема нефти к поверхности растущего гидрата. В ходе гидратообразования присутствующая в системе вода разделяется на три части: (а) вода, перешедшая в гидрат, (б) вода, инкапсулированная внутри гидратных частиц и (с) вода на поверхности гидратных частиц (свободная вода). В гидрат может превращаться только свободная вода. После некоторых предположений о связи общего содержания воды с количеством свободной воды ( $\phi_{fw}$ ) общее уравнение для скорости образования гидрата выписывается следующим образом:

$$r_h = (1 - 0.99\phi_{fw})\pi\mu_2(t)k_{app}(f_{V-O}^{eq} - f_{H-W}^{eq}),$$

$$\text{где } k_{app} = \frac{1}{\frac{1}{k_{w-o}} + \frac{1}{K^*}} \quad (5).$$

Авторы экспериментально продемонстрировали применимость этого уравнения для описания роста гидрата в стабилизированной ПАВ эмульсии воды в нефти. Степень превращения воды в гидрат при этом отслеживалась по поглощению газа, размер частиц суспензии – методом светорассеяния. Для примера, на Рис. 5 приведены несколько экспериментальных кривых, описывающих зависимость количества поглощенного при образовании гидрата газа от времени. Видно, что процесс четко разделяется на быструю и медленную стадии, при этом максимальная степень превращения воды в гидрат достигается при объемном содержании воды 20-25%. Существенно, что измерения авторов продемонстрировали значительное по мере протекания реакции (примерно в 2 раза) увеличение размера гидратных частиц. В начале процесса рост быстрый, при увеличении времени замедляется. Это свидетельствует в пользу предложенной в этой работе концептуальной модели образования гидрата в эмульсиях.

Таким образом, к настоящему времени сформулировано две основных концептуальных модели, описывающие образование гидратных суспензий из эмульсий воды в нефти. Первая предусматривает образование гидратных оболочек на каплях

эмульсии и дальнейший рост толщины этой оболочки «внутри» образовавшейся гидратной частицы. Более новая модель предусматривает разрушение первоначально образовавшихся гидратных оболочек на каплях воды и формирование сложной системы заполненных водой пор внутри гидратных частиц. В первом случае размер частиц предполагался равным размеру исходных капель, во втором – размер увеличивается примерно в два раза. В принципе, есть экспериментальные данные, подтверждающие и ту, и другую модели. Кинетические модели, описывающие рост гидрата в образцах, разработаны и для той, и для другой модели. Таких моделей предложено более 15, некоторые из них рассмотрены выше. Применимость этих моделей к описанию каждой конкретной системы должен рассматриваться отдельно. Можно предположить, что ни одна из моделей не является универсальной, все они зависят от реальных условий процесса гидратообразования. В то же время, все модели предусматривают ускорение процесса при увеличении движущей силы процесса (переохлаждение, превышения давления над равновесным и т.д.), а также при увеличении площади контакта фаз. Кроме того, необходимы хорошие условия тепло- и массообмена.

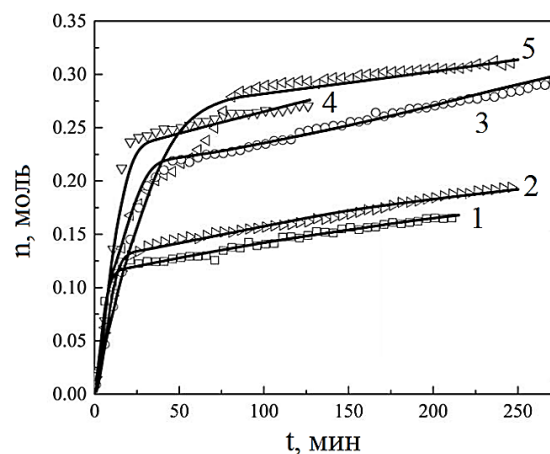


Рис. 5. Количество молей образовавшегося гидрата метана ( $n$ ) в зависимости от времени реакции ( $t$ ) для образцов с различным содержанием воды: 1 – 10 об.%, 2 – 15 об.%, 3 – 20 об.%, 4 – 25 об.%, 5 – 30 об.%

#### АНТИАГЛОМЕРАНТЫ (АА)

Основная причина образования отложений в трубопроводах, в том числе и гидратных, заключается в возникновении сил когезии между частицами вещества и их адгезии к материалу стенок труб (вопрос будет рассмотрен во второй части об-

зора). Следовательно, уменьшая силы когезии и адгезии частиц в нефти возможно добиться устойчивой прокачиваемости гидратной суспензии. Сегодня этот способ предотвращения загидрачивания с успехом применяется в трубопроводах на морском шельфе [23, 24].

Вещества, изменяющие гидрофильность поверхности гидратных частиц в суспензиях, антиагломеранты – это органические соединения, снижающие силы когезии между гидратными частицами [25], относятся к низко-дозуемым ингибиторам гидратообразования (low-dosage hydrate inhibitor, LDHI) и применяются в концентрациях 0.1-3.0 мас.%. Хотя эти соединения и относят к ингибиторам гидратообразования, они таковыми не являются в классическом смысле, так как не оказывают существенного влияния на термодинамические условия и кинетику гидратообразования, а лишь препятствуют процессу коагуляции уже образованных гидратных частиц в нефтяной среде. Основная функция антиагломерантов – придание агрегативной устойчивости суспензии гидрата в нефти за счет образования на их поверхности структурно-механического слоя из молекул ПАВ.

По своей химической природе антиагломеранты условно разделяют на группы: соли четвертичного и нечетвертичного аммония (ЧАС и НЧАС, соответственно), алкил/арилсульфонаты, производные жирных кислот, полярные полимеры и сополимеры, прочие.

На сегодняшний день самыми изученными антиагломерантами являются ЧАС, которые также успешно себя зарекомендовали в нефтепромысловом деле. Рецептуры ЧАС и их апробации описаны среди патентов [26-28] и в исследовательских работах [29-31]. Из существенных недостатков ЧАС можно назвать их неэффективность при повышенном содержании воды в нефти (выше 50 об%), относительная дороговизна, а также токсичность для окружающей среды. Кроме этого, эффективность ЧАС зависит от состава как нефти, так и природного газа, что налагает некоторые трудности при подборе подходящего антиагломеранта [31-33].

Дальнейший поиск экологически чистых, недорогих антиагломерантов привел к разработке соединений близких по своей структуре к ЧАС с амидной группой и прочим веществам, в том числе природного происхождения [34-41].

Таким образом, за 20 с лишним лет исследований сделаны выводы, что антиагломеранты являются надежным средством предотвращения образования гидратных пробок в трубопроводах. Они

сочетаются с другими хим. реагентами, применяемыми для предотвращения гидратообразования. Показано, что антиагломеранты способны диспергировать гидрат в практически любых условиях независимо от состава газа, состава раствора, переохлаждения и т.д.

#### ТЕХНОЛОГИИ COLDFLOW И HYDRAFLOW

Известно, что одной из серьезных проблем нефтедобычи является экономически эффективная утилизация попутного нефтяного газа. Одним из способов решения этой проблемы является их совместная транспортировка по трубопроводу в виде суспензии в нефти гидрата, полученного из попутного нефтяного газа. Основной проблемой, препятствующей реализации этого метода, является возможное слипание гидратных частиц между собой и закупоривание трубопровода гидратной пробкой. В настоящее время предложены две технологии, позволяющие получить стабильную гидратную суспензию. В технологии ColdFlow [42, 43] устойчивость эмульсии, обеспеченная низкой адгезией частиц к стенкам трубопровода и к другим частицам гидрата, обеспечивается отсутствием на их поверхностях пленки свободной воды, которая на стадии получения суспензии реагирует с имеющимся в избытке газом и полностью превращается в гидрат. Благодаря этому, действующие на частицы в потоке сдвиговые силы оказываются способными предотвращать их когезию/адгезию на стенки и разрушать уже образовавшиеся агломераты. Для образования стабильных суспензий в технологии ColdFlow используется метод введения большого количества мелких частиц гидрата (затравок для образования гидрата) в многофазный поток, температура и давление в котором соответствуют области стабильности гидрата. Эти частицы выступают как реакционные центры, на которых в гидрат превращается вся находившаяся в потоке вода. Фактически, в большинстве практических реализаций «ниже по течению» потока происходит отбор части уже образовавшейся гидратной суспензии и введение ее в участок потока, где гидрата еще нет. Кроме того, образование гидрата стимулируется за счет введения внутрь трубы статических перемешивающих устройств. Технология работает при содержаниях воды в исходных многофазных потоках до 20 об%, видимо предельные объемные содержания гидрата при реализации технологии будут близки к этой величине. Технология опробована на аппаратах типа «петля» [31, 43, 44, 45] и на опытном участке трубопровода [44]. Испол-

зование ColdFlow рассматривается преимущественно применительно к добыче нефти на шельфах.

В технологии HYDRAFLOW [46, 47] стабилизация потока достигается за счет использования специальных веществ, добавки которых предотвращают слипание гидратных частиц между собой и, как следствие, образование газогидратных пробок. Такие вещества называют антиагломерантами. Отметим, что в случае, если нефть содержит достаточное количество тяжелых компонентов, способных выступать в качестве антиагломерантов (смолы, асфальтены и т.д.), необходимость добавлять их искусственные аналоги отсутствует. Стабилизированный антиагломерантами многофазный нефтегазовый поток может содержать произвольные количества свободной воды. Опробывание технологии проводилось только на лабораторном уровне, однако практическое использование антиагломерантов на промыслах указывает на

принципиальную возможность ее реализации. Использование этой технологии рассматривалось применительно к шельфовым месторождениям [48, 49], и наземным месторождением Западно-Сибирского региона России [50, 51]. В последнем случае была продемонстрирована принципиальная применимость технологии, причем все рассмотренные способы утилизации попутных газов оказались экономически невыгодными, однако для гидратного метода величина экономической эффективности максимальна. Оценочно, предельное содержание гидрата в стабилизированных по методу HYDRAFLOW потоках составляет 30–40 об%.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Манаков А. Ю., Стопорев А. С. Актуальные аспекты физической химии газовых гидратов и их технологического применения. Успехи химии 2021. Т. 90. № 5. С. 566–600. DOI: 10.1070/RCR4986.
2. Манаков А.Ю., Пеньков Н.В., Родионова Т.В., Нестеров А.Н., Фесенко Е.Е. мл. Кинетика процессов образования и разложения газовых гидратов. Успехи химии 2017. Т. 86. № 9. С. 845–869. DOI: 10.1070/RCR4720
3. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
4. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М: Недра, 1992. 236 с.
5. Кэрролл Дж. Гидраты природного газа: пер.с англ. под ред. А.Н. Золотоус, М.Я. Бучинского. М.: ЗАО «ПремумИнжиниринг», 2007. 316 с.
6. Тентерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. Изв. вузов. Химия и хим. технология 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4–121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
7. Turner D.J., Miller K.T., Sloan E.D. Methane hydrate formation and an inward growing shell model in water-in-oil dispersions. Chem. Eng. Sci. 2009. V. 64. N 18. P. 3996–4004. DOI:10.1016/j.ces.2009.05.051.
8. Majid A.A.A., Grasso G., Creek J.L., Qin H., Charlton T., Estanga D., Koh C.A. A Review of Hydrate Formation for Partially Dispersed Systems in Multiphase Flow Conditions and the Detection of Hydrate Deposits. Proc. Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, May 2017. (OTC-27877-MS), DOI:10.4043/27877-ms.

## REFERENCES

1. Manakov A.Y., Stoporev A.S. Physical chemistry and technological applications of gas hydrates: topical aspects. Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. N 5. P. 566–600. DOI: https://doi.org/10.1070/RCR4986.
2. Manakov A.Yu., Penkov N.V., Rodionova T.V., Nesterov A.N., Fesenko E.E. Jr. Kinetics of formation and dissociation of gas hydrates. Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. N 9. P. 845–869. DOI: 10.1070/RCR4720.
3. Byk S.S., Makogon Y.F., Fomina V.I. Gazovye gidraty (Gas hydrates). Moscow, Khimiya. 1980. 296 p. (in Russian).
4. Istomin V.A., Yakushev V.S. Gazovye gidraty v prirodnykh usloviyakh (Gas hydrates in nature). Moscow, Nedra. 1992. 236 p. (in Russian).
5. Carroll J. Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. Amsterdam. Gulf Professional Publishing. 2003. 288 p.
6. Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantsev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zinin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Logionova M.E. Renewable natural raw materials: structure, properties, application prospects. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 9. P. 4–121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
7. Turner D.J., Miller K.T., Sloan E. D. Methane hydrate formation and an inward growing shell model in water-in-oil dispersions. Chem. Eng. Sci. 2009. V. 64. N 18. P. 3996–4004. DOI:10.1016/j.ces.2009.05.051.
8. Majid A.A.A., Grasso G., Creek J.L., Qin H., Charlton T., Estanga D., Koh C.A. A Review of Hydrate Formation for Partially Dispersed Systems in Multiphase Flow Conditions and the Detection of Hydrate Deposits. Proc. Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, May 2017. (OTC-27877-MS), DOI:10.4043/27877-ms
9. Zerpa L.E., Sloan E.D., Sum A.K., Koh C.A. Overview of CSMHyK: A transient hydrate formation model. J. Petroleum

9. Zepa L.E., Sloan E.D., Sum A.K., Koh C.A. Overview of CSMHyK: A transient hydrate formation model. *J. Petroleum Sci. Eng.* 2012. V. 98-99. P. 122–129. DOI:10.1016/j.petrol.2012.08.017.
10. Hinze J.O. Fundamentals of the hydrodynamic mechanism of splitting in dispersion processes. *AIChE J.* 1955. V. 1. N 3. P. 289–295. DOI:10.1002/aic.690010303).
11. Vysniauskas A., Bishnoi P.R. A kinetic study of methane hydrate formation. *Chem. Eng. Sci.* 1983. V. 38. N 7. P. 1061–1072. DOI: 10.1016/0009-2509(83)80027-X.
12. Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane. *Chem. Eng. Sci.* 1987. V. 42. N 11. P. 2659–2666. DOI: 10.1016/0009-2509(87)87016-1.
13. Davies S. The Role of Transport Resistances in the Formation and Remediation of Hydrate Plugs, Ph.D. Thesis. Golden, CO, USA: Colorado School of Mines, 2009.
14. Boxall J. Hydrate Plug Formation from 50% Water Content Water-in-Oil Emulsions, Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, USA, 2009.
15. Boxall J.A., Koh C.A., Sloan E.D., Sum A.K., Wu D.T. Drop-let Size Scaling of Water-in-Oil Emulsions under Turbulent Flow. *Langmuir* 2011. V. 28. N 1. P. 104–110. DOI:10.1021/la202293t.
16. Dieker L.E., Taylor C.J., Koh C.A., Sloan E.D. Micromechanical adhesion force measurements between cyclopentane hydrate particles. *Proc. 6th International Conference of Gas Hydrates*, Vancouver, Canada, 2008. DOI: 10.14288/1.0040979.
17. Aman Z.M., Zepa L.E., Koh C.A., Sum A.K. Development of a Tool to Assess Hydrate-Plug-Formation Risk in Oil-Dominant Pipelines. *SPE Journal* 2015. V. 20. N 4. P. 884–892. (SPE-174083-PA). DOI:10.2118/174083-PA.
18. Shi B.-H., Gong J., Sun C.-Y., Zhao J.-K., Ding Y., Chen G.-J. An inward and outward natural gas hydrates growth shell model considering intrinsic kinetics, mass and heat transfer. *Chem. Eng. J.* 2011. V. 171. N 3. P. 1308–1316. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.029.
19. Lv X., Liu Y., Shi B., Zhou S., Lei Y., Yu P., Duan J. Study of the Comprehensive Kinetic Model of Natural Gas Hydrate Formation in a Water-in-Oil Emulsion Flow System. *ACS Omega* 2020. V. 5. N 51. P. 33101–33112. DOI: 10.1021/acsomega.0c04708.
20. Lv Y.-N., Sun C.-Y., Liu B., Chen G.-J., Gong J. A water droplet size distribution dependent modeling of hydrate formation in water/oil emulsion. *AIChE J.* 2016. V. 63. N 3. P. 1010–1023. DOI:10.1002/aic.15436.
21. Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chem Eng Sci.* 1987. V. 42. P. 2647–2658. DOI: 10.1016/0009-2509(87)87015-X.
22. Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane. *Chem. Eng. Sci.* 1987. V. 42. P. 2659–2666. DOI: 10.1016/0009-2509(87)87016-1.
23. Frostman L.M., Przybylinski J.L. Successful Applications of Anti-agglomerant Hydrate Inhibitors. *Proc. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Houston, Texas, February 2001. (SPE-65007-MS). DOI:10.2118/65007-MS.
24. Frostman L.M. Anti-Agglomerant Hydrate Inhibitors for Prevention of Hydrate Plugs in Deepwater Systems. *Proc. SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Dallas, Texas, October 2000. (SPE-63122-MS) DOI: 10.2118/63122-MS.
- Sci. Eng. 2012. V. 98-99. P. 122–129. DOI:10.1016/j.petrol.2012.08.017.
10. Hinze J.O. Fundamentals of the hydrodynamic mechanism of splitting in dispersion processes. *AIChE J.* 1955. V. 1. N 3. P. 289–295. DOI:10.1002/aic.690010303).
11. Vysniauskas A., Bishnoi P.R. A kinetic study of methane hydrate formation. *Chem. Eng. Sci.* 1983. V. 38. N.7. P. 1061–1072. DOI: 10.1016/0009-2509(83)80027-X
12. Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane. *Chem. Eng. Sci.* 1987. V. 42. N. 11. P. 2659–2666. DOI: 10.1016/0009-2509(87)87016-1.
13. Davies S. The Role of Transport Resistances in the Formation and Remediation of Hydrate Plugs, Ph.D. Thesis. Golden, CO, USA: Colorado School of Mines, 2009.
14. Boxall J. Hydrate Plug Formation from 50% Water Content Water-in-Oil Emulsions, Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, USA, 2009.
15. Boxall J.A., Koh C.A., Sloan E.D., Sum A.K., Wu D.T. Drop-let Size Scaling of Water-in-Oil Emulsions under Turbulent Flow. *Langmuir* 2011. V. 28. N 1. P. 104–110. DOI: 10.1021/la202293t.
16. Dieker L.E., Taylor C.J., Koh C.A., Sloan E.D. Micromechanical adhesion force measurements between cyclopentane hydrate particles. *Proc. 6th International Conference of Gas Hydrates*, Vancouver, Canada, 2008. DOI: 10.14288/1.0040979.
17. Aman Z.M., Zepa L.E., Koh C.A., Sum A.K. Development of a Tool to Assess Hydrate-Plug-Formation Risk in Oil-Dominant Pipelines. *SPE Journal* 2015. V. 20. N 4. P. 884–892. (SPE-174083-PA). DOI:10.2118/174083-PA.
18. Shi B.-H., Gong J., Sun C.-Y., Zhao J.-K., Ding Y., Chen G.-J. An inward and outward natural gas hydrates growth shell model considering intrinsic kinetics, mass and heat transfer. *Chem. Eng. J.* 2011. V. 171. N 3. P. 1308–1316. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.029.
19. Lv X., Liu Y., Shi B., Zhou S., Lei Y., Yu P., Duan J. Study of the Comprehensive Kinetic Model of Natural Gas Hydrate Formation in a Water-in-Oil Emulsion Flow System. *ACS Omega* 2020. V. 5. N 51. P. 33101–33112. DOI: 10.1021/acsomega.0c04708.
20. Lv Y.-N., Sun C.-Y., Liu B., Chen G.-J., Gong J. A water droplet size distribution dependent modeling of hydrate formation in water/oil emulsion. *AIChE J.* 2016. V. 63. N 3. P. 1010–1023. DOI:10.1002/aic.15436.
21. Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chem Eng Sci.* 1987. V. 42. P. 2647–2658. DOI: 10.1016/0009-2509(87)87015-X.
22. Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane. *Chem. Eng. Sci.* 1987. V. 42. P. 2659–2666. DOI: 10.1016/0009-2509(87)87016-1.
23. Frostman L.M., Przybylinski J.L. Successful Applications of Anti-agglomerant Hydrate Inhibitors. *Proc. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Houston, Texas, February 2001. (SPE-65007-MS). DOI:10.2118/65007-MS.
24. Frostman L.M. Anti-Agglomerant Hydrate Inhibitors for Prevention of Hydrate Plugs in Deepwater Systems. *Proc. SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Dallas, Texas, October 2000. (SPE-63122-MS) DOI: 10.2118/63122-MS.
25. Kelland M.A. History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors. *Energy & Fuels*. 2006. V. 20. N 3. P. 825–847. DOI: 10.1021/ef050427x.
26. Patent US 5460728 Method for inhibiting the plugging of conduits by gas hydrates. Published 24.10.1995.

25. Kelland M.A. History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors. *Energy&Fuels*. 2006. V. 20. N 3. P. 825–847. DOI: 10.1021/ef050427x.
26. Patent US 5460728 Method for inhibiting the plugging of conduits by gas hydrates. Published 24.10.1995.
27. Patent US5648575 Method inhibiting the plugging of conduits by gas hydrates. Published 15.01.1997.
28. Patent WO 98/05745 Light duty liquid cleaning compositions. Published 12.02.1998.
29. Mehta A.P., Herbert P.B., Cadena E.R., Weatherman J.P. Successful applications of anti-agglomerant hydrate inhibitors. Proc. of the Offshore Technology Conference, Houston TX, 6–9 May, 2002. (OTC 14057). DOI: 10.4043/14057-MS.
30. Frostman L.M., Thieu V., Crosby D.L., Downs H.H. Low-Dosage Hydrate Inhibitors (LDHIs): Reducing Costs in Existing Systems and Designing for the Future. Proc. of the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, 5–8 February. 2003. (SPE 80269). DOI: 10.2118/80269-ms.
31. Brown E.P., Turner D., Grasso G., Koh C.A. Effect of wax/anti-agglomerant interactions on hydrate depositing systems. *Fuel*. 2020. V. 264. art. 116573. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116573.
32. Zhao H., Sun M., Firoozabadi A. Anti-agglomeration of natural gas hydrates in liquid condensate and crude oil at constant pressure conditions. *Fuel*. 2016. V. 180. P. 187–193. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.03.029.
33. Sun M., Firoozabadi A. Natural gas hydrate particles in oil-free systems with kinetic inhibition and slurry viscosity reduction. *Energy&Fuels*. 2014. V. 28. P. 1890–1895. DOI: 10.1021/ef402517c.
34. Patent US 7381689B2 Methods for inhibiting hydrate blockage in oil and gas pipelines using amide compounds. Published 03.06.2008.
35. Patent US 4915176 Method of transporting a hydrate forming fluid. Published 10.04.1990.
36. Kelland M.A., Svartaas T.M., Ovsthus J. Studies on some zwitterionic surfactant gas hydrate anti-agglomerants. *Chem.Eng.Sci.* 2006. V. 61. art. 4048\_4059. DOI: 10.1016/j.ces.2006.02.003.
37. Liu J., Lin D., Liang D., Li J., Song Z. Effect of cocoamidopropyl betaine on CH<sub>4</sub> hydrate formation and agglomeration in waxy oil-water systems. *Energy*. 2023. V. 270. art. 126955. DOI: 10.1016/j.energy.2023.126955.
38. Patent CN105179939A Application of compound hydrate anti-polymeric agent containing rhamnolipid. Published 23.12.2015.
39. Saikia T., Mahto V. Evaluation of Soy Lecithin as Eco-Friendly Biosurfactant Clathrate Hydrate Antiagglomerant Additive J. *Surfactants and Deterg.* 2018. V. 21. N 1. P. 101–111. DOI: 10.1002/jsde.12018.
40. Гурбанов Г.Р., Гасымзаде А.В., Аббасова Л.А. Исследование нового многофункционального ингибитора в лабораторных условиях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* 2023. Т. 66. Вып. 8. С. 106–112. DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6764.
41. Гречищева Н.Ю., Королев А.М., Заворотный В.Л., Стародубцева К.А., Али М.С. Стабилизация эмульсий «масло-в-воде» высокодисперсными минеральными частицами: биодegradация и токсическое воздействие на гидробионты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 2. С. 23–35. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6729.
42. Straume E.O., Morales R.E.M., Sum A.K. Perspectives on Gas Hydrates Cold Flow Technology. *Energy&Fuels* 2019. V. 33. N 1. P. 1–15. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02816.
27. Patent US5648575 Method inhibiting the plugging of conduits by gas hydrates. Published 15.01.1997.
28. Patent WO 98/05745 Light duty liquid cleaning compositions. Published 12.02.1998.
29. Mehta A.P., Herbert P.B., Cadena E.R., Weatherman J.P. Successful applications of anti-agglomerant hydrate inhibitors. Proc. of the Offshore Technology Conference, Houston TX, 6–9 May, 2002. (OTC 14057). DOI: 10.4043/14057-MS.
30. Frostman L.M., Thieu V., Crosby D.L., Downs H.H. Low-Dosage Hydrate Inhibitors (LDHIs): Reducing Costs in Existing Systems and Designing for the Future. Proc. of the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, 5–8 February. 2003. (SPE 80269). DOI: 10.2118/80269-ms.
31. Brown E.P., Turner D., Grasso G., Koh C.A. Effect of wax/anti-agglomerant interactions on hydrate depositing systems. *Fuel*. 2020. V. 264. art. 116573. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116573.
32. Zhao H., Sun M., Firoozabadi A. Anti-agglomeration of natural gas hydrates in liquid condensate and crude oil at constant pressure conditions. *Fuel*. 2016. V. 180. P. 187–193. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.03.029.
33. Sun M., Firoozabadi A. Natural gas hydrate particles in oil-free systems with kinetic inhibition and slurry viscosity reduction. *Energy&Fuels*. 2014. V. 28. P. 1890–1895. DOI: 10.1021/ef402517c.
34. Patent US 7381689B2 Methods for inhibiting hydrate blockage in oil and gas pipelines using amide compounds. Published 03.06.2008.
35. Patent US 4915176 Method of transporting a hydrate forming fluid. Published 10.04.1990.
36. Kelland M.A., Svartaas T.M., Ovsthus J. Studies on some zwitterionic surfactant gas hydrate anti-agglomerants. *Chem.Eng.Sci.* 2006. V. 61. art. 4048\_4059. DOI: 10.1016/j.ces.2006.02.003.
37. Liu J., Lin D., Liang D., Li J., Song Z. Effect of cocoamidopropyl betaine on CH<sub>4</sub> hydrate formation and agglomeration in waxy oil-water systems. *Energy*. 2023. V. 270. art. 126955. DOI: 10.1016/j.energy.2023.126955.
38. Patent CN105179939A Application of compound hydrate anti-polymeric agent containing rhamnolipid. Published 23.12.2015.
39. Saikia T., Mahto V. Evaluation of Soy Lecithin as Eco-Friendly Biosurfactant Clathrate Hydrate Antiagglomerant Additive J. *Surfactants and Deterg.* 2018. V. 21. N 1. P. 101–111. DOI: 10.1002/jsde.12018.
40. Gurbanov H.R., Gasimzade A.V., Abbasova L.A. Study of a new multifunctional inhibitor under laboratory condition. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 8. P. 106–112. DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6764.
41. Grechishcheva N.Yu., Korolev A.M., Zavorotny V.L., Starodubtseva K.A., Ali M.S. Stabilization of oil-in-water emulsions with highly dispersed mineral particles: biodegradation and toxic effect on aquatic organisms. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 2. P. 23–35. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6729.
42. Straume E.O., Morales R.E.M., Sum A.K. Perspectives on Gas Hydrates Cold Flow Technology. *Energy&Fuels* 2019. V. 33. N 1. P. 1–15. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02816.
43. Gudmundsson J.S. Cold Flow Hydrate Technology. Proc. Forth International Conference on Gas Hydrates – Yokohama – Japan – May 19–23, 2002.

43. Gudmundsson J.S. Cold Flow Hydrate Technology. Proc. Forth International Conference on Gas Hydrates – Yokohama – Japan – May 19-23, 2002.
44. Lachance J.W., Talley L.D., Shatto D.P., Turner D. J., Eaton M.W. Formation of Hydrate Slurries in a Once-Through Operation. *Energy&Fuels* 2012. V. 26. N 7. P. 4059–4066. DOI: 10.1021/ef3002197.
45. Turner D., Talley L. Hydrate Inhibition via Cold Flow - no Chemicals or Insulation // Proc. 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). Vancouver. British Columbia. Canada. July 6-10, 2008.
46. Azarinezhad R., Chapoy A., Anderson R., Tohidi B. HYDRAFLOW: A Novel Approach in Addressing Flow Assurance Problems // Proc. 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). Vancouver. British Columbia. Canada, July 6–10. 2008.
47. Azarinezhad R., Chapoy A., Anderson R., Tohidi B. HYDRAFLOW: A Novel Approach in Addressing Flow Assurance Problems. Proc. 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). Vancouver. British Columbia. Canada, July 6–10. 2008.
48. Akpabio M.G. Cold Flow in Long-Distance Subsea Pipelines. M.Sc. thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2013.
49. Levin I.V., Glazkov O.V., Malyshev S.A. Applicability Appraisal of the Multiphase Transport Technologies of Associated Petroleum Gas in the Arctic Shelves of the Russia //SPE Russian Oil & Gas Exploration & Production Technical Conference and Exhibition 2012. Moscow. Russia. 16-18 October. 2012, 1822 p. (SPE 162009). DOI: 10.2118/162009-RU.
50. Валько И., Тохиди Б., Азаринезжат Р., Глазков О. Концепция HYDRAFLOW: новый подход к утилизации газа на российских месторождениях. Нефтяное хозяйство 2008. Т. 11. С. 12-16.
51. Azarinezhad R., Valko I., Chapoy A., Tohidi B. Can Gas Hydrates Provide a Solution to Gas Utilisation Challenges in Russian Oil Fields? Proc. SPE Russian Oil and Gas Technical Conference and Exhibition – Moscow – Russia, October 28–30, 2008 (SPE-116884-MS). DOI: 10.2118/116884-MS.
44. Lachance J.W., Talley L.D., Shatto D.P., Turner D. J., Eaton M.W. Formation of Hydrate Slurries in a Once-Through Operation. *Energy&Fuels* 2012. V. 26. N 7. P. 4059–4066. DOI: 10.1021/ef3002197.
45. Turner D., Talley L. Hydrate Inhibition via Cold Flow - no Chemicals or Insulation // Proc. 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). Vancouver. British Columbia. Canada. July 6-10, 2008.
46. Azarinezhad R., Chapoy A., Anderson R., Tohidi B. HYDRAFLOW: A Novel Approach in Addressing Flow Assurance Problems // Proc. 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). Vancouver. British Columbia. Canada, July 6–10. 2008.
47. Azarinezhad R., Chapoy A., Anderson R., Tohidi B. HYDRAFLOW: A Novel Approach in Addressing Flow Assurance Problems. Proc. 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). Vancouver. British Columbia. Canada, July 6–10. 2008.
48. Akpabio M.G. Cold Flow in Long-Distance Subsea Pipelines. M.Sc. thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2013.
49. Levin I.V., Glazkov O.V., Malyshev S.A. Applicability Appraisal of the Multiphase Transport Technologies of Associated Petroleum Gas in the Arctic Shelves of the Russia //SPE Russian Oil & Gas Exploration & Production Technical Conference and Exhibition 2012. Moscow. Russia. 16-18 October. 2012, 1822 p. (SPE 162009). DOI: 10.2118/162009-RU.
50. Valko I., Tohidi B., Azarinezhad R., Glazkov O. Konceptiya HYDRAFLOW: novyy podhod k utilizacii gaza na rossiyskikh mestorozhdeniyah. Neftyanoe khozyaistvo (The HYDRAFLOW concept: a new approach to gas utilization at Russian fields. Oil industry). 2008. V. 11. P. 12-16. (in Russian).
51. Azarinezhad R., Valko I., Chapoy A., Tohidi B. Can Gas Hydrates Provide a Solution to Gas Utilisation Challenges in Russian Oil Fields? Proc. SPE Russian Oil and Gas Technical Conference and Exhibition – Moscow – Russia, October 28–30, 2008 (SPE-116884-MS). DOI: 10.2118/116884-MS.

*Поступила в редакцию (Received) 16.09.2024*

*Принята к опубликованию (Accepted) 28.10.2024*