

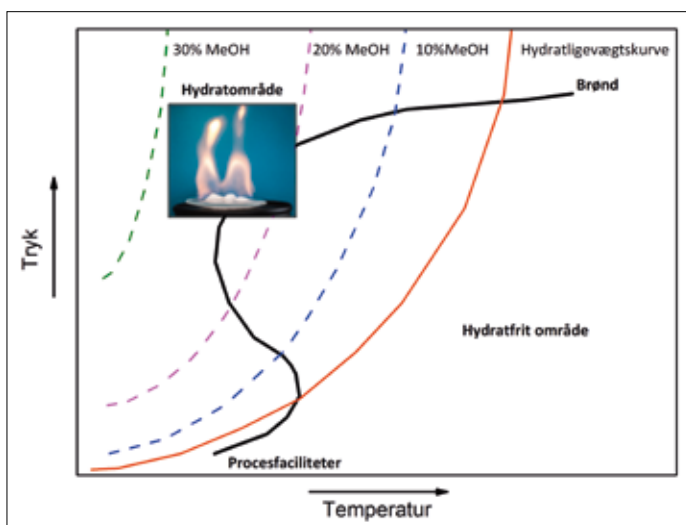
Sikrer olie- og gasflow: Overfladekemi og antifryseproteiner

Gashydrater truer olie- og gasproduktionen. En kombination af lavere overfladeenergi på rørledningerne og naturligt forekommende antifryseproteiner kan sikre kontinuerligt flow under produktionen.

Af Christine Malmos Perfeldt og
Nicolas von Solms, DTU Kemiteknik

I olie- og gasindustrien er gashydratdannelsen en alvorlig trussel for produktionen. Denne islignende forbindelse af gas og vand kan forårsage blokering af rørledningerne fra brønd til produktionsfaciliteter. Det kan have fatale konsekvenser for producenten. Seneste nyere eksempel i historien var i den Mexicanske Golf i 2010, hvor en olielæk i Macondo-brønden førte til favorable betingelser for hydratdannelse og dermed eksplosion i brønden.

Under olie- og gasindvinding pumpes reservoirvæskerne fra brønden og videre gennem rørledningerne ud til procesfaciliteterne, figur 1. Reservoirvæskerne består af en blanding af olie, gas og vand, der transporteres over flere kilometers afstand med varierende tryk- og temperaturforhold. De optimale betingelser for dannelse af disse islignende krystaller er højt tryk og lave temperaturer [1]. På grund af havets lave temperatur vil der ske en naturlig nedkøling af rørledningen, hvilket kan føre



Figur 1. Illustration af temperatur- og trykforhold for en rørledning fra brønd til procesfaciliteter under olie- og gasindvinding. Til højre for hydratligevægtskurven er det hydratfrie område, hvor der til venstre er det hydratstabile område. Forskydningerne af hydratligevægtskurven ved tilsættelse af metanol er illustreret for 10%, 20% og 30% metanol (MeOH). Foto: Christian Ove Carlsson.

til hydratdannelse. Hydraterne dannes oftest på rørets væg eller ved væske-gas overfladen. Ved agglomeration vokser de for at ende med at danne en prop. Disse omstændigheder kan føre til omkostningsfulde produktionsstop samt sikkerhedsrisici. Olie- og gasindustri anvender derfor betydelige mængder kemikalier til at forhindre gashydratdannelse. Disse inhibitorer, også kaldet termodynamiske inhibitorer, er f.eks. metanol, der forskyder hydratligevægtskurven mod lavere temperaturer. I figur 1 er temperatur- og trykforholdene for en rørledning illustreret sammen med metanols evne til at forskyde ligevægtskurven ved forskellige vægtprocenter af vandfasen.

Kinetiske inhibitorer reducerer omkostningerne

Industrien søger efter alternative løsninger til at kontrollere hydratdannelsen. Kinetiske hydratinhibitorer er blevet udviklet af miljø- og sikkerhedsmæssige hensyn (metanol er brandbart og giftigt), og for at opnå store besparelser på drifts- og investeringsudgifter [2]. Disse inhibitorer påvirker kinetikken ved at forsinke hydratdannelsen for en bestemt tidsperiode inden for det hydratstabile område. Ofte består inhibitorerne af vandopløselige polymerer som f.eks. polyvinylpyrrolidin (PVP) eller polyvinylcaprolactam (PVCap), der tilsættes i små mængder (0,1–1,0 vægt-%). Kinetiske hydratinhibitorer forsinker både hydratdannelsesstiden og reducerer hydratvæksten [1]. Tilsætning af en lille mængde kinetisk hydratinhibitor kan hermed forhindre hydratdannelse eller gøre væksten langsommere i det tidsrum, hvor rørledningerne befinder sig i det hydratstabile område. I Nordsøen kræver miljømyndighederne, at bionedbrydeligheden på inhibitorerne er minimum 20% over 28 dage. Med en bionedbrydelighed på kun 6% for en kommerciel PVP/PVCap-inhibitor, skal der findes andre alternativer til Nordsøen [3]. Derfor forskes der nu i udvikling af mere miljøvenlige inhibitorer.

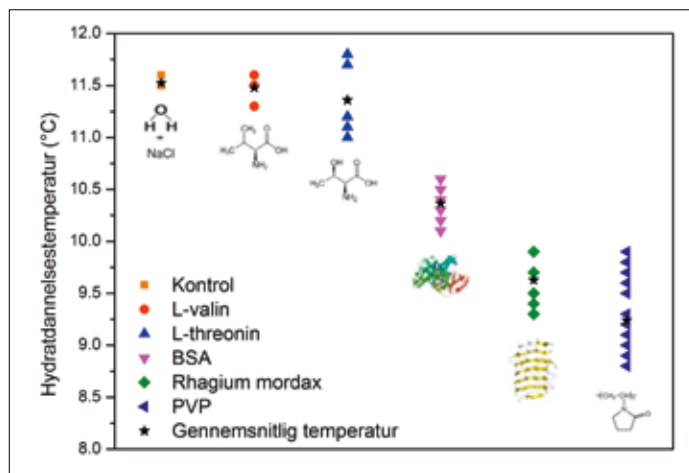
Antifryseproteiner kontrollerer hydratdannelsen

Antifryseproteiner findes i bakterier, planter, fisk og insekter fra arktiske egne. Disse proteiner har en særlig egenskab, idet de kan adsorbere til isoverflader, og dermed forhindre iskrystaller fra at vokse [4]. Det betyder, at organismernes frysepunkt sænkes til en lavere temperatur end smeltepunktstemperaturen. Denne effekt kaldes også antifryseaktiviteten, og den sikrer, at f.eks. insekter kan overleve i temperaturer, der er adskillige ►



Figur 2. Tandbukbille (*Rhagium mordax*).

grader lavere end deres kropsvæskers smeltepunktstemperatur. Men effekten er begrænset, og idet temperaturen sænkes til under frysepunktet, vokser iskrystallerne eksplosivt. Fisk udviser antifryseaktivitet på op til 1,5°C og insekter på op til 7°C, men tandbukbiller (*Rhagium mordax*) har udvist udsædvanlig



Figur 3. Hydratdannelsesstemperaturer for kontrol og opløsninger med inhibitorer ved en koncentration på 2770 ppm. Strukturerne for hver inhibitor er vist under resultaterne [10].

■ Gashydrater

Gashydrater er islignende krystaller bestående af vandmolekyler med inkorporerede gasmolekyler. Gasmolekylerne stabiliserer krystallerne, og afhængig af deres størrelse, dannes der forskellige hydratstrukturer. Mest kendt er metanhydrater (struktur I), der findes naturligt i undergrunden, og naturgashydrater (struktur II), som oftest er menneskeskabt under olie- og gasindvinding.

høj antifryseaktivitet – på op til 8°C – i løbet af vintersæsonen, figur 2 [5].

Antifryseproteinernes struktur består af et specifikt aminosyremønster, der menes at matche isstrukturen. Aminosyrerne adsorberer irreversibelt gennem hydrogenbinding og van der Waals interaktioner. Den eksakte mekanisme er endnu ikke kendt, men der findes flere forklaringer.

Antifryseproteinerne har allerede vist deres potentiale inden for fødevarer, hvor de bl.a. forhindrer rekrystallisering i frosne grøntsager og is [6]. Senest er antifryseproteiner brugt til overfladebehandling af metalliske overflader for at hindre isdannelse på f.eks. vindmøller og airconditioners [7]. Olie- og gasindustrien har også fundet interesse heri, og flere positive resultater viser proteiners unikke evne til at hæmme gashydratdannelsen [8].

Rhagium mordax har for nylig vist sig at virke lige så effektivt som den kommercielle PVP til at hindre hydratdannelsen, figur 3 [9]. Forsøgene blev foretaget i Rocking cell (PSL Systemtechnik), der er et standardiseret og industrielt anvendt forsøgsudstyr til undersøgelse af nye potentielle gashydratinhibitorer. Temperaturen for hydratdannelsen blev målt, hvor en lavere temperatur resulterede i mere effektive inhibitorer. Resultaterne viste, at enkelte aminosyrer (threonin og valin) ikke påvirker hydratdannelsen. Samtidig blev det fundet, at BSA, der ikke har den særlige antifryseegenskab, kun påvirkede hydratdannelsen i mindre grad. Dette viser, at antifryseproteinet, *Rhagium mordax*, har en unik struktur, der matcher gashydraterne og dermed kan hæmme hydratdannelsen.

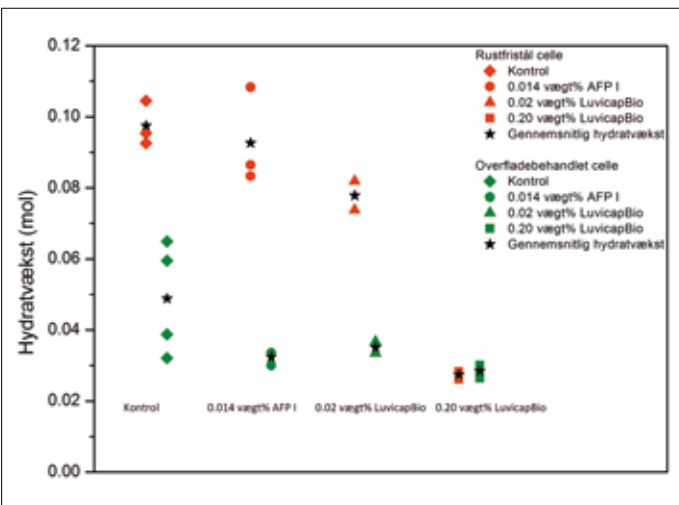
Effekten af overfladekemi

Teflon eller keramisk overfladebehandlede stegepander og bageforme betyder, at paneringen ikke hænger fast på panden, og brødet let kommer ud af formen. Det skyldes, at overfladen er gjort mere hydrofobisk, altså sværere at befugte. Denne evne kan måles vha. kontaktvinkler for væskedråber, hvilket er vinklen mellem den faste overflade og dråben, figur 4. En flad vanddråbe (lav kontaktvinkel) betyder, at vand er godt til at befugte overfladen, hvilket vil sige, at overfladen er hydrofil. Omvendt, hvis vanddråben har en høj kontaktvinkel (> 90°), så er overfladen hydrofobisk.

Foto: Christian Ove Carlsson.



Figur 4. Vanddråber på en hydrofobisk, overfladebehandlet overflade (til venstre) og en hydrofil ståloverflade (til højre).



Figur 5. Hydratvækst i antal mol forbrugt metangas for den rustfri stålcelle (røde symboler) og den overfladebehandlede celle (grønne symboler) for systemer med og uden hydratinhibitor. AFP I er antifryseprotein i vinterskrubben og LuvicapBio (BASF) er en kommerciel modificeret PVCap-inhibitor.

Laboratorie- og feltforsøg med gashydrater har vist, at hydratdannelsen sker på rørledningen. Når vand er til stede, er vedhæftning mellem hydrater og overflade 10 gange større end vedhæftningen mellem hydrater. Det understreger, hvilken betydning overfladen kan have for hydrataflejringen, som kan resultere i blokering af rørledningen.

Fremtidig flowsikring: Overfladekemi og antifryseprotein?

Ved at gøre overfladen hydrofobisk har det vist sig, at det er sværere for is at adsorbere til overfladen. Strukturelle ligheder mellem is og hydrater øger sandsynligheden for, at samme effekt kan observeres for hydrater. Senest er højtryksforsøg

Antifryseaktivitet

Antifryseproteiner sænker frysepunktet for iskrystaller i opløsning. Frysepunktet er lavere end smeltepunktet, og forskellen mellem smeltepunktet og frysepunktet kaldes også for antifryseaktiviteten. Antifryseaktivitetens størrelse er et udtryk for, hvor aktive proteinerne er i opløsningen.

med metanhydratdannelse i en rustfri stålcelle og en hydrofobisk behandlet (teflon) celle, blevet undersøgt sideløbende. Den hydrofobiske overflade havde en signifikant indflydelse på hydratvæksten i rent vand (kontrol), figur 5. En klar overfladeeffekt blev fundet. Dobbelt så mange hydrater blev dannet i den rustfri stålcelle som i den overfladebehandlede celle.

Selv 0,014 vægt-% antifryseprotein kunne reducere hydratvæksten yderligere i den overfladebehandlede celle. Samme hydratvækstinhibering opnås i den rustfri stålcelle ved 14 gange højere koncentration af LuvicapBio. Dette viser, at overfladebehandling af rørledninger kunne være en løsning på at kontrollere hydratvæksten. Tilsætning af inhibitor øger inhibering, og samtidig er inhibitormængden betydelig mindre end uden overfladebehandling.

Før overfladebehandling af rørledningerne kan anvendes industrielt til olie- og gasindvinding, skal der forskes yderligere. Specielt vedrørende påvirkningen i mere realistiske systemer. Antifryseproteinerne produceres endnu i mængder, der ikke er økonomiske i forbindelse med olie- og gasindvinding. Men forståelsen af antifryseproteineres indflydelse på og mekanisme ved hydratinhibering kan også lede til udvikling af nye og mere effektive alternativer.

E-mail:

Christine Malmos Perfeldt: mmos@kt.dtu.dk

Nicolas von Solms: nvs@kt.dtu.dk

Referencer

- Sloan JED, Koh C. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd ed. Boca Raton, USA: CRC Press, 2007.
- Kelland MA. History of the development of low dosage hydrate inhibitors. Energy Fuels 2006;20:825-47.
- Del Villano L, Kommedal R, Kelland MA. Class of kinetic hydrate inhibitors with good biodegradability. Energy Fuels 2008;22:3143-9.
- Kristiansen E, Zachariassen KE. The mechanism by which fish antifreeze proteins cause thermal hysteresis. Cryobiology 2005;51:262-80.
- Wilkens C, Ramløv H. Seasonal variations in antifreeze protein activity and haemolymph osmolality in larvae of the beetle Rhagium mordax (Coleoptera : Cerambycidae). Cryoletters 2008;29:293-300.
- Li B, Sun D. Novel methods for rapid freezing and thawing of foods—a review. J Food Eng 2002;54:175-82.
- Gwak Y, Park J, Kim M, Kim HS, Kwon MJ, Oh SJ et al. Creating Anti-icing Surfaces via the Direct Immobilization of Antifreeze Proteins on Aluminum. Scientific reports 2015;5.
- Walker VK, Zeng H, Ohno H, Daraboina N, Sharifi H, Bagherzadeh SA et al. Antifreeze proteins as gas hydrate inhibitors. Canadian Journal of Chemistry 2015;93:1-11.
- Perfeldt CM, Chua PC, Daraboina N, Friis DS, Kristiansen E, Ramløv H et al. Inhibition of Gas Hydrate Nucleation and Growth: Efficacy of an Antifreeze Protein from the longhorn beetle Rhagium mordax. Energy Fuels 2014;28:3666-72.
- Kristiansen E, Wilkens C, Vincents B, Friis D, Lorentzen AB, Jenssen H et al. Hyperactive antifreeze proteins from longhorn beetles: Some structural insights. J Insect Physiol 2012;58:1502-10.