

УДК 544.773.3:544.72.02:544.344

СОСТАВ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА И УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ В ЭМУЛЬСИЯХ НЕФТИ

¹Корякина В.В., ^{1,2}Иванова И.К., ¹Семенов М.Е., ³Шиц Е.Ю.

¹ФГБУН «Институт проблем нефти и газа СО РАН», Якутск, e-mail: KoryakinaVV@ipng.ysn.ru;

²ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»,
Якутск, e-mail: iva-izabella@yandex.ru;

³ФГБНУ «НИИ Республиканский исследовательский научно-консультационный центр
экспертизы», Москва, e-mail: l.u.shitz@mail.ru

В статье приведены результаты экспериментального исследования состава, равновесных температур и давлений образования гидратов природного газа в эмульсиях нефти, содержащих 20–80 мас. % водной фазы. В качестве методов исследования использован метод синтеза в ячейках высокого давления и дифференциально-сканирующая калориметрия. Изучены степени заполнения полостей кристаллической структуры гидратов, их химический состав, а также P,T-условий их стабильного существования в эмульсионных системах. Показано, что газогидраты, синтезированные в эмульсиях нефти, содержат в своем составе метан, этан, пропан, изо-бутан и н-бутан и, таким образом, представляют собой клатраты структуры КС-II. Установлено, что малые полости гидрата природного газа равновесного состава заполняются метаном, заполнение больших полостей, стабилизирующих структуру растущего кристалла гидрата, происходит преимущественно за счет пропана. Показано, что в экспериментальном образце гидрата природного газа, синтезированном в эмульсионной среде, большие полости заполняются преимущественно метаном, а стабилизация структуры происходит за счет молекул этана и пропана. Установлен химический состав гидрата природного газа, сформированного в эмульсии нефти в ячейках высокого давления, который равен $0,79\text{CH}_4 \cdot 0,09\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 0,08\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 0,02i\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 0,02n\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 7,6\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что в среде эмульсий нефти в ячейках высокого давления формируются гидраты природного газа неравновесного состава, тогда как в ячейках ДСК – равновесного, состава $0,68\text{CH}_4 \cdot 0,06\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 0,22\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 0,03i\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 0,01n\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что экспериментальная равновесная кривая образования гидратов природного газа в эмульсиях нефти смещена выше расчетной равновесной кривой для системы «дистиллированная вода + газ, растворенный в нефти» и совпадает для расчетной кривой системы «дистиллированная вода + природный газ». Показано, что равновесные P,T-условия образования гидратов природного газа в микрообъемах эмульсий нефти не зависят от наличия нефтяной фазы.

Ключевые слова: гидрат природного газа, гидратообразование, эмульсия нефти, состав гидрата, равновесные условия

COMPOSITION OF NATURAL GAS HYDRATE AND ITS FORMATION CONDITIONS IN OIL EMULSIONS

¹Koryakina V.V., ^{1,2}Ivanova I.K., ¹Semenov M.E., ³Shitz E.Yu.

¹Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk, e-mail: KoryakinaVV@ipng.ysn.ru;

²M.K. Ammosov's North-Eastern Federal University, Yakutsk, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

³Scientific Research Institute – Federal Research Centre for Projects Evaluation and Consulting Services,
Moscow, e-mail: l.u.shitz@mail.ru

The article presents the results of an experimental study of the composition, equilibrium temperatures and pressures of formation of natural gas hydrates in oil emulsions containing 20–80 wt. % of aqueous phase. As research methods, the method of synthesis in high-pressure cells and differential scanning calorimetry was used. The filling degree of the cavities of hydrate crystal structure, their chemical composition, as well as the P,T-conditions of their stable existence in emulsion systems were studied. It is shown that gas hydrates synthesized in oil emulsions contain methane, ethane, propane, i-butane and n-butane, and, thus, are clathrates of the CS-II structure. It has been established that the small cavities of the natural gas hydrate of the equilibrium composition are filled with methane; the filling of the large cavities stabilizing the structure of the growing hydrate crystal occurs mainly due to propane. It is shown that in an experimental sample of a natural gas hydrate synthesized in an emulsion medium, large cavities are filled mainly with methane, and the structure is stabilized by ethane and propane. The chemical composition of the natural gas hydrate formed in the oil emulsion in high-pressure cells was determined as $0,79\text{CH}_4 \cdot 0,09\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 0,08\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 0,02i\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 0,02n\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 7,6\text{H}_2\text{O}$. It was established that in the medium of oil emulsions in the high pressure cells, non-equilibrium natural gas hydrates are formed, whereas in DSC cells – an equilibrium composition of $0,68\text{CH}_4 \cdot 0,06\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 0,22\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 0,03i\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 0,01n\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$. It was established that the experimental equilibrium curve for the formation of natural gas hydrates in oil emulsions is shifted above the calculated equilibrium curve for the system «distilled water+gas dissolved in oil» and coincides with the calculated curve of the system «distilled water+natural gas». It is shown that the equilibrium P,T-conditions for the formation of natural gas hydrates in the microvolumes of oil emulsions do not depend on the presence of the oil phase.

Keywords: natural gas hydrate, hydrate formation, oil emulsion, hydrate composition, equilibrium conditions

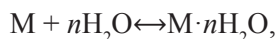
Гидраты газов – нестехиометрические соединения воды и газов, в отличие от неорганических гидратов, представляющие собой соединения включения клатратного типа,

в которых молекулы воды являются «хозяевами», а молекулы газа – «гостями» [1, 1]. Кристаллическая структура гидратов газов представлена водным каркасным остовом,

составленным из сочлененных с помощью водородных связей молекул воды, заполненным молекулами газа-«гостя». Этот каркас сформирован из полостей различных диаметров – больших и малых – размеры которых определяют тип молекул-гостей, а количество – тип кристаллической структуры газогидрата. Большие полости гидратной структуры участвуют в стабилизации всей структуры газогидрата путем взаимодействия гостевых молекул газа слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами с молекулами полостей. Заполнение полостей водного каркаса молекулами газа-гидратообразователя происходит неравномерно, и чем выше заполнение больших полостей, тем устойчивее формируемая структура гидрата.

Комбинации водных полостей в различных соотношениях дают множество типов кристаллических структур, наиболее распространенными из которых являются две кубических – КС-I и КС-II, и одна гексагональная ГС структуры. Например, природные газы при умеренных давлениях чаще всего формируют гидраты кубических структур [1].

Структура газогидратов однозначно определяет условия их существования, и, таким образом, равенство



где M – молекула газа-гидратообразователя, n – гидратное число, выполняется при определенных P, T -условиях, называемых равновесными.

Описанию фазовых равновесий в системах «многокомпонентный газ – гидрат – вода» посвящены работы [2–5]. Показано, что в общем случае рост концентрации метана в газе-гидратообразователе приводит

к смещению равновесной P, T -кривой гидратообразования в сторону более высоких давлений и низких температур, и наоборот.

Исследованию равновесных условий гидратообразования в эмульсионных нефтяных системах посвящены работы [6, 7], в которых изучались преимущественно P, T -условия образования простого гидрата метана. Вопросы, связанные с исследованием термодинамических условий образования/разложения гидратов природных газов в нефтяных системах, изучены недостаточно ввиду сложности таких систем.

В настоящей работе приводятся результаты исследования состава, а также равновесных P, T -условий существования гидратов природного газа, получаемых в водонефтяных эмульсиях.

Материалы и методы исследования

Водонефтяные эмульсии были получены из дистиллированной воды и нефти Иреляхского газонефтяного месторождения (ГНМ) Республики Саха (Якутия), состав и свойства которой приведены в табл. 1, без использования каких-либо дополнительных эмульгаторов. Для получения гидратов в водонефтяных эмульсиях во всех экспериментах в качестве газа-гидратообразователя был использован осушенный природный газ (ПГ) Средневилюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) Лено-Вилюйской нефтегазоносной провинции (табл. 1).

Изучение условий образования и разложения гидратов природного газа в среде водонефтяных эмульсий проводилось с использованием дифференциального сканирующего калориметра высокого давления DSC 204 HP Phoenix фирмы Netzsch (Германия).

Таблица 1

Характеристика нефти Иреляхского ГНМ РС(Я) и состав природного газа Средневилюйского ГКМ

Характеристика нефти Иреляхского ГНМ РС(Я)		Компонентный состав природного газа Средневилюйского ГКМ (состав определен по ГОСТ 23781)	
Характеристика	Значение	Компонент	Содержание, об. %
Плотность при 20°C, г/см ³	0,869	CH ₄	92,87
Вязкость при 20°C, мм ² /с	20,6	C ₂ H ₆	5,25
Содержание парафинов, мас. %	1,47	C ₃ H ₈	1,21
Содержание масел, мас. %	72,1	i-C ₄ H ₁₀	0,12
Содержание смол, мас. %	10,4	n-C ₄ H ₁₀	0,12
Содержание асфальтенов, мас. %	0,3	N ₂	0,38
		CO ₂	0,05

Гидраты природного газа в среде водонефтяных эмульсий получали в ячейках высокого давления (ЯВД), которые были разработаны и изготовлены в ИПНГ СО РАН [8], при начальном давлении газа 76 бар, при охлаждении ЯВД со скоростью 0,1 °С/мин от +25 до –10 °С, и выдерживании при минимальной температуре до конца синтеза. По окончании синтеза синтезированные гидраты подвергали разложению при +25 °С, измеряли объем выделившегося газа в гидратной фазе, по которому рассчитывали степень связывания воды в гидрат и удельное газосодержание.

Анализ состава полученной газовой фазы осуществляли на газо-адсорбционном хроматографе GC-2010 Plus ATF (Shimadzu, Япония) по ГОСТ 31371.7-2008.

Гидратное число n в составе гидрата находили исходя из данных, полученных при разложении гидрата, по соотношению

$$n = \frac{22400\gamma}{18 \cdot 100 \cdot \Gamma} = 12,44 \cdot \frac{\gamma}{\Gamma},$$

где γ – степень связывания воды в гидрат, найденная согласно [9], %; Γ – удельное газосодержание, мл/г, определяемое как содержание газа в единице водной фазы эмульсии.

По полученным данным анализа состава газа в гидрате вычисляли степени заполнения малых θ_1 и больших θ_2 полостей гидрата молекулами природного газа с помощью соотношения [10]:

$$X_i'' = \frac{2\theta_{1j} + \theta_{2i}}{2\sum\theta_{1i} + \sum\theta_{2i}},$$

где X_i – мольная доля i -го компонента в гидратной фазе. При этом исходили из допущений, что:

1) малые полости оккупируются только молекулами метана, т.е.

$$\sum\theta_{1i} = \theta_{1i},$$

2) большие полости гидрата оккупируются полностью, т.е.

$$\sum\theta_{2i} = 1.$$

Равновесный состав при 285 К, а также давление и температуры существования гидратов природного газа в системе «дистиллированная вода + природный газ» рассчитывали в программном пакете CSMHyd, использующей методику Sloan [1] по уравнению состояния Редлиха – Квонга.

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 2 приведены результаты анализа газов, полученных из гидратов природного газа, синтезированных в эмульсиях нефти и дистиллированной воде, и непосредственно растворенной в нефти. Анализ газовой фазы показал, что газогидраты, синтезированные в эмульсиях нефти и дистиллированной воде, содержат в своем составе метан, этан, пропан, изо-бутан и н-бутан и, таким образом, представляют собой клатраты структуры КС-II.

Видно, что с ростом содержания воды в эмульсиях нефти, количество метана в синтезируемой гидратной фазе увеличивается. Вероятно, это происходит из-за возрастания концентрации тяжелых компонентов природного газа в нефтяной фазе с ростом ее количества в эмульсии.

Таким образом, гидраты природного газа, полученные в эмульсиях нефти, содержат в своем составе больше тяжелых гомологов, чем гидраты на основе того же газа и дистиллированной воды, и состоят из (средние значения): метана (78,7 ± 6,18 об. %), этана (9,68 ± 3,47 об. %), пропана (8,13 ± 3,38 об. %), н-бутана (2,53 ± 0,49 об. %) и изо-бутана (1,64 ± 0,59 об. %).

Таблица 2

Состав газовой фазы, растворенной в нефти и в гидратах природного газа, полученных из эмульсий нефти с различным содержанием воды (данные по составу эмульсии 80н:20в отсутствуют)

Источник газовой фазы	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀
Нефть исходная	69,36	14,98	11,47	1,4	2,79
Гидрат из ВНЭ 60н:40в	72,8	11,3	10,8	2,3	2,8
Гидрат из ВНЭ 40н:60в	82,6	6,1	7,8	1,3	2,3
Гидрат из ВНЭ 20н:80в	80,8	9,7	5,0	1,5	2,9
Гидрат из дистиллированной воды	83,5	5,7	9,7	0,5	0,5

На основании полученных данных вычислены значения степеней заполнения полостей (табл. 3) и составов гидратов природного газа (табл. 4).

Установлено, что малые полости гидрата природного газа равновесного состава заполняются метаном, заполнение больших полостей, стабилизирующих структуру растущего кристалла гидрата, происходит преимущественно за счет пропана. Видно, что в экспериментальном образце гидрата природного газа, синтезированном в эмульсионной среде в ЯВД, большие полости заполняются преимущественно метаном, а стабилизация структуры происходит за счет молекул этана и пропана (табл. 3).

Состав гидрата природного газа, экспериментально полученного в ЯВД, насыщен метаном и этаном относительно его расчетного равновесного состава (табл. 4). Таким образом, в ходе синтеза в ячейках высокого давления в эмульсиях нефти происходит формирование гидрата природного газа неравновесного состава. Возможно, образование в ЯВД гидрата природного газа неравновесного состава связано с особенностями процесса его синтеза – получением в больших объемах эмульсии, в замкнутом реакторе с ограниченным объемом газа.

Дополнительный расчет по программе CSMHyd показал, что равновесное давление разложения гидратов природного газа состава, приведенного в табл. 4, равно

4,50 МПа при 285 К, что совпадает с таковыми, найденными в ДСК-экспериментах [9]. Таким образом, установлено, что в эксперименте ДСК в эмульсиях нефти, в ее микрообъемах, происходит образование гидрата природного газа равновесного состава.

На основании экспериментально определенных равновесных значений температур и давлений разложения гидратов природного газа в эмульсиях нефти построена фазовая диаграмма системы «природный газ + эмульсия нефти» (рисунок). На рисунке также приведены расчетные равновесные кривые для систем «дистиллированная вода + природный газ» и «дистиллированная вода + газ, растворенный в нефти».

Видно (рисунок), что экспериментальная равновесная кривая гидратов природного газа в эмульсиях нефти, полученная путем экстраполяции ДСК-данных (кривая 2), незначительно смещена в пределах ошибки относительно расчетной равновесной кривой для дистиллированной воды и природного газа (кривая 1). Установлено, что экспериментальная равновесная кривая (кривая 2) смещена выше относительно расчетной равновесной кривой для системы «дистиллированная вода + газ, растворенный в нефти» (кривая 3). Таким образом, состав газа, формирующего гидрат в микрообъеме эмульсии нефти, не совпадает с составом газа, растворенного в нефти, и имеет состав исходного природного газа.

Таблица 3

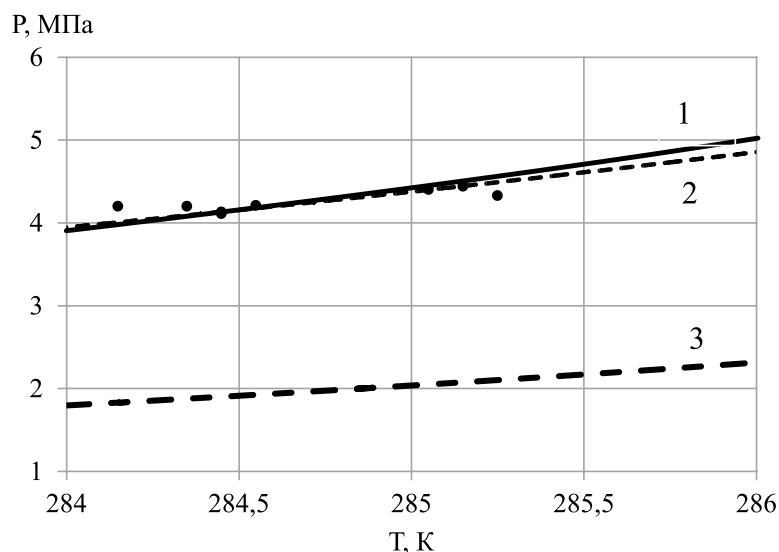
Степени заполнения компонентами природного газа малых θ_1 и больших θ_2 полостей гидратов, полученных при синтезе из эмульсий нефти

Компонент	Равновесные при 285 К (согласно расчету по CSMHyd)		Экспериментальные (согласно данным при синтезе в ЯВД-ячейке)	
	θ_1	θ_2	θ_1	θ_2
CH ₄	0,83	0,17	0,62	0,53
C ₂ H ₆	0	0,16	0	0,20
C ₃ H ₈	0	0,58	0	0,18
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0	0,08	0	0,05
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0	0,01	0	0,04
Σ	0,83	1,00	0,62	1,00

Таблица 4

Состав гидратов природного газа, полученных из эмульсий нефти

Равновесный состав (согласно расчету по CSMHyd при 285 К)	0,68CH ₄ ·0,06C ₂ H ₆ ·0,22C ₃ H ₈ ·0,03 <i>i</i> -C ₄ H ₁₀ ·0,01 <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ ·6,4H ₂ O
Экспериментальный состав (согласно данным при синтезе в ЯВД-ячейке)	0,79CH ₄ ·0,09C ₂ H ₆ ·0,08C ₃ H ₈ ·0,02 <i>i</i> -C ₄ H ₁₀ ·0,02 <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ ·7,6H ₂ O



P, T-условия гидратообразования: 1 – для системы «эмульсия нефти + природный газ», определенные согласно экспериментальным данным (точки); 2 – расчетные для системы «дистиллированная вода + природный газ»; 3 – расчетные для системы «дистиллированная вода + газ, растворенный в нефти»

Таким образом, показано, что P, T-условия существования гидратов природного газа в микрообъемах эмульсий нефти не зависят от наличия нефтяной фазы, которая, как было отмечено в работе [4], не влияет на равновесные условия образования гидрата метана. Вероятно, такой характер поведения системы в ДСК-анализе обусловлен особенностями экспериментальных условий: малыми объемами образца и постоянным составом газа-гидратообразователя – при которых реализуются равновесные условия гидратообразования.

Детальные решения вопросов, связанных с изучением состава гидратов природного газа в эмульсиях нефти и P, T-условий их существования, требуют проведения дополнительных, более тщательных исследований.

Заключение

Таким образом, получены новые данные, дополняющие блок исследований процессов гидратообразования в системах «нефть – вода – газ – гидратообразователь». Полученные новые экспериментальные данные по кинетике образования гидратов природного газа в эмульсиях различных нефтяных дисперсных систем позволяют лучше понять механизм их образования, и потому могут быть использованы для моделирования процесса и создания на его основе эффективных

технологий совместной транспортировки нефти-сырца и природного газа.

Работа выполнена в рамках Госзаказа № 0377-2016-003, при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Саха (Якутия) (Проект № 18-45-140035), а также со стороны Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания (Проект 10.7697.2017/ВУ «Организация проведения научных исследований»).

Список литературы / References

1. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
Bik S.Sh., Makogon Yu.F., Fomina V.I. Gas hydrates. M.: Khimiya, 1980. 296 p. (in Russian).
2. Sloan E.D. Clathrate Hydrates of Natural Gases: 2nd Ed. N.Y.: CRC Press, 1998. 705 p.
3. Rajnauth J., Barrufet M., Falcone G. Hydrate Formation: Considering the Effects of Pressure, Temperature, Composition and Water. Energy Science and Technology. 2012. vol. 4. no. 1. P. 60–67. DOI: 10.2118/131663-MS.
4. Cao X., Huang Y., Li W., Zheng Z., Jiang X., Su Y., Zhao J., Liu C. Phase diagrams for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane from first-principles thermodynamics. Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. vol. 28. no. 18. P. 3272–3279. DOI: 10.1039/C5CP06570D.
5. Tanaka H., Yagasaki T., Matsumoto M. On the phase behaviors of hydrocarbon and noble gas clathrate hydrates: Dissociation pressures, phase diagram, occupancies, and equilibrium with aqueous solution. The Journal of Chemical Physics. 2018. vol. 149. no.7. P. 074502–15. DOI: 10.1063/1.5044568.
6. Стопорев А.С., Манаков А.Ю., Алтунина Л.К., Богословский А.В., Стрелец Л.А., Аладко Е.Я. Зависимость скоростей образования и P-T-областей устойчивости нефтяных суспензий гидрата метана от состава нефтей // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 3. С. 169–175. DOI: 10.7868/S0028242114030101.

- Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K., Bogoslovskii A.V., Strelets L.A., Aladko E. Ya. Dependence of the rate of formation and the P-T stability field of methane hydrate suspensions in crude oils upon oil composition // *Petroleum Chemistry*. 2014. Vol. 54. P. 171–176. DOI: 10.1134/S0965544114030104.
7. Semenov M.E., Manakov A.Yu., Shitz E.Yu., Stoporev A.S., Altunina L.K., Strelets L.A., Misyura S.Ya., Nakoryakov V.E. DSC and thermal imaging studies of methane hydrate formation and dissociation in water emulsions in crude oils. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. vol. 119. Issue 1. P. 757–767. DOI: 10.1007/s10973-014-4203-7.
8. Семенов М.Е., Калачева Л.П., Шиц Е.Ю., Рожин И.И. Разложение гидратов природного газа в присутствии метанола // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2010. Т. 18. № 2. С. 153–157.
- Semenov M.E., Kalacheva L.P., Shits E.Yu., Rozhin I.I. Natural Gas Hydrate Decomposition in the Presence of Methanol // *Chemistry for Sustainable Development*. 2010. Vol. 18. № 2. P. 147–151.
9. Корякина В.В., Иванова И.К., Семенов М.Е., Рожин И.И., Федорова А.Ф., Шиц Е.Ю. Особенности роста, состава и содержания гидратов природного газа, синтезированных в обратных эмульсиях нефти // *Журнал прикладной химии*, 2017. Т. 90. Выпуск 8. С. 1026–1032.
- Koryakina V.V., Ivanova I.K., Semenov M.E., Rozhin I.I., Fedorova A.F., Shits E.Yu. Specific features of the growth, composition, and content of natural gas hydrates synthesized in inverted oil emulsions // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. Vol. 90. Issue 8. P. 1258–1264. DOI: 10.1134/S1070427217080110.
10. Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. Новосибирск: Наука, 1985. 95 с.
- Groysman A.G. Thermophysical properties of gas hydrates. Novosibirsk: Nauka, 1985. 95 p. (in Russian).