

# **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРАТОВ УГЛЕВОДОРОДОВ АЛКАНОВОГО РЯДА**

*В.М. Булейко, Г.А. Вовчук, Б.А. Григорьев  
(ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)*

Возросший в настоящее время интерес к проблеме изучения термодинамических свойств, кинетики образования и разложения газовых гидратов обусловлен необходимостью промышленной разработки продуктивных залежей ряда нефтегазоконденсатных месторождений при термобарических условиях, благоприятных для образования газовых гидратов. Примером может служить ботубинская залежь Чайнинского нефтегазоконденсатного месторождения, содержащая кроме газа значительную по промышленным масштабам нефтяную оторочку, разработка которой будет осуществляться в термобарическом режиме, близком к гидратному. Создание методов эффективной разработки этих месторождений предполагает комплексное решение ряда научно-технических задач и, в том числе, задачи создания безгидратного режима разработки продуктивной залежи с целью избежания осложнений при эксплуатации последней. При этом должны быть изучены как равновесные свойства пластовой фильтрационной системы, находящейся в термобарическом режиме, очень близком к гидратному, так и кинетика фазовых переходов, связанных с процессами образования и разложения газовых гидратов.

Наиболее важными характеристиками газовых гидратов являются их тепловые свойства (температуры фазовых переходов при образовании и разложении газовых гидратов, теплоемкость, теплопроводность и т.д.). Эти свойства лежат в основе инженерных расчетов сооружения и эксплуатации скважин, газопроводов, установок подготовки и переработки природных газов; создания методов разработки газогидратных залежей, систем хранения газов и жидкостей в гидратном состоянии; различных технологий использования газовых гидратов. Изучение тепловых свойств газогидратов позволяет получить наиболее точные фазовые диаграммы системы «углеводородная смесь (однофазная: газ либо жидкость или двух-

фазная: жидкость – пар) – вода – пористая среда» в координатах давление – температура – состав.

В предлагаемой работе представлены результаты экспериментальных исследований термодинамических свойств гидратов углеводородов алканового ряда (метана, этана, пропана), кинетики фазовых переходов, условий существования метастабильного состояния системы «вода – углеводороды» как в пористых средах, так и в свободном объеме, а также их предварительное обсуждение.

### **Экспериментальная установка**

Исследования проводились в Центре исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования (керна и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ» на прецизионном экспериментальном комплексе [1, 2], который состоит из двух установок, созданных на базе адиабатических калориметров в соответствии со спецификой решаемых задач.

Первая установка предназначена для проведения исследований флюидов в свободном объеме, вторая – флюидов в пористой среде. Пористая среда (модельная или натуральный керн) готовится заранее по специально разработанной методике; если необходимо, насыщается водой и помещается в калориметрическую ячейку второй установки. Заранее приготовленная углеводородная смесь из пробоотборника подается как в первую, так и во вторую установки, с помощью которых изучаются ее термодинамические свойства, а затем строятся фазовые диаграммы.

Экспериментальный комплекс позволяет проводить исследования в диапазоне температур 110–420 К и при давлениях до 60 МПа, с точностью по температуре в собственной шкале термометра  $\pm 0,0005$  К и по давлению  $\pm 0,0007$  МПа.

В основе метода адиабатической калориметрии, на котором базируются все проводимые на экспериментальном комплексе измерения, лежит контроль и точное определение суммарных потоков тепла, выделяющегося и поглощающегося в процессе исследования образца. Это достигается благодаря хорошей термической изоляции калориметрической ячейки от окружающей среды вследствие помещения ячейки в глубокий вакуум. Кроме того, калориметрическая ячейка окружена системой тепловых экранов,

колец, хладопроводом, находящихся в процессе исследований при температуре ячейки (благодаря наличию специальной следящей контрольно-измерительной аппаратуры). В результате исключаются неконтролируемые потери тепла вследствие излучения по подводящим электрическим проводам и капиллярам.

Калориметрические ячейки адиабатических калориметров имеют цилиндрическую форму. Объем ячейки первой установки, предназначенной для исследований в свободном объеме с перемешиванием флюида (внутри ячейки находится магнитная мешалка), составляет  $14,895 \pm 0,02 \text{ см}^3$ , объем ячейки второй установки, предназначенной для исследований как в пористых средах, так и в свободном объеме (без перемешивания), –  $10,667 \pm 0,02 \text{ см}^3$ .

Конструкция калориметрических ячеек позволяет проводить исследования процессов гидратообразования как в пористых средах (вода находится в пленочно-сорбированном состоянии), так и в свободном (без пористой среды) объеме (макроскопический объем воды).

### **Приготовление образца. Процедура заполнения калориметрической ячейки водой и газом**

Исследование термодинамических свойств гидратов углеводородов алканового ряда осуществлялось как в свободном (без пористой среды) объеме, так и в пористой среде. Создание пористой среды заданной водонасыщенности осуществлялось по методике, представленной в [2]. В качестве пористой среды использовался гранулированный песок со средним размером зерен  $31,5 \text{ мкм}$  и удельной поверхностью  $0,104 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Для обеспечения равномерного распределения воды по поровому пространству ячейка нагревалась до температуры  $660\text{--}670 \text{ К}$  (т.е. выше критической температуры воды, равной  $647,28 \text{ К}$ ), выдерживалась при этой температуре до наступления состояния равновесия и затем медленно охлаждалась до комнатной температуры. Заполненная водой ячейка помещалась в установку. Количество воды в ячейке определялось двумя способами (оба метода дают сопоставимые результаты):

1. Взвешиванием ячейки до и после заполнения ее водой.

Путем калориметрических измерений. Заполненная водой ячейка охлаждалась до температуры ниже температуры кристал-

лизации льда. После этого включался режим нагрева, при котором определялась теплота плавления льда, образовавшегося в ячейке. Располагая значением удельной теплоты плавления льда, которое было измерено ранее, определялось количество воды в ячейке (подробнее – в разделе «Измерение калорических параметров»).

Зная объем порового пространства, который был измерен при заполнении ячейки пористой средой, рассчитали водонасыщенность, которая составила 0,232.

После помещения заполненной водой ячейки в установку система охлаждалась до температуры ниже температуры кристаллизации льда. После этого проводилась откачка оставшегося воздуха из ячейки.

На заключительной стадии заполненная водой ячейка по системе капилляров заполнялась углеводородным газом – гидратообразователем. В предлагаемой работе в качестве гидратообразователей использовались метан, этан и пропан.

Гидратообразование происходило непосредственно в калориметрической ячейке.

## **Описание исследований**

В процессе исследований осуществлялось непрерывное изменение давления газа, температуры и энтальпии системы.

Исследование кинетики процессов образования и разложения газовых гидратов из воды, находящейся в свободном объеме или в пленке, осложнено длительностью процессов диффузии углеводородов. Уменьшение неравновесности системы возможно за счет увеличения поверхности контакта вода–углеводороды, что в свою очередь достигается использованием пористых сред. Как показали исследования, достаточно высокий уровень водонасыщенности, создаваемый в эксперименте, позволяет сохранить макроскопические свойства воды.

Требуемые термобарические условия метастабильной газогидратной фазы в калориметрической ячейке достигаются тремя способами: термическим, динамическим и комбинированным:

Термический способ. Заранее приготовленная система «водонасыщенная пористая среда – углеводороды» изохорически охлаждается из высокотемпературной области в область существования газового гидрата.

2. Динамический способ. В заранее насыщенную водой пористую среду, находящуюся при давлении насыщенных паров воды, адиабатически закачиваются углеводороды до достижения требуемого давления, соответствующего области существования газогидратной фазы.

3. Комбинированный способ. Включает как термический, так и динамический способы перевода системы в заданную термобарическую область с различной интенсивностью (закачка углеводородов и охлаждение системы с различной скоростью).

Исследованиям метастабильного состояния системы «вода – углеводороды» в термобарической области фазы гидрата предшествовали измерения основных параметров газогидратной фазы при тех же термобарических условиях.

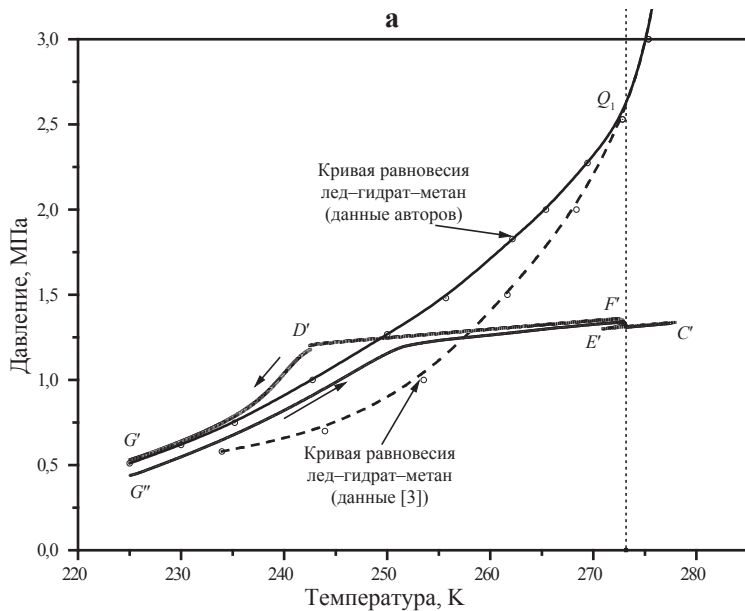
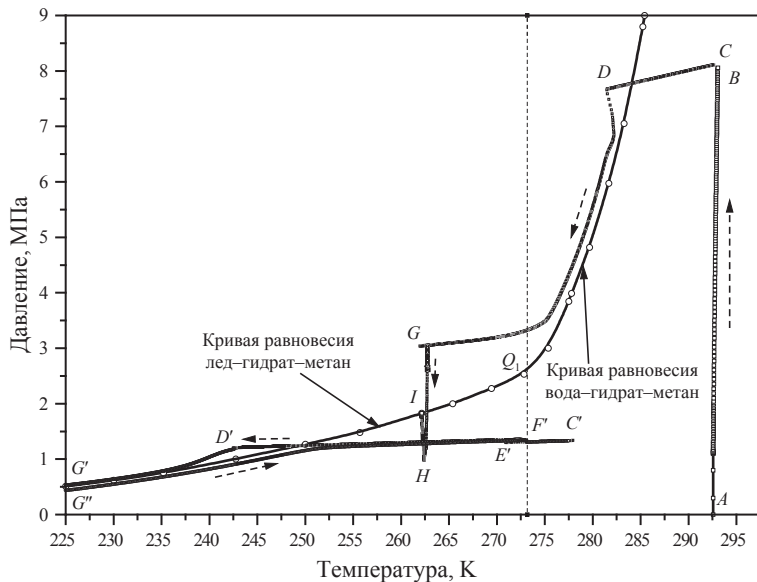
Процедура исследований включает:

- исследования в режиме охлаждения (процессы образования, накопления газового гидрата и кристаллизации воды);
- исследования в режиме нагрева (процессы плавления льда и разложения газового гидрата);
- исследования в режиме релаксации (кинетика приближения системы к состоянию равновесия).

Характерный цикл исследований, включающий все три процедуры, а также закачку и отбор углеводородов, представлен на рис. 1а, б и 2а, б. В качестве гидратообразователя использовались метан, этан и пропан.

На практике процедура исследования заключалась в следующем.

В водонасыщенный гранулированный песок, заполняющий калориметрическую ячейку, осуществлялась закачка порции газобразного либо жидкого углеводорода (линия АВ на рис. 1а и 2а). В результате формировалась либо двухфазная система «вода – газобразный (жидкий) углеводород», либо трехфазная система «вода – двухфазный (жидкость – пар) углеводород».



б

Рис. 1. Зависимость давления от температуры для системы, в которой в качестве гидратообразователя использовался метан из воды и льда (а) и только изо льда (б). Вертикальная штриховая линия соответствует температуре в тройной точке воды. Штриховыми стрелками показаны направления процессов

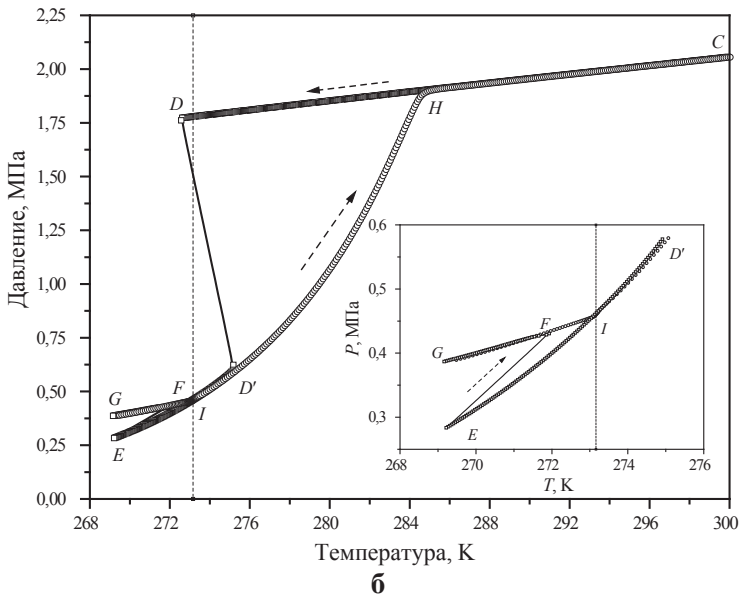
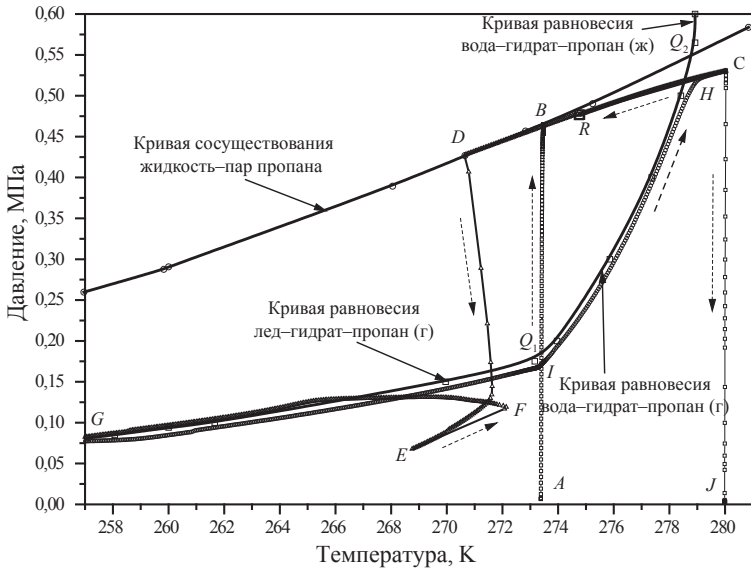


Рис. 2. Зависимость давления от температуры для системы, в которой в качестве гидратообразователя использовался пропан (а) и этан (б).  
Вертикальная штриховая линия соответствует температуре в тройной точке воды

Далее образец исследовался в режиме охлаждения (линия  $CD$  на рис. 1а, 2а, б и рис. 3) с измерением его термических и calorических параметров. Охлаждение осуществлялось в термобарическую область с благоприятными для гидратообразования условиями. При этих условиях происходило образование и накопление газового гидрата.

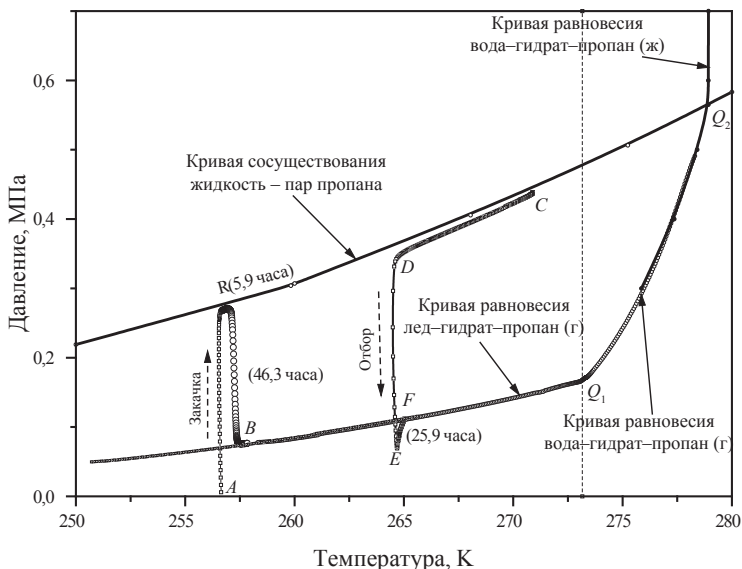


Рис. 3. Изменение давления от температуры системы «лед - пропан»

Если исходное количество углеводородов, закаченных в систему, избыточно (больше минимально необходимого количества для полного перехода имеющейся воды в гидрат), то образование и накопление газового гидрата происходит вдоль линии  $DG$ , представленной на рис. 1а. В этом случае вода полностью переходит в гидратную фазу и лед не образуется.

В противном случае, если исходное количество углеводородов, закаченных в систему, недостаточно для полного перехода воды в гидратную фазу (при более низком давлении – линия  $C'E'F'D'G'$ ), то началу процесса гидратообразования предшествовала кристаллизация переохлажденной воды (линия  $E'F'$  на рис.1а, б). В этом случае образование гидрата происходило изо льда по истечении



определенного индукционного периода (линия  $D'G'$  на рис. 1а, б). В гидратную фазу переходит лишь часть льда.

В случае если же исходное количество углеводородов, закаченных в систему, недостаточно для полного перехода воды в гидратную фазу и вода остается в жидком (переохлажденном) состоянии, образование и накопление газового гидрата происходит вдоль линии  $DEFG$ , представленной на рис. 2а, б. В этом случае лишь часть воды переходит в гидратную фазу. Не перешедшая в гидратную фазу переохлажденная вода кристаллизуется, что сопровождается выделением тепла, повышением температуры и давления системы, как показано на рис. 2а, б (линия  $EF$ ).

При необходимости наряду с закачкой осуществлялся частичный отбор углеводородов. В качестве примера на рис. 1а представлен отбор метана (линия  $GH$ ), который осуществлялся до значения давления, заведомо более низкого, чем равновесное давление гидрат – лед – газ. По завершении отбора газа система исследовалась в режиме релаксации. В результате определялись равновесные значения давления и температуры кривых равновесия.

Область фазовой диаграммы, примыкающая к кривой равновесия вода (лед) – гидрат – газ слева, – это область метастабильного состояния системы. При исследовании этой области режим охлаждения прерывался (например, точки  $R$  на рис. 2а и рис. 4) и система некоторое время находилась в режиме релаксации, при котором измерялся, в частности, индукционный период пребывания системы в метастабильном состоянии.

Авторами получен обширный материал, касающийся области метастабильного состояния системы, обсуждение которого будет изложено в отдельной статье. Здесь же следует отметить наблюдаемый нами важный для прогноза начала процесса образования гидратов факт. Кинетика процесса гидратообразования в значительной степени предопределяется предысторией получения воды, из которой формируется гидрат. Можно выделить следующие состояния воды, ранжируя их по степени вероятности начала гидратообразования в гидратной области: от наименее вероятного (наибольший индукционный период начала процесса образования гидрата), до наиболее вероятного (наименьший либо практически нулевой индукционный период).

1. «Свежая вода» – вода, впервые закаченная в пористую среду либо полученная перегревом водонасыщенной системы выше температуры плавления гидрата на  $20^\circ$  и более. Начало процесса гидратообразования в этом случае характеризуется наибольшим индукционным периодом. В случае перегрева системы менее чем на  $20^\circ$  возникают промежуточные состояния воды, требующие дополнительного рассмотрения.

2. «Талая вода» – вода, полученная в результате плавления льда. Перегрев системы выше температуры плавления льда был равен  $0,2\text{--}0,5^\circ$ . Начало процесса гидратообразования в этом случае характеризуется достаточно большим индукционным периодом (сутки и более).

3. «Послегидратная вода» – вода, полученная в результате плавления гидрата, с последующим отбором газа. Перегрев системы выше температуры разложения гидрата был равен  $0,5\text{--}2,0^\circ$ . Начало процесса гидратообразования в этом случае характеризуется наименьшим индукционным периодом (в случае получения воды в результате термического плавления гидрата) и практически нулевым индукционным периодом (в случае получения воды в результате разложения гидрата при динамическом отборе газа – снижении давления).

По завершении исследования процессов релаксации, накопления гидрата при охлаждении система исследовалась в режиме нагрева, который сопровождался разложением газового гидрата (линия  $G''C'$  на рис. 1а, б – нагрев, сопровождающийся разложением гидрата метана, или линия  $GHC$  на рис. 2а, б – нагрев, сопровождающийся разложением гидрата пропана и этана, соответственно).

Завершался весь цикл исследований отбором углеводородов (линия  $CJ$  на рис. 2а) с последующей балансовой оценкой количества закачиваемого вещества в калориметрическую ячейку.

### **Кривые равновесия системы «вода – углеводороды»**

Кривые фазовых равновесий исследуемой системы устанавливаются на основе того факта, что при нагревании вещества теплостойкость испытывает «аномальное» поведение (сингулярность или скачок) при температуре перехода из одного фазового состояния в другое (например, при пересечении пограничной кривой

из двухфазного состояния в однофазное). Соответственно, зависимости давления от температуры испытывают излом (в производной  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  также имеет место скачок). По этим характерным признакам и определяются температура и давление, соответствующие значениям температуры и давления на кривых фазовых равновесий исследуемой системы.

Кривые фазовых равновесий вода – гидрат – углеводород (в газообразном либо жидком состоянии), а также лед – гидрат – углеводород (в газообразном состоянии) были измерены как в процессе образования, так и разложения гидратов. Равновесные значения кривых фазовых равновесий в процессе образования и разложения гидратов изо льда, а также в процессе образования из переохлажденной воды определялись в режиме релаксации.

Как отмечалось выше, кинетика процесса гидратообразования из переохлажденной воды в значительной степени предопределяется предысторией получения последней. В случае льда, как показали исследования, началу процесса гидратообразования всегда предшествовал определенный индукционный период (точка  $R$  на рис. 3). Разложение гидрата происходит без индукционного периода (точка  $E$  на рис. 3). Характерное время достижения равновесия (лед–гидрат–газ) в случае разложения гидрата значительно меньше времени достижения равновесия при его образовании.

Результаты измерений положения кривой фазового равновесия вода–гидрат–газ, на примере процесса образования гидрата метана, представлены на рис. 4. Метастабильное состояние системы достигалось либо в результате охлаждения системы «вода – метан» (линия  $CR$ ), либо в результате закачки метана в водонасыщенную пористую среду (линии  $AR$ ). При достижении требуемых термобарических условий процесс охлаждения либо закачки прекращался. После этого термоизолированная система выдерживалась в режиме релаксации до момента начала образования (время индукционного периода – точка  $R$ ) и накопления гидрата (линии  $RB$  – в случае закачки и линия  $RE$  – в случае охлаждения).

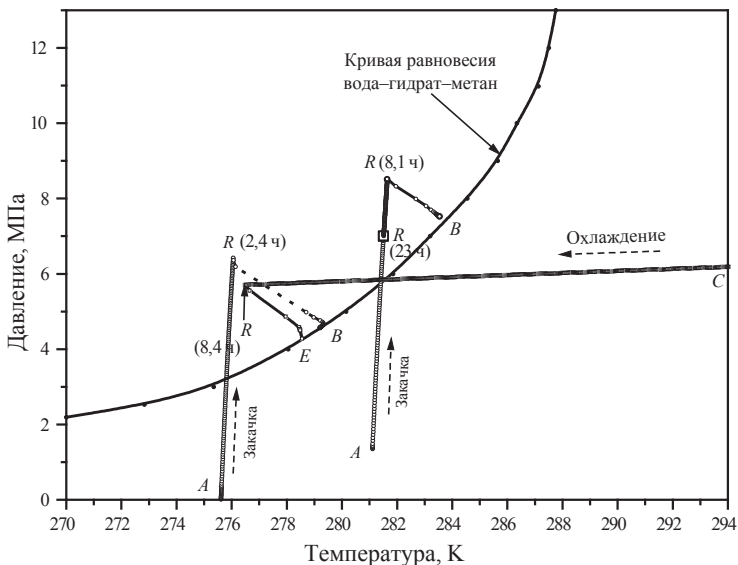


Рис. 4. Изменение давления в зависимости от температуры системы «вода – метан» при термическом (режим охлаждения) и динамическом (закачка) способе достижения метастабильного состояния

Начало процесса гидратообразования носит стохастический характер. Значения индукционного периода определялись для каждой системы многократно, после чего определялись их математические ожидания. На рис. 3 и 4 в скобках представлены математические ожидания значений индукционного периода исследованных релаксационных процессов.

Результаты исследований, позволившие построить кривые равновесия вода (лед)–гидрат–углеводороды (газ, жидкость) для метана, этана и пропана, представлены на рис. 5.

На кривые равновесия нанесена нижняя квадрупольная точка –  $Q_1$  и верхняя квадрупольная точка –  $Q_2$ .

Нижняя квадрупольная точка отделяет кривую равновесия, на которой при разложении гидрата одной из образующихся фаз является лед от кривой равновесия, на которой при разложении гидрата одной из образующихся фаз является вода. Нижняя квадрупольная точка находится на пересечении кривых равновесия лед–гидрат–газ и вода–гидрат–газ соответствующего

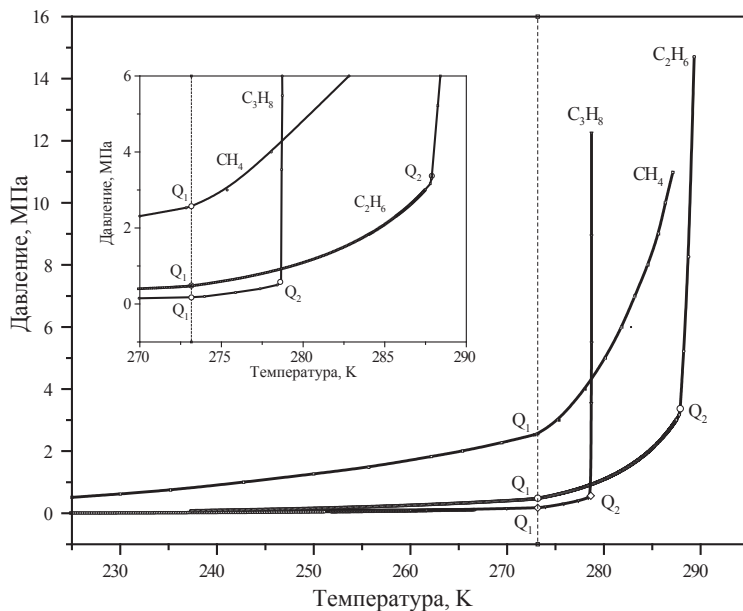


Рис. 5. Кривые равновесия фаз системы «вода (лед) – углеводороды – пористая среда (гранулированный песок)»:  $Q_1$  – нижняя квадрупольная точка,  $Q_2$  – верхняя квадрупольная точка

углеводородного компонента. Ее температура соответствует температуре плавления льда при соответствующем давлении.

Верхняя квадрупольная точка – это точка пересечения кривой равновесия вода–гидрат–газ с кривой сосуществования жидкость–пар соответствующего гидратообразующего углеводорода.

Нижняя квадрупольная точка, так же как и верхняя квадрупольная точка, индивидуальны для каждого углеводородного компонента газогидратов. Их значения для метана, этана и пропана представлены в таблице.

#### Значения нижней и верхней квадрупольной точки углеводородов алканового ряда

Гидратообразующий УВ компонент	Метан	Этан	Пропан
Нижняя квадрупольная точка $Q_1$ , $T$ (K)/ $P$ (МПа)	273,14/2,5719	273,15/0,4835	273,15/0,1715
Верхняя квадрупольная точка $Q_2$ , $T$ (K)/ $P$ (МПа)	–	287,89/3,3716	278,60/0,5804

Полученные данные позволили построить кривые равновесия вода (лед)–гидрат–углеводороды (газ, жидкость) для метана, этана и пропана в широком диапазоне температур и давлений: по температуре от 190 до 290 К; при давлениях до 16 МПа (см. рис. 5). Из анализа графиков рис. 5 следует, что при давлении выше верхней квадрупольной точки  $Q_2$  этан и пропан находятся в жидком состоянии. При этом кривая равновесия этана имеет большой угол с осью температур, а для пропана практически вертикальна.

### Измерение калорических параметров

Экспериментальный комплекс адиабатических калориметров позволяет в процессе исследований наряду с термическими параметрами измерять и калорические параметры, что существенно расширяет границы возможностей в исследовании процессов образования и разложения гидратов. Калориметрические измерения начинались с уточнения значения водонасыщенности, полученного нами в процессе приготовления образца его взвешиванием до и после заполнения водой. Количество воды в ячейке определялось по теплоте плавления льда. На рис. 6 представлено изменение энтальпии водонасыщенной пористой среды в процессе плавления льда. Значение удельной теплоты плавления льда, равное 332,3 Дж/г, было экспериментально получено ранее и хорошо согласуется со справочными данными [6].

На рис. 7а показан характер изменения энтальпии системы «водонасыщенная пористая среда – пропан» при нагреве в процессе плавления льда и гидрата. Условиям вдоль линии  $GIDEHC$  соответствуют термобарические значения, представленные на рис. 2а вдоль соответствующей кривой ( $GIHC$ ). Резкий рост энтальпии на участке  $ID$  обусловлен плавлением льда. В точке  $D$  плавление льда завершается, и дальнейший рост энтальпии определяется теплом, поглощаемым в процессе разложения гидрата. Участку  $DEH$  на рис. 6 соответствует кривая  $IH$  на рис. 2а. Последняя практически совпадает с равновесной кривой вода–гидрат–пропан ( $Q_1Q_2$ ), представленной на рис. 2а.

На основе измерения значений энтальпии на участке  $ID$  (плавление льда) и полученных ранее данных удельной теплоты плавления льда была определена доля воды в гидрате и во льду (см. рис. 7а).

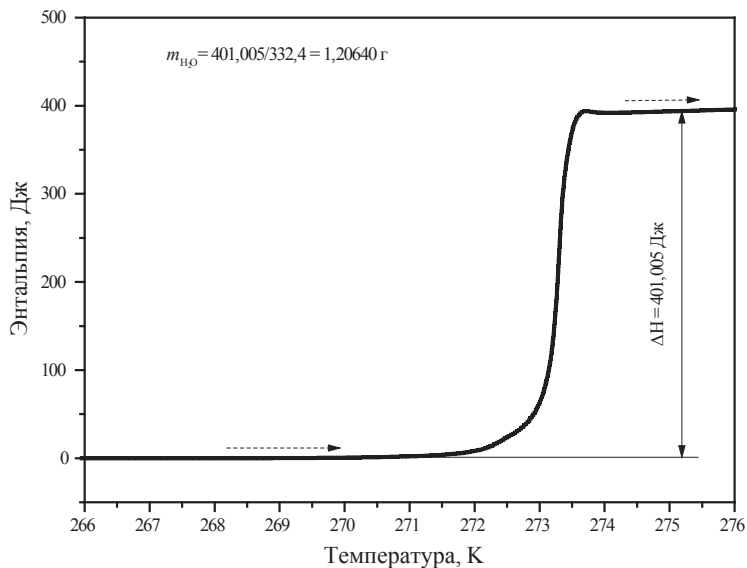
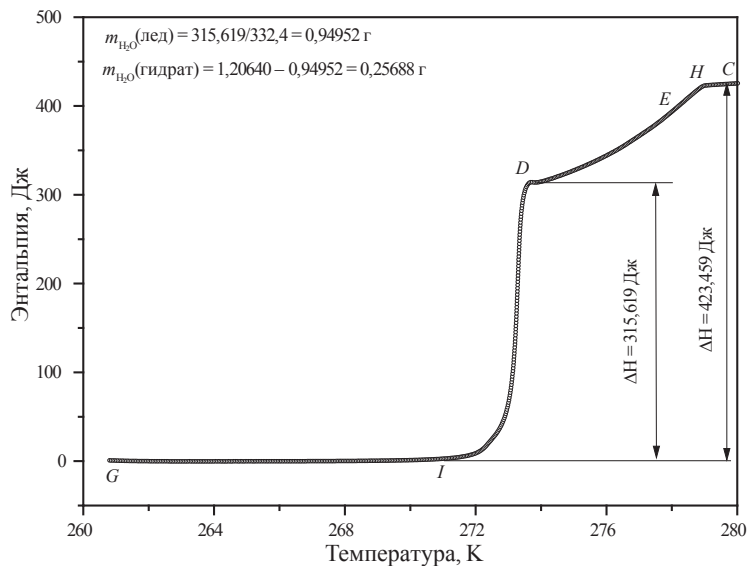
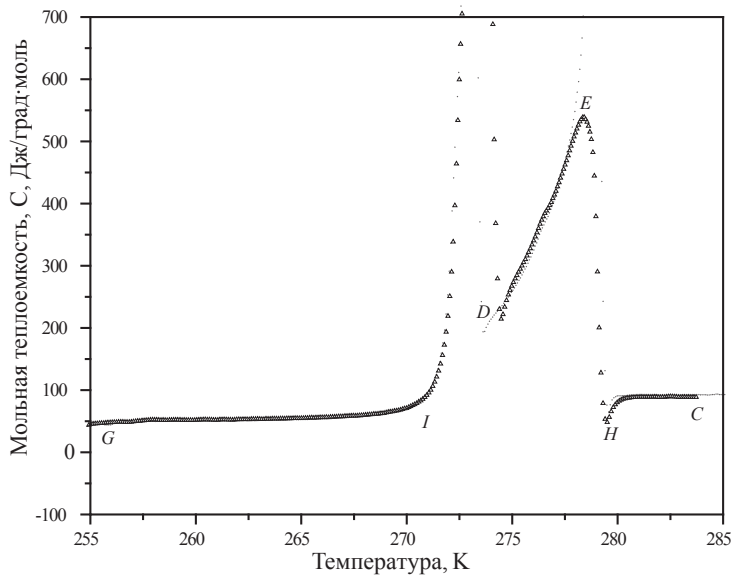


Рис. 6. Изменение энтальпии водонасыщенной пористой среды в процессе плавления льда

На рис. 7б показано поведение теплоемкости системы «водонасыщенная пористая среда – пропан». Условия вдоль линии *GIDEHC*, как и на рис. 7а, соответствуют термобарическим значениям, представленным на рис. 2а. Вдоль участка *IDEH* значения теплоемкости определяются теплотой, необходимой на плавление льда (пик – при температуре 273,16 К) и разложение гидрата. Пик на участке *ID*, так же как и резкий рост энтальпии, обусловлен плавлением льда. В точке *D* плавление льда завершается, и дальнейшее поведение теплоемкости определяется теплом, поглощаемым в процессе разложения гидрата.



**а**



**б**

**Рис. 7. Изменение энтальпии системы «водонасыщенная пористая среда – пропан» при нагреве в процессе плавления льда (линия ID) и гидрата (линия DEH) (а). Теплоемкость системы «водонасыщенная пористая среда – пропан» при нагреве в процессе плавления льда и гидрата (б)**



## Заключение

Представленные в работе результаты получены в последние два года на прецизионном экспериментальном комплексе адиабатических калориметров при исследовании термодинамики гидратов углеводородов, кинетики фазовых переходов, условий существования метастабильного состояния. Анализ полученных данных, которые приведены в работе, а также результаты новых исследований, охватывающие ранее неизученные области, в частности, области повышенного давления, в которой традиционные гидратообразующие углеводороды находятся в жидком состоянии, а также данные о формировании метастабильных структур и т.п., будут представлены авторами в последующих публикациях.

## Список литературы

1. Воронов В.П. Методика ГСССД МЭ 118-05. Методика экспериментального исследования пограничных кривых и изохорной теплоемкости углеводородных смесей в диапазоне температур 110...420 К и давлений до 60 МПа / В.П. Воронов, П.В. Попов, В.М. Булейко; Российский научно-технический центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. – М., 2005. – 42 с.: ил. – Библиогр.: 20 назв., рус. 13 назв. – Деп. в ФГУП «Стандартинформ».
2. Булейко В.М. Закономерности фазовых превращений углеводородных смесей в нефтегазоносных пластах разрабатываемых месторождений (по экспериментальным данным): дис. д.т.н. / В.М. Булейко. – М.: ИПНГ РАН, 2007. – С. 277.
3. Sloan E.D. Clathrate Hydrates of Natural Gases / E.D. Sloan, Carolyn A Koh // CRC Press. – 3<sup>rd</sup> ed. – 721 p.
4. Miers H.A., Isaac F. Proc. Roy. Soc. (London), A79, 322 (1907).
5. Булейко В.М. Закономерности поведения углеводородных систем залежей нефти и газа / В.М. Булейко, В.П. Воронов, С.Н. Закиров, Э.С. Закиров, И.М. Индрупский // Доклады РАН. – Т. 414. – № 6. – 2007. – С. 788–792.
6. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – М.: Наука, 1972. – С. 720.