

УДК: 622.279.72

В.М. Булейко, Б.А. Григорьев, В.А. Истомина, В.С. Янковая

Определение гидратного числа и плотности гидрата пропана методом прецизионной адиабатической калориметрии

Измерение термодинамических параметров газовых гидратов представляет практический интерес, поскольку эти параметры используются в инженерных расчетах при сооружении и эксплуатации скважин, газопроводов, установок подготовки и переработки природных газов, при создании методов разработки газогидратных залежей, систем хранения газов и жидкостей в гидратном состоянии, для различных технологий применения газовых гидратов.

Плотность является одним из основных термодинамических параметров любого вещества, в том числе и газовых гидратов. Измерение плотности газовых гидратов и связанного с ней гидратного числа сопряжено с рядом трудностей. Поэтому экспериментальные значения этих параметров определены до настоящего времени лишь для небольшого количества гидратов.

В работе представлен оригинальный калориметрический метод определения плотности и гидратных чисел газовых гидратов на примере гидрата пропана при термобарических условиях, соответствующих как жидкому, так и газообразному состоянию пропана.

Экспериментальная установка, методика исследований

Как известно, адиабатическая калориметрия позволяет с высокой точностью измерять основные термодинамические параметры различных термодинамических систем, в частности плотность (ρ) и гидратное число (n) газовых гидратов. В предлагаемом к рассмотрению исследовании использован прецизионный экспериментальный комплекс, созданный на базе двух адиабатических калориметров [1, 2], который хорошо зарекомендовал себя при исследовании фазовых диаграмм и сопряженных с ними фазовых переходов различных углеводородных систем (включая системы с гидратообразованием). Экспериментальный комплекс позволяет проводить измерение термодинамических параметров (температура, давление, энтальпия) исследуемых систем в диапазоне температур 110–420 К и при давлении до 60 МПа. Измерения выполняются по оригинальной методике ГСССД, зарегистрированной в Российском научно-техническом центре информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия, подробно описанной в работах [2, 3]. Там же описаны процедуры приготовления образца, заполнения калориметрической ячейки водой и газом, методика и процедура исследований.

Плотность и гидратные числа газовых гидратов

Прямое определение плотности газовых гидратов компонентов природного газа сопряжено с трудностями, связанными с необходимостью проведения измерений под давлением газа-гидратообразователя. Поэтому такие измерения практически не проводились. Плотность обычно рассчитывается по параметрам кристаллической решетки газогидрата рентгеноструктурными методами (но здесь требуется знание гидратного числа). Тогда как гидратное число традиционно экспериментально определяется двумя методами: 1) расчетом по количеству воды и газа, образующихся в результате разложения газового гидрата; 2) косвенно по методике Форкрана в нижней квадрупольной точке с использованием значений энтальпии образования гидрата из газа

Ключевые слова:

адиабатическая калориметрия, фазовое равновесие, фазовый переход, плотность, гидратные числа, гидрат.

Keywords:

adiabatic calorimetry, phase equilibrium, phase transition, density, hydrate numbers, hydrate.

и воды и из газа и льда (а энтальпии оцениваются из наклона линий трехфазного равновесия в координатах $\ln P \div 1/T$).

Адиабатический калориметр позволяет с высокой точностью измерять основные термодинамические параметры термодинамической системы. В рассматриваемом случае принципиально важно отметить, что в калориметре осуществляется прямое измерение энтальпии образования гидрата из газа и воды и из газа и льда, а также термодинамической производной dP/dT вдоль линии сосуществования фаз «вода – гидрат – газ» и «лед – гидрат – газ». Таким образом, при обработке калориметрического эксперимента можно использовать либо полученную экспериментально энтальпию фазового перехода, либо уравнение Клапейрона–Клаузиуса, устанавливающее связь между производной dP/dT вдоль линии сосуществования фаз и энтальпией перехода. Отметим, что уравнение Клапейрона–Клаузиуса, как правило, применяется для получения теплоты испарения (или плавления) чистого компонента. В данном случае речь идет о двухкомпонентной системе. Однако при определенных условиях уравнение Клапейрона–Клаузиуса можно использовать для описания двухкомпонентных систем вдоль линии сосуществования фаз «вода – гидрат – газ» и «лед – гидрат – газ».

Обоснование условий применимости уравнения Клапейрона–Клаузиуса для двухкомпонентной трехфазной моновариантной системы

Согласно правилу фаз Гиббса, если в двухкомпонентной системе сосуществуют в равновесии три фазы, система является одновариантной, т.е. подобной, например, индивидуальной жидкости и ее насыщенному пару. Состояние двухкомпонентной трехфазной моновариантной системы описывается гиббсовским обобщением уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Для того чтобы получить это обобщение, запишем уравнение Гиббса–Дюгема для двухкомпонентной трехфазной системы (будем обозначать нижними индексами соответственно 1-й и 2-й компоненты, а верхними – первую, вторую и третью фазы):

$$\begin{aligned} -S^1 dT + V^1 dP &= x_1^1 d\mu_1 + x_2^1 d\mu_2; \\ -S^2 dT + V^2 dP &= x_1^2 d\mu_1 + x_2^2 d\mu_2; \\ -S^3 dT + V^3 dP &= x_1^3 d\mu_1 + x_2^3 d\mu_2, \end{aligned} \quad (1)$$

где x_1^1, x_2^1 – мольные доли компонентов 1 и 2 в фазе 1; x_1^2, x_2^2 – мольные доли компонентов 1 и 2 в фазе 2; x_1^3, x_2^3 – мольные доли компонентов 1 и 2 в фазе 3; S, P, V, μ_1, μ_2 – мольная энтропия, давление и мольный объем фаз, химический потенциал 1-го и 2-го компонентов в фазах.

Исключаем из уравнений (1) химические потенциалы $d\mu_1$ и $d\mu_2$, получаем гиббсовское обобщение уравнения Клапейрона–Клаузиуса [4]:

$$\begin{vmatrix} S^1 & x_1^1 & x_2^1 \\ S^2 & x_1^2 & x_2^2 \\ S^3 & x_1^3 & x_2^3 \end{vmatrix} dT = \begin{vmatrix} V^1 & x_1^1 & x_2^1 \\ V^2 & x_1^2 & x_2^2 \\ V^3 & x_1^3 & x_2^3 \end{vmatrix} dP. \quad (2)$$

Гиббсовское обобщение уравнения Клапейрона–Клаузиуса в форме соотношения (2), учитывающее растворимость каждого компонента во всех трех фазах, применимо и для описания двухкомпонентной трехфазной системы «вода – углеводород – гидрат» (или «лед – углеводород – гидрат») [5].

Если допустить, что углеводородный компонент не растворим как в воде, так и во льду (фаза 1: $x_1^1 = 1, x_2^1 = 0$), и содержанием паров воды в углеводородной фазе можно пренебречь (фаза 2: $x_1^2 = 0, x_2^2 = n$), а третьей фазой является газовый гидрат ($x_1^3 = 1, x_2^3 = n$), то соотношение (2) можно представить в виде:

$$\begin{vmatrix} S^G & 1 & 0 \\ S^{W(I)} & 0 & n \\ S^H & 1 & n \end{vmatrix} dT = \begin{vmatrix} V^G & 1 & 0 \\ V^{W(I)} & 0 & n \\ V^H & 1 & n \end{vmatrix} dP, \tag{3}$$

где S^G – энтропия одного моля газа; $S^{W(I)}$ – энтропия n молей воды или льда; S^H – энтропия одного моля гидрата ($G + nH_2O$); V^G – объем одного моля газа; $V^{W(I)}$ – объем n молей воды или льда; V^H – объем одного моля гидрата ($G + nH_2O$).

Раскрывая определитель в соотношении (3), получим уравнение Клапейрона–Клаузиуса (4):

$$T \left(\frac{dp}{dT} \right)^{W(I)} = \frac{T(S^{W(I)} + S^G - S^H)}{V^{W(I)} + V^G - V^H} = \frac{H^{W(I)} + H^G - H^H}{V^{W(I)} + V^G - V^H}, \tag{4}$$

где $\left(\frac{dp}{dT} \right)^{W(I)}$ – производная вдоль кривой сосуществования «вода – гидрат – газ» или вдоль кривой сосуществования «вода – гидрат – лед».

Введем следующие обозначения:

$\Delta H^W = H^W + H^G - H^H$ – теплота образования одного моля гидрата из одного моля газа и n молей воды ($T > 273,16$ К);

$\Delta H^I = H^I + H^G - H^H$ – теплота образования одного моля гидрата из одного моля газа и n молей льда ($T > 273,16$ К).

Теплоту образования одного моля гидрата можно представить как сумму теплоты образования одного моля гидрата из одного моля газа и n молей льда и теплоты кристаллизации n молей льда. С учетом указанного, используя соотношение (4) для кривых сосуществования фаз «лед – гидрат – углеводородный газ» и «вода – гидрат – углеводородный газ» в нижней квадрупольной точке гидрата (Q_1 на рис. 1 и 2), выражение для определения гидратного числа можно записать в следующем виде:

$$n = \frac{\Delta H^W - \Delta H^I}{\lambda} = \frac{T_{Q_1} \left[\left(\frac{dP}{dT} \right)^W \Delta V^W - \left(\frac{dP}{dT} \right)^I \Delta V^I \right]}{\lambda}, \tag{5}$$

где $\Delta V^W = V^W + V^G - V^H$ – изменение объема системы при разложении гидрата на воду и газ; $\Delta V^I = V^I + V^G - V^H$ – изменение объема системы при разложении гидрата на лед и газ. Значение мольной теплоты плавления льда ($\lambda = 5988,52$ Дж/моль) было измерено авторами ранее.

В соотношении (5) неизвестными являются гидратное число n и мольный объем гидрата V^H . В большинстве случаев можно допустить, что разность мольных объемов воды и гидрата, а также льда и гидрата пренебрежимо мала по сравнению со значением мольного объема газа ($V^W - V^H \ll V^G$ и $V^I - V^H \ll V^G$). В этом случае

$$\Delta V^W \cong \Delta V^I \cong 1 / \rho_{Q_1}^G,$$

где $\rho_{Q_1}^G$ – плотность газа в нижней квадрупольной точке.

В окончательной форме соотношение для вычисления гидратного числа представляется в следующем виде:

$$n \cong \frac{T_{Q_1} \left[\left(\frac{dp}{dT} \right)^W - \left(\frac{dp}{dT} \right)^I \right]}{\lambda \rho_{Q_1}^G}. \tag{6}$$

Гидратное число n гидрата пропана

Гидратное число гидрата пропана рассчитывалось с использованием соотношения (6), тогда как входящие в уравнение (6) величины измерялись непосредственно при помощи экспериментального калориметрического комплекса.

На рис. 1 представлены зависимости давления от температуры кривых сосуществования трех фаз «вода (лед) – гидрат – пропан (газ, жидкость)» двухкомпонентной системы «вода – пропан». На рис. 2 для этой же системы представлены измеренные значения термодинамической производной dP/dT вдоль линии сосуществования этих фаз в окрестности нижней квадрупольной точки Q_1 . Термобарические значения нижней квадрупольной точки гидрата пропана составили: $T_{Q_1} = 273,15$ К, $P_{Q_1} = 0,1715$ МПа [3]. По значениям dP/dT , λ и $\rho_{Q_1}^G$ было калориметрически определено гидратное число 17,33, которое находится в хорошем согласии с теоретическими представлениями о том, что гидратное число гидратов кубической структуры II (частично заполняющих только большие полости структуры) должно быть близко (несколько выше) к стехиометрическому значению, равному 17.

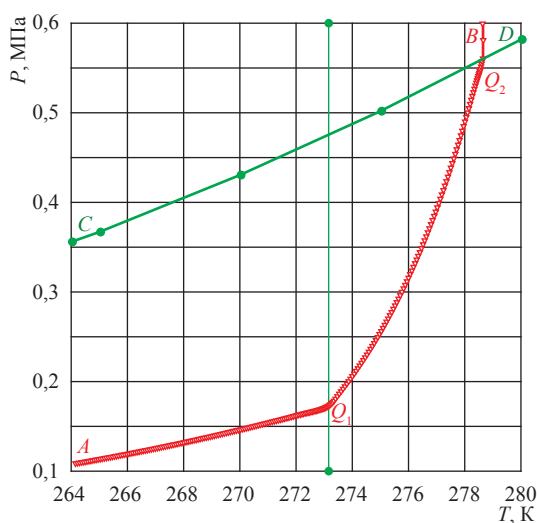


Рис. 1. Кривые сосуществования фаз «вода – гидрат – газообразный пропан» (Q_1, Q_2), «лед – гидрат – газообразный пропан» (AQ_1) и «вода – гидрат – жидкий пропан» (Q_2, B): CD – пограничная кривая «жидкость – пар пропана»; Q_1 и Q_2 – нижняя и верхняя квадрупольные точки гидрата пропана

Плотность гидрата пропана

Значения плотности гидрата пропана определялись при термобарических условиях, соответствующих как жидкому, так и газообразному состояниям последнего. Плотность гидрата рассчитывалась по балансовому соотношению с использованием следующего выражения:

$$\rho^H = \frac{(m^W + m_H^G)\rho^G}{V^{pore}\rho^G + m_H^G - m_{tot}^G}, \quad (7)$$

где m^W – масса воды; m_{tot}^G – общая масса пропана; m_H^G – масса клатрированного пропана; ρ^G – плотность пропана, находящегося в равновесии с гидратом; V^{pore} – объем порового пространства.

Значения параметров в соотношении (7) были получены экспериментально. Объем порового пространства определялся на этапе приготовления пористой среды по методике, описанной в работе [6]. Измеряя температуру и давление, устанавливали плотность пропана. Массы воды и пропана определялись на этапе заполнения калориметрической ячейки взвешиванием. Масса воды впоследствии уточнялась в процессе измерения теплоты ее кристаллизации.

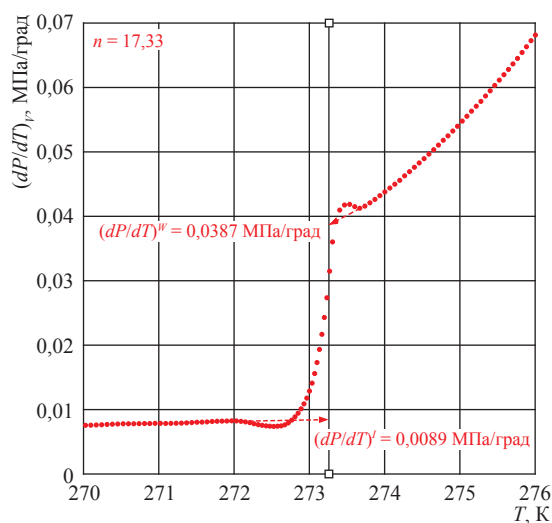


Рис. 2. Изменение производных $(dP/dT)^W$ и $(dP/dT)^L$ соответственно вдоль кривых сосуществования «вода – гидрат – газообразный пропан» и «лед – гидрат – газообразный пропан» в окрестности нижней квадрупольной точки Q_1

На рис. 3 представлена характерная изохора системы «вода – пропан», охватывающая состояния равновесия «гидрат – жидкий пропан» (AB) и «вода – жидкий пропан» (BC). Точка B на этой изохоре соответствует термобарическим условиям плавления гидрата [7].

Плотность гидрата определялась на основе балансовых соотношений в предположении, что пропан не растворяется в воде (на участке BC сосуществуют вода и жидкий пропан плотностью 531,01 кг/м³). Масса свободного жидкого пропана на участке BC равна сумме свободного жидкого пропана на участке AB и клатрированного пропана. Для определения массы клатрированного пропана необходимо знать гидратное число, которое определяет число молекул воды в кристаллографической ячейке гидрата, приходящееся на одну гостевую молекулу углеводорода (гидратное число 17,33 было определено выше). Далее с помощью соотношения (7) вычислялось значение плотности гидрата пропана. Для термобарических условий изохоры, представленной на рис. 3, это значение составило 905 кг/м³.

Оценим, в какой степени погрешность определения гидратного числа влияет на погрешность определения плотности гидрата. Для этого по представленной выше процедуре определим плотность гидрата пропана

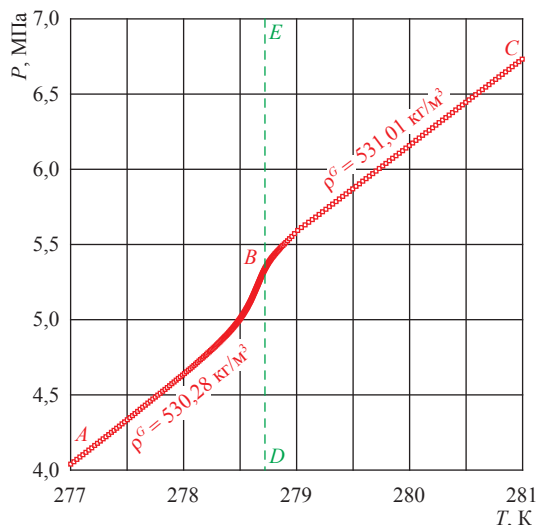


Рис. 3. Изохора системы «вода – пропан» (ABC) в окрестности кривой равновесия фаз «вода – гидрат – жидкий пропан» (DE)

при условии максимального заполнения полостей гостевыми молекулами. Известно, что гидрат пропана имеет структуру sII, заполняя только большие полости. Несложные вычисления показывают, что при максимальном заполнении больших полостей гостевыми молекулами $n = 17$. Плотность гидрата пропана для термобарических условий изохоры, представленной на рис. 3, в этом случае составляет 903 кг/м³.

Различие значения плотности гидрата пропана, полученного в эксперименте, и значения плотности, соответствующего полному заполнению больших ячеек структуры sII гидрата пропана, составляет 0,2 % (тогда как различие значений гидратного числа составляет 2 %). Таким образом, при заданной погрешности определения значения гидратного числа точность определения плотности гидрата на порядок выше.

На рис. 4 представлена серия изохор системы «вода – пропан» в окрестности кривой равновесия фаз «вода – гидрат – жидкий пропан», для которых определена плотность гидрата пропана при значении гидратного числа 17,33. Показано, что при давлении вплоть до 10 МПа плотность гидрата пропана принимает значения в диапазоне от 904 до 907 кг/м³ (разброс значений в пределах 0,2–0,3 %).

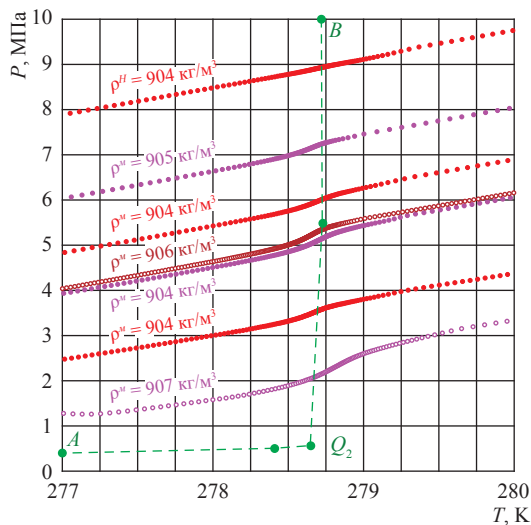


Рис. 4. Изохоры системы «вода – пропан» в окрестности кривой равновесия фаз «вода – гидрат – жидкий пропан»: кривые сосуществования фаз «вода – гидрат – газообразный пропан» (AQ₂) и «вода – гидрат – жидкий пропан» (Q₂B)

В заключение следует отметить следующее. Разработана новая методика калориметрического определения гидратного числа и плотности гидратов на примере гидрата пропана. В методике используются определяемые калориметрически производная dP/dT и энтальпии разложения газовых гидратов, балансные соотношения и строгие термодинамические соотношения (уравнение Клапейрона–Клазиуса). Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения метода прецизионной адиабатической калориметрии для опре-

деления плотности газовых гидратов с высокой точностью. Данные исследования следует учитывать при моделировании процессов разработки продуктивных залежей нефтегазоконденсатных месторождений, находящихся при термобарических условиях, благоприятных для образования газовых гидратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Гранты № РК 01201358147 и № РК 01201358148.

Список литературы

1. Булейко В.М. Экспериментальное исследование термодинамических свойств гидратов углеводородов алканового ряда / В.М. Булейко, Г.А. Вовчук, Б.А. Григорьев // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2012. – № 3 (11). – С. 283–299.
2. Булейко В.М. Экспериментальное исследование влияния величины удельной поверхности кварцевого порошка на фазовое поведение трехкомпонентных углеводородных смесей / В.М. Булейко, Б.А. Григорьев, В.А. Истомин // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2014. – № 23, Т. 17. – С. 101–107.
3. 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 науч.-техн. центр инф. по стандарт., метрол. и оценке соотв. – М., 2005. – 42 с.
4. Путилов К.А. Термодинамика / К.А. Путилов. – М.: Наука, 1971. – С. 377.
5. Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов / А.Г. Гройсман. – М.: Наука, 1985. – С. 94.
6. Булейко В.М. Закономерности фазовых превращений углеводородных смесей в нефтегазоносных пластах разрабатываемых месторождений (по экспериментальным данным): дисс. ... докт. технич. наук / Булейко В.М. – М.: ИПНГ РАН, 2007. – С. 277.
7. Булейко В.М. Экспериментальное исследование термодинамических свойств газовых гидратов в пористых средах при термобарических условиях, соответствующих жидкому состоянию углеводородных гидратообразующих компонентов / В.М. Булейко, Г.А. Вовчук, Б.А. Григорьев и др. // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 224–233.