

УДК 542.06; 665.614

DOI: 10.15372/ChUR20170607

Синтез гидратов природного газа в обратных эмульсиях нефти

В. В. КОРЯКИНА¹, И. К. ИВАНОВА^{1,2}, Е. Ю. ШИЦ³¹Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН,
Якутск, Россия

E-mail: koryakinavv@ipng.ysn.ru

²Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова,
Якутск, Россия³НИИ Республиканский исследовательский научно-консультационный центр экспертизы,
Москва, Россия

(Поступила 19.09.17)

Аннотация

Представлены результаты исследований процесса синтеза гидратов природного газа в среде обратных эмульсий нефти в ячейке высокого давления. Установлено, что формирование гидратов в эмульсиях протекает по ступенчатому механизму, обусловленному диффузионными параметрами природного газа. Изучен состав полученных гидратов и обнаружено, что в эмульсионной среде рост гидрата из растворенного в нефти природного газа сопровождается концентрированием метана, а состав гидратов не зависит от соотношения нефтяной и водной составляющих эмульсии. Показано, что гидратосодержание в эмульсиях напрямую зависит от содержания воды в составе эмульсии и уменьшается с ростом доли воды.

Ключевые слова: гидрат природного газа, водонефтяная эмульсия (ВНЭ), гидратосодержание

ВВЕДЕНИЕ

Гидраты природного газа – это нестехиометрические клатратные соединения воды и природного газа, которые формируются и устойчивы при низких температурах и высоких давлениях [1]. Образование гидратов протекает повсеместно при наличии газа, воды, низких температур и высоких давлений, например, в ходе реакции попутного нефтяного газа с эмульгированной в нефти водой [1–5]. По этой причине низкотемпературный режим эксплуатации нефтяных и газоконденсатных месторождений требует определенных мер по предупреждению и борьбе с газогидратными пробками. Однако, если процессы образования гидратов природного газа в воде и ее раство-

рах хорошо изучены и имеют прочную фундаментальную базу, то особенности процесса формирования газогидратов в многокомпонентной среде водонефтяных эмульсий (ВНЭ) еще недостаточно ясны. Так, анализ работ по изучению явления гидратообразования в среде ВНЭ [5–14] показывает, что большинство из них сконцентрировано на теоретических и экспериментальных исследованиях термодинамики и кинетики роста/диссоциации гидратов простых газов, например метана, в ВНЭ различного состава, тогда как большинство природных и попутных газов представляют собой смеси, содержащие также и другие углеводороды.

Цель настоящей работы – исследование влияния водной и нефтяной составляющей

эмульсий на особенности процесса формирования гидратов природного газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ВНЭ получены путем механического смешивания нефти Иреляхского газонептяного месторождения (Якутия, Россия) плотностью 0.855 г/см^3 , следующего состава, мас. %: парафины 1.47, асфальтены 0.45, смолы 12.5, – с дистиллированной водой в массовом соотношении 80/20, 60/40, 40/60 и 20/80 без добавления каких-либо синтетических ПАВ с помощью бытового миксера со свободной скоростью вращения лопастей 11 000 об/мин в течение 30 мин. Приготовленные таким образом эмульсии оставляли на 1 сут для стабилизации, после чего использовали в последующих экспериментах. Методом определения проводимости установлено, что все полученные дисперсные системы представляют собой эмульсии типа “вода–в–нефти” или обратного типа.

Синтез гидратов природного газа осуществляли на оригинальной установке [15], представляющей собой ячейку высокого давления (ЯВД). Для этого выдержанный образец ВНЭ массой 30 г помещали в полипропиленовую емкость вместимостью 0.5 л, которую загружали в ЯВД и вакуумировали, затем в ЯВД нагнетали до давления 75 атм природный газ Средневилюйского газоконденсатного месторождения (Якутия, Россия) следующего состава, об. %: CH_4 92.92, C_2H_6 5.25, C_3H_8 1.21, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 0.10, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 0.12, CO_2 0.05, N_2 0.35. Насыщение нефтяной фазы природным газом проводили при температуре 15°C в течение 1 сут, по истечении которых осуществляли синтез гидратов методом понижения температуры до -10°C с линейной скоростью $0.1^\circ\text{C}/\text{мин}$. По полученным данным построены кинетические кривые газопоглощения v согласно соотношению: $v = v_0 - v_i$, где v_i – количество газа в момент времени, моль; $v_i = P_i V_{\text{ЯВД}} / Z(P_i, T_i) R T_i$ (P_i – текущее давление в ЯВД, Па; $V_{\text{ЯВД}}$ – объем ЯВД; $Z(P_i, T_i)$ – фактор сжимаемости газа, определяемый графическим методом по текущим значениям псевдоприведенных давления и температуры по [16]; R – газовая постоянная; T_i – текущая температура, К); v_0 – количество газа в начальный момент гидратообразования.

Содержание гидрата $\alpha_{\text{ЯВД}}$ в исследованных образцах ВНЭ рассчитано по соотношению

$$\alpha_{\text{ЯВД}} = \frac{V_r - r_n m_{\text{ВНЭ}} n_n}{164} \cdot 100 \%$$

где V_r – объем выделившегося при разложении ВНЭ природного газа, мл; r_n – насыщенность нефти природным газом, определенная экспериментально для образцов нефтей соответствующей массы в аналогичных условиях эксперимента, мл/г (количество нефти точно соответствовало ее массе в составе ВНЭ); $m_{\text{ВНЭ}}$ – масса образца ВНЭ, г; n_n – доля нефти в составе ВНЭ; 164 – максимальный объем газа (метана), поглощаемого при гидратообразовании 1 мл воды [1]. Для каждого состава эмульсии среднее содержание гидрата вычисляли по результатам 4–5 аналогичных экспериментов.

Методом газовой хроматографии на приборе Shimadzu GC-2010 Plus исследованы компонентные составы следующих газов: природного газа, использованного в качестве атмосферы в ДСК-экспериментах; газа, вошедшего в состав гидратов, полученных в ЯВД; газа, растворяющегося в нефти без явления гидратообразования. По полученным данным подсчитан коэффициент перераспределения компонентов (k_i) в гидрате и газе-гидратообразователе: $k_i = c_{i,\text{гидр}} / c_{i,\text{г/о}}$ где $c_{i,\text{гидр}}$ и $c_{i,\text{г/о}}$ – содержание i -го компонента в гидрате и газе-гидратообразователе соответственно. Газом-гидратообразователем при синтезе гидрата из дистиллированной воды служил исходный природный газ, а при гидратообразовании в среде ВНЭ – газ, растворенный в нефти.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов по синтезу газогидратов в ЯВД получены кривые поглощения природного газа ВНЭ различного состава, общий вид которых представлен на рис. 1. На всех кривых газопоглощения ВНЭ можно выделить три временных интервала, продолжительность которых отличается от состава к составу (см. рис. 1, табл. 1).

Видно, что в начале синтеза на протяжении некоторого отрезка времени не происходит существенного поглощения газа эмульсиями (см. рис. 1, интервал I). Далее наблюдается резкий скачок газопоглощения за счет

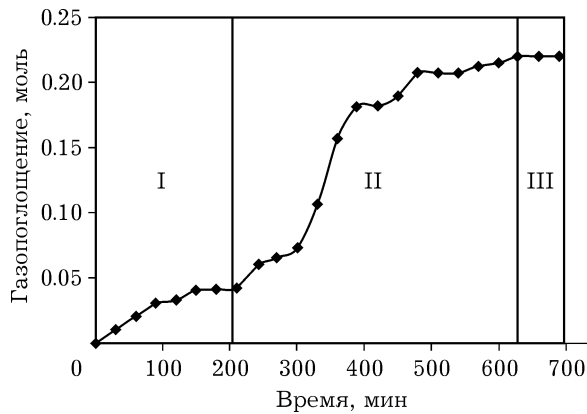


Рис. 1. Интервалы на типичной кривой газопоглощения ВНЭ (на примере состава нефть/вода = 40 : 60 по массе): I – период преимущественного поглощения газа нефтью, II – период гидратообразования, III – период прекращения формирования гидратов.

образования гидрата (интервал II) и затем следует переход на стационарный уровень, связанный с завершением процесса гидратообразования (интервал III).

Установлено, что начальный период, в ходе которого газ растворяется в нефти при снижении температуры ЯВД, имеет различную продолжительность в зависимости от состава ВНЭ (см. табл. 1). При высоком содержании воды в составе ВНЭ период индукции сопоставим с таковым в случае дистиллированной воды, а с увеличением доли воды продолжительность его растет.

Это может указывать на сокращение индукционного периода гидратообразования при высоком содержании нефтяной фазы в ВНЭ, что, вероятно, обусловлено наличием на поверхности водных капель слоя природных ПАВ нефти. Так, например, при формировании гидратов из непрерывной фазы воды в присут-

ТАБЛИЦА 1

Средняя продолжительность интервала I газопоглощения в зависимости от состава ВНЭ

Нефть/вода (по массе)	Продолжительность, мин
80 : 20	82
60 : 40	232
40 : 60	275
20 : 80	305
Дистиллированная вода	295

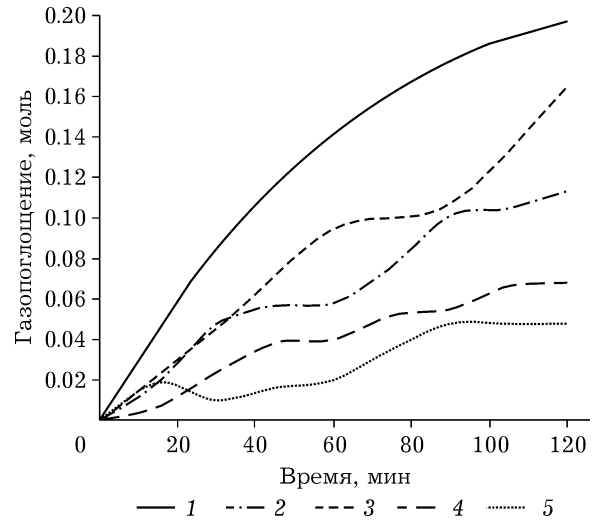


Рис. 2. Кинетические кривые газопоглощения водонефтяных эмульсий в интервале II. Состав нефть/вода (по массе): 80 : 20 (1), 60 : 40 (2), 40 : 60 (3), 20 : 80 (4), дистиллированная вода (5).

ствии синтетических ПАВ период индукции укорачивается вплоть до его исчезновения, поскольку существующий на разделе фаз “вода–газ” слой из молекул ПАВ снижает поверхностное натяжение воды и тем самым благоприятствует растворению газа в воде [17–19].

На рис. 2 представлена зависимость газопоглощения эмульсий различного состава от времени в интервале II. Так как процесс усиленного газопоглощения, связанного с гидратообразованием, начинается в различное время синтеза в ЯВД и имеет различную продолжительность, для удобства восприятия на рис. 2 временная шкала приведена к нулю и отображен временной интервал синтеза продолжительностью в 2 ч. Видно, что зависимости газопоглощения ВНЭ от времени имеют вид адсорбционных кривых, в некоторых случаях суммы нескольких кривых. Газопоглощение в ВНЭ выше по сравнению с поглощением газа дистиллированной водой. Процесс роста гидратов в ЯВД из ВНЭ с высоким содержанием нефти протекает ступенчато – между периодами роста наблюдаются периоды плато длительностью до 0.5 ч, в течение которого происходит диффузия газа-гидратообразователя к водным каплям. Таким образом, гидратообразование в толще ВНЭ при высоком содержании нефти ограничивается диффузией молекул газа сквозь нефтяную

фазу к зонам роста гидрата, роль диффузии при этом возрастает с увеличением доли нефтяной составляющей эмульсии.

Анализ газа после разложения (табл. 2, 3) полученных из ВНЭ гидратов показал, что коэффициенты перераспределения компонентов-гидратообразователей для всех ВНЭ одинаковы. Следовательно, образующиеся в среде ВНЭ гидраты имеют схожий состав вне зависимости от соотношения нефтяной и водной составляющих эмульсий. Средний состав полученных гидратов в эмульсии нефти можно описать как $0.78\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 0.10\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 0.08\text{C}_4\text{H}_{10} \cdot 0.016i\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 0.025n\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 9.1\text{H}_2\text{O}$, где содержание молей воды рассчитано согласно [21].

Интересно отметить, что в ходе синтеза в среде эмульсий формируются гидраты с более высоким содержанием метана, чем в растворенном в нефти газе (коэффициент перераспределения $k > 1$). При этом содержание более тяжелых компонентов природного газа в гидратах, синтезированных в среде ВНЭ, меньше, чем в гидрате, растущем из дистиллированной воды при аналогичных условиях синтеза: так, содержание этана меньше в 1.8 раза, пропана – в 11.4 раза, *изо*-бутана – 4.3 раза, а *n*-бутана – в 1.2 раза. Этот факт может быть объяснен, с одной стороны, различной диффузионной подвижностью молекул

газа в нефтяной фазе, а с другой – наличием природных нефтяных ПАВ на поверхности капель воды, которые избирательно пропускают молекулы газа. И чем крупнее молекула-гидратообразователь, тем труднее ей диффундировать сквозь толщу нефти к зонам роста гидрата, одновременно преодолевая молекулярный барьер на поверхности водных капель. Так, например, в пользу предположения о влиянии ПАВ на состав формируемых гидратов свидетельствуют результаты работ [22, 23], где показано, что из дистиллированной воды и природного газа в присутствии ПАВ образуются механические смеси гидратов с доминирующим содержанием гидратов метана, обусловленным наличием молекулярной “щубы” на поверхности раздела фаз “жидкость – газ”, избирательно пропускающей компоненты природного газа.

На основании полученных данных построены зависимости среднего содержания гидратов при синтезе в ЯВД от доли воды в составе ВНЭ (рис. 3). Для сравнения здесь же указано количество гидрата, синтезированного из дистиллированной воды в аналогичных условиях синтеза. Для состава ВНЭ нефть/вода = 80 : 20 в ходе синтеза в ЯВД содержание гидрата установить не удалось ввиду малого количества образца.

ТАБЛИЦА 2

Содержание гидратообразующих компонентов природного газа в исходных газах

Объекты	Содержание с, об. %				
	C_2H_6	C_3H_8	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	
Природный газ	92.92	5.25	1.21	0.10	0.12
Газ, растворенный в нефти	69.36	14.98	11.47	1.40	2.79

ТАБЛИЦА 3

Содержание с и коэффициент перераспределения k гидратообразующих компонентов природного газа в гидратах, синтезированных в ВНЭ

Отношение нефть/вода (по массе)	C_2H_6		C_3H_8		$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$		$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$			
	с, об. %	k	с, об. %	k	с, об. %	k	с, об. %	k		
80 : 20	75.88	1.1	11.56	0.8	8.93	0.8	1.46	1.0	2.18	0.8
60 : 40	72.80	1.0	11.31	0.7	10.83	0.9	2.26	1.6	2.79	1.0
40 : 60	82.56	1.2	6.10	0.4	7.78	0.7	1.28	0.9	2.27	0.8
20 : 80	80.85	1.2	9.75	0.6	4.97	0.4	1.55	1.1	2.87	1.0
Дистиллированная вода	83.52	0.9	5.75	1.1	9.72	8.0	0.51	5.0	0.52	4.3

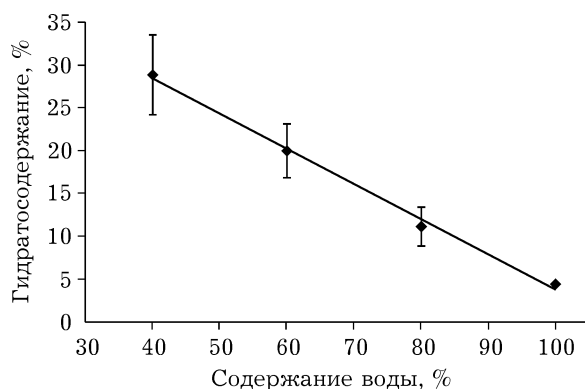


Рис. 3. Содержание гидрата в ВНЭ, синтезированных в ЯВД.

Установлено, что в дистиллированной воде при данных условиях синтеза гидраты природного газа формируются слабо, а с уменьшением доли воды в ВНЭ содержание гидрата возрастает. Если учесть, что содержание гидрата равно отношению массы гидрата к массе воды в составе ВНЭ, то в пересчете на массу эмульсии гидратосодержание будет равно 10, 12 и 12 % для составов эмульсий, содержащих 80, 60 и 40 мас. % воды соответственно. Таким образом, масса растущего гидрата в эмульсиях различного состава практически одинакова, что, вероятно, обусловлено одинаковым объемом зоны роста гидрата (рис. 4), в котором происходит формирование гидратов из капель воды и растворенного в

нефти газа. При этом газ-гидратообразователь поступает в зону роста гидрата путем диффузии через слой нефтяной фазы. Таким образом, гидратосодержание определяется не кинетическими особенностями процесса образования гидратов, а количеством водной фазы в составе эмульсии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности роста, состава и содержания гидратов природного газа в эмульсиях нефтяных дисперсных систем. Установлено, что процесс роста гидратов в среде ВНЭ протекает ступенчато: рост гидратов осуществляется быстро с исчерпанием растворенного в нефтяной матрице газа-гидратообразователя, затем в течение некоторого промежутка времени зоны роста гидратов насыщаются газом посредством диффузии его компонентов.

В отличие от синтеза гидратов из дистиллированной воды, при формировании гидратов в эмульсионной среде происходит перераспределение компонентов природного газа с обогащением гидрата метаном, что связано с различиями в диффузионной подвижности в нефти и проникающей способности сквозь слой ПАВ различных компонентов природного газа. Показано, что формирование гидратов происходит преимущественно в ограниченной зоне — фронте гидратообразования, а

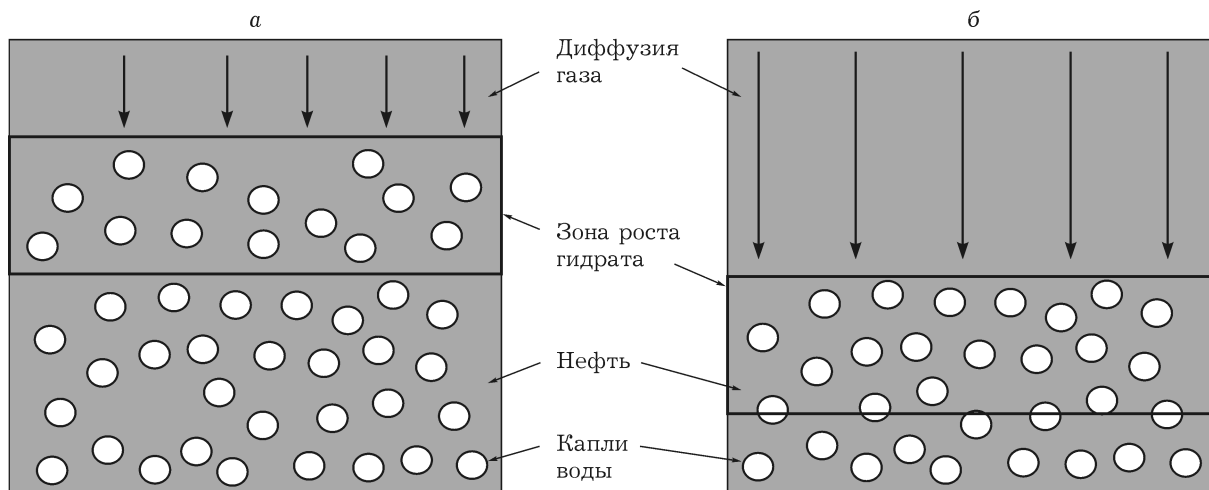


Рис. 4. Схема пространственного роста гидратов в ВНЭ различного состава при большом (а) и малом (б) количестве воды.

масса растущего гидрата определяется особенностями геометрии сосуда и долей водной фазы в составе эмульсии.

Таким образом, параметры диффузии молекул газа, то есть подвижность в нефти и проникающая способность молекул сквозь слой ПАВ, являются лимитирующими факторами процесса гидратообразования в среде ВНЭ, при этом роль состава эмульсии (соотношение нефтяной и водной составляющих) не столь значительна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Sloan E. D., Koh C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3rd ed. London, New-York: CRC Press, Boca Rator, 2008. 731 p.
- 2 Sum A. K., Koh C. A., Sloan E. D. // *Proceed. of the 8th Int. Conf. on Gas Hydrates (ICGH 2014)*. 2014. Beijing, China.
- 3 Sloan E. D. *Hydrate Engineering* / Ed. by J. B. Bloys. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 2000. Vol. 21. 89 p.
- 4 Davies S. R., Boxall J. A., Koh C., Sloan E. D., Hemmingsen P. V., Kinnari K. J., Xu Z. G. // *SPE Production&Operations*. 2009. Vol. 24. P. 573–578.
- 5 Akhfash M., Aman Z. M., Ahn S. Y., Johns M. L., May E. F. // *Chem. Eng. Sci.* 2016. Vol. 140. P. 337–347.
- 6 Turner D. J., Miller K. T., Sloan E. D. // *Chem. Eng. Sci.* 2009. Vol. 64. P. 5066–5072.
- 7 Turner D. J., Miller K. T., Sloan E. D. // *Chem. Eng. Sci.* 2009. Vol. 64. P. 3996–4004.
- 8 Lachance J. W., Sloan E. D., Koh C. A. // *Chem. Eng. Sci.* 2008. Vol. 63. P. 3942–3947.
- 9 Kakati H., Kar S., Mandal A., Laik S. // *Energy&Fuels*. 2014. Vol. 28. P. 4440–4446.
- 10 Semenov M. E., Manakov A. Yu., Shitz E. Yu., Stoporev A. S., Altunina L. K., Strelets L. A., Misyura A. Ya. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. Vol. 119, No. 1. P. 757–767.
- 11 Stoporev A. A., Manakov A. Yu. // *Int. J. Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 2013. Vol. 7, No. 7. P. 371–374.
- 12 Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C., Rosseau L. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006. Vol. 85. P. 361–368.
- 13 Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C. // *Chem. Eng. Sci.* 2009. Vol. 64, No. 9. P. 2020–2026.
- 14 Dalmazzone D., Dalmazzone C., Hamed N., Herzhaft B., Rousseau L. // *Proceed. of 5th Int. Conf. on Gas Hydrates*. Trondheim, Norway, 2005, June 13–16.
- 15 Semenov M. E., Kalacheva L. P., Shits E. Yu., Rozhin I. I. // *Chem. Sust. Dev.* 2010. Vol. 18. P. 147–151.
- 16 Требин Ф. А., Макогон Ю. Ф., Басниев К. С. *Добыча природного газа*. М.: Недра, 1976. 368 с.
- 17 Ivanova I. K., Semenov M. E., Rozhin I. I. // *Russian J. Appl. Chem.* 2014. Vol. 87, No. 8. P. 1094–1098.
- 18 Moraveji M., Ghaffarkhah A., Sadeghi A. // *Egypt. J. Petroleum*. 2017. Vol. 26, No. 2. P. 331–339.
- 19 Kumar A., Bhattacharjee G., Kulkarni B., Kumar R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. Vol. 54, No. 49. P. 12217–12232.
- 20 Zhang P., Wu Q., Mu C. // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7, No. 7904. doi:10.1038/s41598-017-08430-y.
- 21 Istomin V. A. // *Proceed. Int. Symp. of Methane Hydrates Resources in the Near Future*. Chiba City, Japan: JNOC-TRC, 1998. P. 247–252.
- 22 Ivanova I. K., Semenov M. E., Rozhin I. I. // *Rus. J. Appl. Chem.* 2014. Vol. 87, No. 8. P. 1094–1098.
- 23 Нестеров А. Н. *Кинетика и механизм гидратообразования газов в присутствии ПАВ: Дис. ... д-ра хим. наук*. Тюмень, 2006.