

# CHEMICAL

---

Ivanova I.K., Semenov M.E., Koryakina V.V., Rozhin I.I.

## THE EQUILIBRIUM CONDITIONS OF THE NATURAL GAS HYDRATE FORMATION IN DIFFERENT SYSTEMS

Ivanova I.K., Russia, Yakutsk, Ammosov North-Eastern  
Federal University, Institute of Oil and Gas Problems SB RAS

Semenov M.E., Russia, Yakutsk, Institute of Oil and Gas  
Problems SB RAS

Koryakina V.V., Russia, Yakutsk, Institute of Oil and  
Gas Problems SB RAS

Rozhin I.I., Russia, Yakutsk, Institute of Oil and Gas  
Problems SB RAS

### Abstract

The formation of natural gas hydrates was investigated in the following systems: distilled water, a mixture with different ratios of commercial paraffin-type asphaltene-resin-paraffin deposits and water; a mixture with different ratios of crude oil and water by high pressure differential scanning calorimetry (DSC). According to the obtained thermograms the conversion of water into the hydrate, phase transition temperature and pressure of natural gas hydrates in the mixtures were determined.

**Keywords:** asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD); crude oil; the conversion of water into the hydrate; differential scanning calorimetry (DSC); crystallization and melting temperature.

### Введение

В настоящее время в России практически 80% нефти добывается в обводненном состоянии. В условиях низких климатических температур и высоких давлений наличие

парафина и воды в нефти в присутствии нефтяного газа приводит к образованию сложных пробок различного характера, как состоящих из совместных отложений парафина и гидратов, а также гидратных пробок, образованных из водонефтяных эмульсий, что снижает эффективность использования фонда скважин, расположенных в зоне многолетнемерзлых пород нефтегазовых регионов Крайнего Севера, Западной и Восточной Сибири [1,2]. Для разработки технологических и технических решений, направленных на борьбу с комплексными пробками необходимы фундаментальные исследования в области фазовых переходов гидратов в системах «отложения парафина/вода» и «нефть/вода».

Таким образом, в настоящей работе представлены данные по термобарическим условиям гидратообразования природного газа в вышеназванных системах.

#### **Экспериментальная часть**

В качестве модели попутного нефтяного газа-гидратообразователя использовался природный газ (ПГ) Средневиллюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) с высоким содержанием метана (92,9 об.%) [3]. Объектами исследования послужили гидраты этого газа, синтезированные в системах нефть Иреляхского газонефтяного месторождения (ГНМ) и дистиллированная вода в различных массовых соотношениях:

№1 Нефть/H<sub>2</sub>O соотношение компонентов 80/20;

№2 Нефть/H<sub>2</sub>O соотношение компонентов 60/40;

№3 Нефть/H<sub>2</sub>O соотношение компонентов 40/60;

№4 Нефть/H<sub>2</sub>O соотношение компонентов 20/80.

Экспериментальные исследования, посвященные изучению термобарических условий существования гидратов данного природного газа в дистиллированной воде и в системе «промысловые асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО)+вода» опубликованы в [3] и [4], соответственно.

Каждый образец готовили при комнатной температуре с помощью бытового электрического миксера (скорость оборота лопастей 11000 об/мин) в течение 30 мин без добавок синтетических ПАВ. На технических весах с точностью до 0,001 г готовили навески нефти и воды, и перемешивали их в емкости для миксера. Полученные образцы выдерживали в течение 2-х суток в делительной воронке и как показали наблюдения, образцы сохраняли свою стабильность. Определение термодинамических характеристик фазовых переходов гидратов проводились с использованием дифференциального



сканирующего калориметра высокого давления DSC 204 HP Phoenix фирмы Netzsch (Германия). Относительная погрешность измерения энтальпии  $\pm 3\%$ , погрешность измерения температуры  $\pm 3^\circ\text{C}$ . В экспериментах использовались стальные тигли, которые закрывались проколотыми алюминиевыми крышками. Термограммы снимались в режиме, описанном в работе [3]. Каждый образец отснят не менее 2-х раз.

В табл. 1 приведены данные ДСК - анализа, полученные в результате двух экспериментов по образованию/разложению гидратов природного газа (ГПГ) в образцах Нефть/Н<sub>2</sub>O. Все полученные термограммы состоят из двух сегментов: одного сегмента охлаждения и одного сегмента нагревания, с получением экзотерм образования и эндотерм плавления льда и гидрата. Видно, что ГПГ образуются в каждом образце.

Таблица 1

Термобарические условия фазовых превращений ГПГ в системах «Нефть/Н<sub>2</sub>O»

№	Образец № Эксперимента	Условия кристаллизации	Условия плавления		$\alpha^*$ , %
			льда	гидрата	
1.	Нефть/Н <sub>2</sub> O=80/20 Эксперимент 1	1 пик: $t=-11,0^\circ\text{C}$ ; $P=43,38 \text{ bar}$ ; $\Delta H=55 \text{ Дж/г}$	$t=-1,25^\circ\text{C}$ ; $P=41,94 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -31 \text{ Дж/г}$	$t=11,3^\circ\text{C}$ ; $P=41,14 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -54 \text{ Дж/г}$	63,7
	Эксперимент 2	1-ый пик: $t=-8,0^\circ\text{C}$ ; $P=46,56 \text{ bar}$ ; $\Delta H=47 \text{ Дж/г}$	$t=-1,19^\circ\text{C}$ ; $P=44,96 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -23 \text{ Дж/г}$	$t=12^\circ\text{C}$ ; $P=44,38 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -57 \text{ Дж/г}$	71,6
2.	Нефть/Н <sub>2</sub> O=60/40 Эксперимент 1	1 пик: $t=-7,83^\circ\text{C}$ ; $P=44,73 \text{ bar}$ ; $\Delta H=102 \text{ Дж/г}$ ; 2-ой пик: $t=-8,66^\circ\text{C}$ ; $P=44,35 \text{ bar}$ ; $\Delta H=2 \text{ Дж/г}$	$t=-1,15^\circ\text{C}$ ; $P=42,13 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -59 \text{ Дж/г}$	$t=11,3^\circ\text{C}$ ; $P=41,30 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -132 \text{ Дж/г}$	69,3
	Эксперимент 2	1-ый пик: $t=-8,56^\circ\text{C}$ ; $P=46,64 \text{ bar}$ ; $\Delta H=32 \text{ Дж/г}$ ; 2-ой пик: $t=-9,5^\circ\text{C}$ ; $P=46,25 \text{ bar}$ ; $\Delta H=33 \text{ Дж/г}$ ; 3-ий пик: $t=-9,77^\circ\text{C}$ ; $P=46,1 \text{ bar}$ ; $\Delta H=1 \text{ Дж/г}$	$t=-1,15^\circ\text{C}$ ; $P=44,66 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -51 \text{ Дж/г}$	$t=11,9^\circ\text{C}$ ; $P=43,98 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -133 \text{ Дж/г}$	72,3
3.	Нефть/Н <sub>2</sub> O=40/60 Эксперимент 1	1 пик: $t=-9,8^\circ\text{C}$ ; $P=45,43 \text{ bar}$ ; $\Delta H=171 \text{ Дж/г}$	$t=-1,31^\circ\text{C}$ ; $P=42,92 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -123 \text{ Дж/г}$	$t=11,2^\circ\text{C}$ ; $P=42,05 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -120 \text{ Дж/г}$	49,4
	Эксперимент 2	1-ый пик: $t=-11,0^\circ\text{C}$ ; $P=44,22 \text{ bar}$ ; $\Delta H=138 \text{ Дж/г}$	$t=-1,20^\circ\text{C}$ ; $P=42,38 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -102 \text{ Дж/г}$	$t=11^\circ\text{C}$ ; $P=41,64 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -89 \text{ Дж/г}$	46,1
4.	Нефть/Н <sub>2</sub> O=20/80 Эксперимент 1	1-ый пик: $t=-9,44^\circ\text{C}$ ; $P=44,47 \text{ bar}$ ; $\Delta H=191 \text{ Дж/г}$	$t=-1,2^\circ\text{C}$ ; $P=42,88 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -194 \text{ Дж/г}$	$t=11,4^\circ\text{C}$ ; $P=42,15 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -82 \text{ Дж/г}$	29,8
	Эксперимент 2	1-ый пик: $t=-8,74^\circ\text{C}$ ; $P=45,72 \text{ bar}$ ; $\Delta H=208 \text{ Дж/г}$	$t=-1,21^\circ\text{C}$ ; $P=43,98 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -203 \text{ Дж/г}$	$t=12,1^\circ\text{C}$ ; $P=43,33 \text{ bar}$ ; $\Delta H= -80 \text{ Дж/г}$	28,3

$\alpha^*$ -степень превращения воды в гидрат.



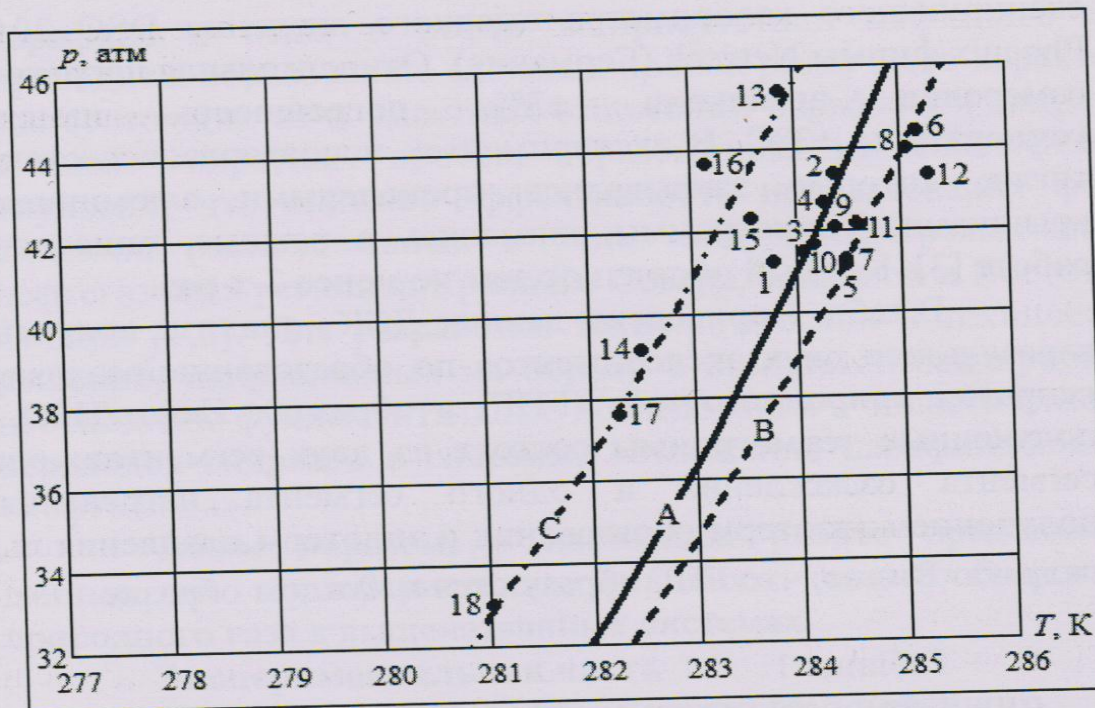


Рис. 1. Сопоставление расчетных (кривые) с экспериментальными (точки) условиями образования гидратов природного газа Средневилуйского месторождения для систем:

1 – дистиллированная вода; 2 – дистиллированная вода+песок; 3 – вода с термической историей; 4 – вода с термической историей+песок; 5,6 – Нефть/ $H_2O$  с соотношением компонентов 80/20; 7,8 – Нефть/ $H_2O$  - 60/40; 9,10 - Нефть/ $H_2O$  - 40/60; 11,12 – Нефть/ $H_2O$  - 20/80; 13, 14 – АСПО/ $H_2O$  - 40/60; 15, 16 – АСПО/ $H_2O$  - 60/40; 17, 18 – АСПО/ $H_2O$  - 80/20; А – равновесная кривая для природного газа; В – аппроксимация условий для водонефтяных систем (точки 5–12); С – аппроксимация условий для систем АСПО/ $H_2O$  (точки 13–18)

Таким образом, исследование процессов образования/разложения ГПГ в системах парафинистая Нефть/ $H_2O$  методом ДСК позволило определить температуры и давления фазовых переходов гидратов в водонефтяных эмульсиях и показало, что в этих системах степень превращения воды в гидрат находится в пределах 29 - 70%, против 2,3 % гидратообразования в дистиллированной воде [3]. Полученные в этой работе экспериментальные данные были сопоставлены с рассчитанными по методике E. Dendy Sloan [5] равновесными условиями гидратообразования использованного ПГ (рис.1). Для сравнения на этом рисунке приведены результаты по исследованию образования гидратов данного ПГ в системах на основе дистиллированной воды (точки 1-4) и в системах,



состоящих из АСПО и воды (точки 13-18), опубликованные в [3] и [4], соответственно. В этих работах показано, что расчетные и экспериментальные данные по равновесным условиям гидратообразования ПГ с заданным составом имеют хорошую корреляцию [3], и в системах, состоящих из отложений парафина и воды, кривая равновесных условий гидратообразования смещается в область высоких давлений и низких температур [4].

По экспериментальным данным (точки 5–12) можно выделить термобарическую область существования гидратов ПГ в системах парафинистая Нефть/ $H_2O$ . Видно, что, кривая гидратообразования в исследуемых системах сдвигается в область низких давлений и высоких температур. Следовательно, образование гидратов в эмульсиях парафинистых нефтей, по сравнению с этим процессом в объемной воде (кривая А) и в системе АСПО/ $H_2O$  (кривая С), не требует высоких давлений и при прочих равных условиях приводит к предпочтительному образованию гидратов.

Таким образом, методом ДСК высокого давления изучены фазовые переходы гидратов природного газа, синтезированных в системах парафинистая Нефть/ $H_2O$ . Экспериментально установлено, что равновесные условия гидратообразования ПГ в эмульсиях отличаются от таковых для объемной воды и кривая смещена в область низких давлений и высоких температур. Возможно, что полученные в этой работе и опубликованные в [3,4] экспериментальные данные послужат основой для разработки рекомендаций по предотвращению образования сложных гидратных пробок, образующихся при разработке и эксплуатации нефтяных месторождений, расположенных в зоне многолетнемерзлых горных пород.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания проект № 1896 “Организация проведения научных исследований”.

#### References:

- [1] Turner D., Miller K. and Sloan E. Methane hydrate formation and an inward growing shell model in water-in-oil dispersions // Chem. Eng. Sci., 2009. V.64. P. 3996-4004.
- [2] Akhfash M., Aman Z.M., Ahn S.Y., Johns M.L., May E.F. Gas hydrate plug formation in partially-dispersed water-oil systems // Chem. Eng. Sci., 2016. V. 140. P. 337-347.

- [3] Ivanova I.K., Semenov M.E., Rozhin I.I. Synthesis and phase transformations of natural gas hydrates of Srednevilyuiskoe field // Russian Journal of Applied Chemistry, 2014. V. 87.№8. P. 1094 - 1098.
- [4] Ivanova I.K., Semenov M.E., Koryakina V.V., Shits E.Yu., Rozhin I.I. Investigation of natural gas hydrates formation/decomposition processes in systems consisting of "commercial asphaltene-resin-paraffin deposits and water" // Russian Journal of Applied Chemistry, 2015. V. 88. № 6. P. 941–948.
- [5] Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. 2-nd ed. NY: Marcel Dekker, 1978. 705 p.