

# ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ГИДРАТОВ СМЕСЕЙ ИЗОБУТАНА И НОРМАЛЬНОГО БУТАНА В ВОДОНАСЫЩЕННОМ КВАРЦЕВОМ ПЕСКЕ

В.М. Булейко, Б.А. Григорьев  
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва,  
e-mail: [buleikof@rambler.ru](mailto:buleikof@rambler.ru)

## Введение

Состояние и фазовое поведение углеводородов в водонасыщенном продуктивном коллекторе представляют особый интерес. Присутствие воды в природных нефтегазовых резервуарах проявляется в различных формах и, в частности, является одним из условий образования гидратов. Данные об условиях образования и разложения гидратов смесей углеводородов необходимы при оценке возможности гидратообразования в пластовых и скважинных системах.

Термодинамические свойства, кинетика процессов образования и разложения гидратов метана, этана и пропана уже детально изучены. В то же время термодинамика гидрата изобутана исследована недостаточно, а гидрат нормального бутана не получен [1, 2]. Молекулы нормального бутана, как известно, внедряются в гидратную решётку при формировании гидратов углеводородных смесей. Однако до сих пор неизвестно, может ли чистый нормальный бутан образовывать гидраты. Таким образом, требуется выявление роли нормального бутана и изобутана при образовании гидратов смесей углеводородов, а также анализ возможности гидратообразования чистого нормального бутана при низких температурах. В этой связи целесообразно проведение дополнительных термодинамических исследований образования и разложения гидратов изобутана, нормального бутана и их смесей различного состава. В работе [3] представлены данные по фазовому поведению жидкого и газообразного изобутана, нормального бутана, а также некоторых их смесей в водонасыщенном кварцевом песке при условии гидратообразования, полученные с использованием метода прецизионной адиабатической калориметрии. В предлагаемой работе основное внимание уделяется изучению смесей изобутана и нормального бутана и, в частности, нахождению условий гидратообразования и выявлению роли нормального бутана и изобутана при образовании гидратов их смесей.

## Экспериментальная установка. Методика исследований

Экспериментальные исследования термодинамики и кинетики образования и разложения гидратов смесей изобутана и нормального бутана в водонасыщенном кварцевом песке проведены на прецизионном адиабатическом калориметрическом комплексе, детально описанном в работе [4]. Экспериментальный комплекс позволяет определять термодинамические параметры (температуру, давление, энтальпию) исследуемых систем в диапазоне температур 110–420 К и при давлениях до 60 МПа. Измерения выполнены по оригинальной методике ГСССД [5], зарегистрированной в Российском научно-техническом центре информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. Современная адиабатическая калориметрия даёт наиболее точные значения теплоёмкости и кривых сосуществования чистых веществ и их смесей, позволяет определить тип фазового перехода и свойства сосуществующих фаз по характеру температурной зависимости термодинамических производных измеряемых величин.

Исследования были проведены как в объёме, так и в водонасыщенном кварцевом песке с размером зёрен 25–38 мкм, удельной поверхностью  $0,104 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , поровым объёмом  $4,896 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ , пористостью 45,9%. В [6] описана процедура приготовления образца и заполнения калориметрической ячейки водой и газом, а также методика измерений. Для приготовления образцов использовались изобутан 99,99 % мол. чистоты и нормальный бутан 99,96 % мол. чистоты, а также бидистиллированная вода. В экспериментах плотность бутановых смесей составляла от 50 до 450 кг/м<sup>3</sup>, что позволило исследовать равновесие гидратов как с газовой, так и с жидкой фазами бутанов. Равномерная водонасыщенность порового пространства кварцевого песка создавалась по методике [6], доля заполнения порового пространства водой составляла 0,22 от объёма пор. После равномерного насыщения порового пространства кварцевого песка водой калориметрическая ячейка помещалась в калориметр, далее система охлаждалась до температуры ниже температуры кристаллизации льда. После замораживания воды система вакуумировалась и заполнялась бутанами. Использовались три режима измерения: режим охлаждения, режим нагрева и режим релаксации системы к состоянию равновесия [7]. В ходе измерений непрерывно контролировались четыре параметра: давление, температура, теплоёмкость и энтальпия.

## **Исследование процесса образования и разложения гидратов смесей изобутана и нормального бутана**

Целью проводимого исследования было изучение фазового поведения жидких и газообразных смесей изобутана и нормального бутана в водонасыщенном кварцевом песке при условии гидратообразования. В работе [3] представлены результаты калориметрических исследований чистого изобутана и, в частности, приведены значения основных термодинамических параметров, построены фазовые диаграммы изобутана и его гидрата, изучена кинетика образования и разложения гидрата. При этом была отработана методика приготовления гидрата изобутана, которая использовалась при последующем изучении гидратов смесей бутанов. Было установлено, что процесс образования гидрата изобутана имеет определенные особенности, затрудняющие его получение. Эффективным способом получения гидрата изобутана является предварительное охлаждение системы вода – изобутан до температуры жидкого азота (77,35 К) с последующим её нагревом. Благодаря этому удаётся перевести в гидратную фазу практически всю воду. На основе экспериментальных данных о поведении теплоёмкости и температурных производных давления при постоянном объёме построена фазовая диаграмма гидрата изобутана. Определены параметры нижней  $Q_1$  ( $T = 273,16$  К;  $P = 0,122$  МПа) и верхней  $Q_2$  ( $T = 275,14$  К;  $P = 0,169$  МПа) квадрупольных точек гидрата изобутана.

Методика, апробированная при приготовлении и исследовании гидрата изобутана, была использована при попытках получения гидрата нормального бутана в широком интервале значений его плотностей в газовой фазе, однако положительные результаты она не дала. Таким образом, метод, оказавшийся эффективным для получения гидрата изобутана, не позволил авторам настоящей статьи получить гидрат чистого нормального бутана. Как показали исследования, результаты которых представлены в работе [3], фазовое поведение бутанов в водонасыщенном кварцевом песке при условиях гидратообразования для газообразного и двухфазного состояния бутанов имеет следующие особенности:

1. В смеси изобутана и нормального бутана в процессе гидратообразования участвует главным образом изобутан.
2. Нормальный бутан, находясь в смеси с изобутаном, изменяет термодинамические условия существования гидрата изобутана.

В предлагаемой работе изучена роль нормального бутана в процессах образования и разложения гидратов бутановых смесей. Прежде всего, исследовано влияние содержания нормального бутана в смеси бутанов, а также влияние исходной плотности смеси бутанов на термобарические условия гидратообразования. Составы исследованных смесей приведены в таблице (см. Приложение).

Процесс образования гидрата смеси бутанов, так же как и чистого изобутана, имеет определенные особенности, затрудняющие приготовление гидратов. Для получения гидрата смеси бутанов, исходя из полученного ранее опыта приготовления гидрата изобутана, система вода – изобутан – нормальный бутан предварительно охлаждалась до температуры жидкого азота и после этого нагревалась. Благодаря этому удавалось перевести в фазу гидрата максимальное количество воды.

Измерение изохорной теплоёмкости системы нормальный бутан – изобутан – водонасыщенный кварцевый песок в процессе разложения гидрата осуществлялось в режиме нагрева. При этом непрерывно измерялись давление и температура. На рис. 1 представлена температурная зависимость изохорной теплоёмкости системы нормальный бутан – изобутан – водонасыщенный кварцевый песок при разных концентрациях нормального бутана в исходной смеси бутанов. Цифры соответствуют номерам исходных смесей, представленных в таблице. В частности, кривая 1 соответствует смеси нормальный бутан – вода, тогда как кривая 2 соответствует смеси изобутан – вода.

В исследованном термобарическом диапазоне, как видно из рис. 1, изохорная теплоёмкость системы нормальный бутан – изобутан – водонасыщенный кварцевый песок имеет две аномалии. Первая аномалия имеет место в окрестности температуры 273,16 К и соответствует плавлению льда. Вторая, более высокотемпературная аномалия – соответствует разложению гидрата.

Нормальный бутан, находясь в смеси с изобутаном, снижает температуру плавления гидрата, а также трансформирует динамику фазового перехода плавления гидрата. Как известно, аномалии в зависимости изохорной теплоёмкости от температуры позволяют локализовать фазовые переходы, а по характеру поведения теплоёмкости можно судить о типе фазового перехода [4, 6]. Из рис. 1 видно, что с увеличением концентрации нормального бутана в смеси нормального бутана и изобутана температура плавления их гидратов снижается, абсолютное значение аномалии изохорной теплоёмкости уменьшается, а температурный диапазон плавления расширяется.

Как показали наши исследования, изменение плотности смеси (при неизменном составе) не оказывает существенного влияния на температуру плавления гидрата в такой же мере, как изменение концентрации нормального бутана в смеси бутанов. Об этом свидетельствуют представленные на рис. 2а и 3а зависимости изохорной теплоёмкости системы нормальный бутан – изобутан – водонасыщенный кварцевый песок для различных плотностей смеси бутанов при постоянной концентрации нормального бутана. В экспериментах плотность исследуемых бутановых смесей составляла от 35 до 450 кг/м<sup>3</sup>, что позволило исследовать равновесие гидратов как с газовой, так и с жидкой фазами бутанов.

На рис. 2б и 3б представлены энтальпии этих же систем, отражающие величину тепловых эффектов процессов плавления льда и гидрата и, в частности, позволяющие определять объемное соотношение льда и гидрата в системе. Участок АВ соответствует процессу плавления льда, ВС – процессу плавления гидрата. Изменение энтальпии изохорного плавления гидрата изобутана, находящегося в равновесии с бинарными смесями бутанов, показывает, что уменьшение плотности исходной смеси влечёт за собой частичную диссоциацию гидрата, и наоборот – увеличение плотности исходной смеси ведёт к увеличению доли гидрата, достигающей единицы для плотностей более 170 кг/м<sup>3</sup> при концентрации нормального бутана в исходной смеси бутанов 14,3% моль и для плотностей более 220 кг/м<sup>3</sup> при концентрации нормального бутана в исходной смеси бутанов 20,2% моль.

Термодинамические условия эксперимента (давление менее 2 бар) позволяют при малой плотности смесей бутанов применять методы теории идеальных растворов. Используя известное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса, выражающее условия равновесия двухфазной бинарной системы, можно получить уравнение, выражающее зависимость растворимости вещества в идеальном растворе от температуры, – уравнение Шредера [8]:

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{\lambda_{пл}}{RT^2}, \quad (1)$$

где  $x$  – растворимость вещества,  $\lambda_{пл}$  – теплота плавления чистого компонента,  $T$  – температура.

Для определения растворимости необходимо проинтегрировать дифференциальное уравнение (1). В результате интегрирования получим:

$$\ln x = -\frac{A}{T} + B, \quad (2)$$

где  $A$  и  $B$  – некоторые константы, определяемые в эксперименте.

В работе [3] авторы пришли к заключению, что в смеси изобутана и нормального бутана в процессе гидратообразования участвует главным образом изобутан, а нормальный бутан лишь изменяет термодинамические параметры существования гидрата изобутана. Клатрацию изобутана из бинарной бутановой смеси можно рассматривать подобно процессу растворения однокомпонентной твёрдой фазы в смешанном бинарном растворителе, один из компонентов которого представлен в твёрдой фазе. При этом зависимость логарифма концентрации изобутана в верхней квадрупольной точке гидрата смеси бутанов ( $\ln x$ ) от обратной температуры ( $T^{-1}$ ) также будет иметь линейный характер и будет описываться уравнением, подобным уравнению (2), записанному для температурной зависимости растворимости вещества в идеальном растворе.

Результаты исследований подтверждают сделанное предположение. В таблице представлены состав бутановой смеси ( $x$ ) в верхней квадрупольной точке (исходный состав смеси), значения  $\ln x$ , а также координаты верхней квадрупольной точки ( $P_{Q_2}, T_{Q_2}^{-1}$ ) в переменных давление – обратная температура. На рис. 4 представлена зависимость  $\ln x$  от величины  $T_{Q_2}^{-1}$ .

Ранее отмечалось (см. рис. 2 и 3), что изменение плотности смеси бутанов (при неизменном ее составе) влияет на соотношение гидрата и льда (воды) в системе, определяя тем самым максимальное содержание нормального бутана в смеси, при котором ещё возможно существование гидрата. На рис. 5 представлены зависимости доли воды в фазе гидрата  $Fr(H)$  от плотности и состава исходной смеси бутанов, которые показывают, что увеличение концентрации нормального бутана в исходной смеси бутанов влечёт за собой резкое увеличение плотности смеси, необходимой для образования гидрата. В частности, при концентрации нормального бутана 14,3% моль вся вода переходит в гидратную фазу для плотностей более  $170 \text{ кг/м}^3$  и при концентрации нормального бутана 20,2% моль – для плотностей более  $220 \text{ кг/м}^3$ . Для концентрации нормального бутана 30,06% моль при плотности бутановой смеси  $467,32 \text{ кг/м}^3$  в фазу гидрата перешло менее 0,1 воды. При концентрации нормального бутана в смеси бутанов более 30,06% моль образования гидратов во всем исследованном диапазоне плотностей не наблюдалось.

Представленные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [3], которые характеризуют поведение бутанов в нижней квадрупольной точке гидратов.

На рис. 6 представлена фазовая диаграмма  $PQ_1Q_2R$  гидрата чистого изобутана, а также кривые сосуществования жидкость – пар изобутана и нормального бутана. На рисунке также представлены изохоры ( $AQ_1'Q_2'B$ ) разложения гидрата изобутана, находящегося в равновесии с бинарной смесью изобутан – нормальный бутан.

Согласно правилу фаз Гиббса [8], число параметров, включая давление и температуру, определяющих состояние многофазной, многокомпонентной системы, равно:

$$F = K - \Phi + 2, \quad (3)$$

где  $F$  – число степеней свободы,  $K$  – число компонентов,  $\Phi$  – число фаз.

В нижней квадрупольной точке  $Q_1'$  в равновесии находятся пять фаз: бутановая смесь (жидкость - пар), гидрат, лёд и вода. В точке  $Q_1'$  система, содержащая 3 компонента (изобутан, нормальный бутан и воду), согласно соотношению (3), инвариантна. Как результат – все изохоры пересекаются в одной точке  $Q_1'$  (см. рис. 6).

Концентрация изобутана в нижней квадрупольной точке  $Q_1'$  не зависит от исходного состава смеси и составляет 29,39–30,40% моль. При понижении температуры ниже температуры, соответствующей точке  $Q_1'$ , концентрация нормального бутана в смеси, находящейся в равновесии с гидратом, незначительно повышается (при отсутствии гидратообразования участок изохоры  $AQ_1'$  на рис. 6 в представленном диапазоне температур почти горизонтален). Постоянство концентрации изобутана в нижней квадрупольной точке  $Q_1'$  для различных составов исходной смеси бутанов поддерживается за счёт частичной диссоциации гидрата, благодаря которой увеличивается доля изобутана в смеси.

Представленные на рис. 2b и 3b изменения энтальпии изохорного разложения гидрата изобутана, находящегося в равновесии с бинарными смесями бутанов, показывают, что уменьшение плотности исходной смеси влечёт за собой частичную диссоциацию гидрата, обеспечивая тем самым постоянство состава равновесной смеси бутанов в нижней квадрупольной точке, и наоборот: увеличение плотности исходной смеси ведёт к увеличению доли гидрата, поскольку для обеспечения равновесной концентрации в нижней

квадрупольной точке при повышенной плотности исходной смеси необходима дополнительная клатрация изобутана (доля гидрата увеличивается).

Верхняя квадрупольная точка гидрата чистого изобутана ( $Q_2$ ) трансформируется для смесей в линию верхних квадрупольных точек гидрата изобутана, находящегося в равновесии с бинарной смесью бутанов. В верхней квадрупольной точке  $Q'_2$  в равновесии находятся четыре фазы: гидрат, вода, двухфазная смесь изобутан – нормальный бутан (жидкость – пар). В таблице представлены параметры верхних квадрупольных точек гидратов изобутана, находящихся в равновесии с чистым изобутаном, а также исследованных смесей бутанов.

Таким образом, в работе представлены новые калориметрические данные по фазовому поведению жидких и газообразных смесей нормального бутана и изобутана в водонасыщенном кварцевом песке при термобарических условиях гидратообразования. Получены термодинамические параметры системы вода – бутаны в присутствии гидрата. На основе экспериментальных данных о теплоёмкости и температурных производных давления при постоянном объёме определены значения нижней и верхних квадрупольных точек гидратов смесей бутанов. Изучена кинетика процессов образования и разложения гидратов смесей бутанов. Установлен диапазон составов смесей изобутана с нормальным бутаном, образующих гидраты.

## Выводы

По результатам проведенных исследований могут быть сделаны следующие выводы:

1. В смеси изобутана и нормального бутана в процессе гидратообразования участвует главным образом изобутан. Нормальный бутан, находясь в смеси с изобутаном, изменяет термодинамические параметры существования гидрата изобутана.

2. С увеличением концентрации нормального бутана в смеси нормального бутана и изобутана температура плавления их гидратов снижается, абсолютное значение аномалии изохорной теплоёмкости уменьшается, а температурный диапазон плавления расширяется.



3. Изменение плотности смеси бутанов (при неизменном ее составе) не оказывает существенного влияния на температуру плавления гидратов в такой же мере, как изменение концентрации нормального бутана в смеси бутанов.

4. В нижней квадрупольной точке гидрата изобутана, находящегося в равновесии с бинарными смесями изобутан – нормальный бутан, система невариантна, концентрация изобутана не зависит от исходного состава смеси и составляет 29,39–30,40% моль. При понижении температуры (ниже температуры в нижней квадрупольной точке) концентрация нормального бутана в смеси, находящейся в равновесии с гидратом, повышается.

5. Постоянство концентрации изобутана в нижней квадрупольной точке для различных составов исходной смеси поддерживается за счёт частичной диссоциации гидрата, благодаря которой увеличивается доля изобутана в смеси.

6. Верхняя квадрупольная точка гидрата чистого изобутана трансформируется в линию верхних квадрупольных точек гидрата изобутана, находящегося в равновесии с бинарной смесью изобутан – нормальный бутан.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rouher O.S., Barduhn A.J. Hydrates of iso- and normal butane and their mixtures // Desalination. 1969. No 6. P. 57–73.
2. Ng Heng-Joo, Robinson D.B. The role of *n*-butane in hydrate formation // AIChE J. 1976. Vol. 22, No 4. P. 656–661.
3. Булейко В.М., Григорьев Б.А., Истомин В.А. Калориметрическое исследование образования и разложения гидратов изобутана и смесей изобутана и нормального бутана // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. стат. / под ред. Б.А. Григорьева. – М., 2016. – С. 110–118.
4. Булейко В.М., Григорьев Б.А., Истомин В.А. Экспериментальное исследование влияния величины удельной поверхности кварцевого порошка на фазовое поведение трехкомпонентных углеводородных смесей // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17, № 23. – С. 101–107.
5. Воронов В.П., Попов П.В., Булейко В.М. Методика ГСССД МЭ 118–05. Методика экспериментального исследования пограничных кривых и изохорной теплоемкости углево-

- дородных смесей в диапазоне температур 110...420 К и давлений до 60 МПа. – М., 2005. – 42 с. – Деп. в ФГУП «Стандартинформ».
6. Булейко В.М. Закономерности фазовых превращений углеводородных смесей в нефтегазоносных пластах разрабатываемых месторождений (по экспериментальным данным): Дисс. ... техн. наук. М.: ИПНГ РАН, 2007. 277 с.
  7. Булейко В.М., Вовчук Г.А., Григорьев Б.А. Экспериментальное исследование термодинамических свойств гидратов углеводородов алканового ряда // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. / под ред. Б.А. Григорьева. – М., 2012. – С. 283–299.
  8. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 432 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

**Состав исследованных смесей изобутана (и-С<sub>4</sub>) и нормального бутана (н-С<sub>4</sub>), координаты верхних квадрупольных точек гидратов, а также значения параметров, входящих в уравнение (1)**

№ смеси	% моль, н-С <sub>4</sub> / % моль, и-С <sub>4</sub>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Исходный состав смеси, (x)	100/0	0/100	0,85/99,15	3,11/96,89	4,75/95,25	9,75/90,25	14,57/85,43	20,27/79,73	25,64/74,36	30,06/69,94
Состав смеси в точке Q <sub>1</sub> (Q <sub>1</sub> )	100/0	0/100	12,48/87,52	30,02/69,98	30,07/69,93	30,15/69,85	29,43/70,57	29,57/70,33	29,39/71,61	30,40/69,60
T <sub>Q<sub>2</sub></sub> , К	–	275,08	275,12	275,12	275,01	274,92	274,60	274,31	273,98	273,31
P <sub>Q<sub>2</sub></sub> , МПа	–	0,169	0,171	0,170	0,168	0,166	0,162	0,159	0,156	0,150
T <sub>Q<sub>2</sub></sub> <sup>-1</sup> · 10 <sup>3</sup> , К <sup>-1</sup>	–	3,63531	3,63478	3,63478	3,63623	3,63742	3,64166	3,64551	3,64990	3,6588
lg x	–	–	–0,00371	–0,01372	–0,02114	–0,04455	–0,06839	–0,09838	–0,12866	–0,15527

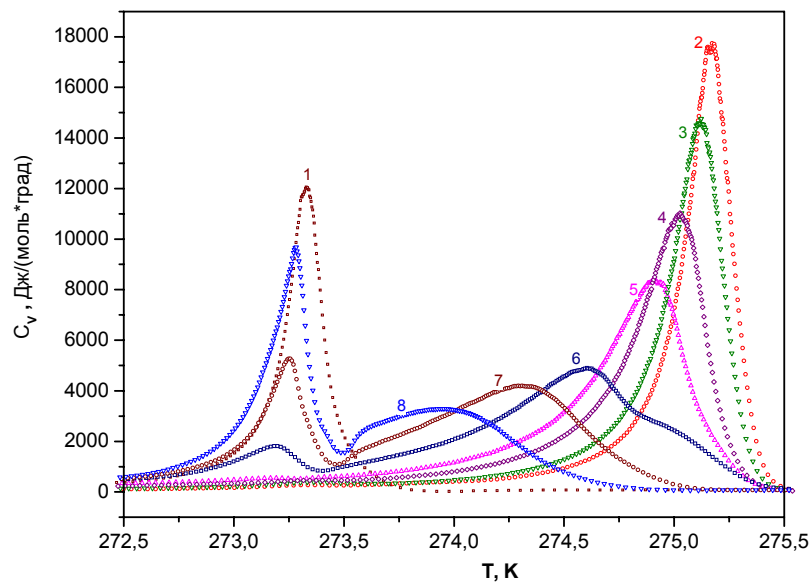


Рис. 1. Изохорная теплоемкость системы нормальный бутан – изобутан – водонасыщенный кварцевый песок при разных концентрациях нормального бутана в исходной смеси бутанов. Цифры соответствуют номерам смесей, представленных в таблице

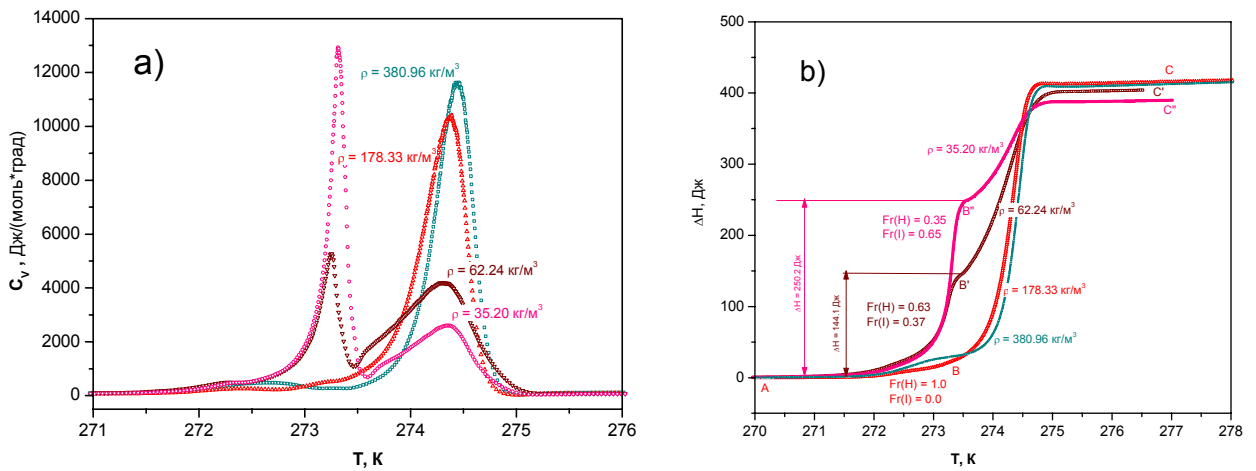


Рис. 2. Изохорная теплоёмкость (а) и энтальпия (б) системы нормальный бутан – изобутан – водонасыщенный кварцевый песок при разных плотностях ( $\rho$ ) исходной смеси бутанов с содержанием нормальной компоненты 14,3% моль.  $Fr(H)$  – доля воды в гидрате,  $Fr(I)$  – доля воды в виде льда

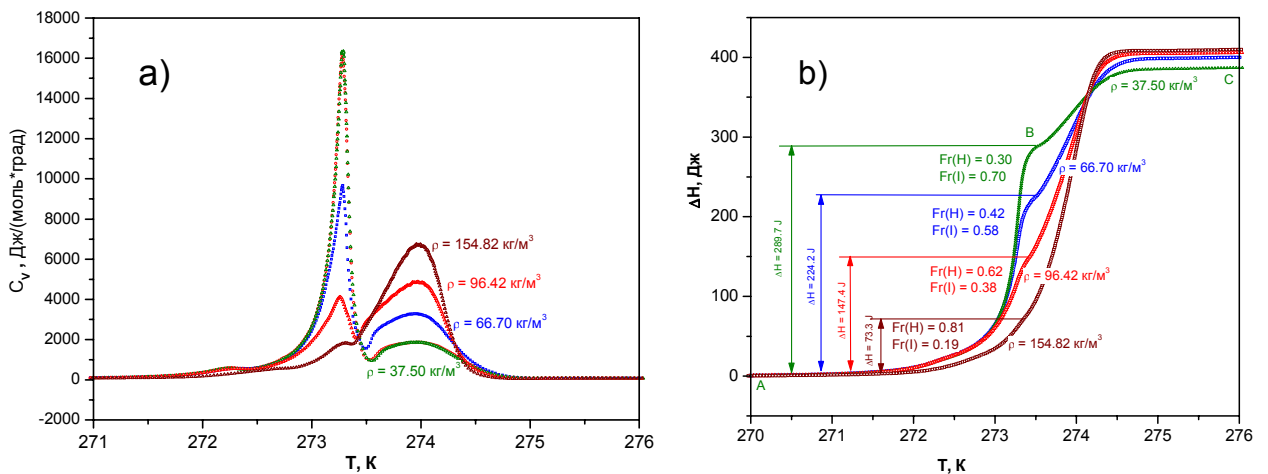


Рис. 3. Изохорная теплоёмкость (а) и энтальпия (б) системы нормальный бутан – изобутан – водонасыщенный кварцевый песок при разных плотностях ( $\rho$ ) исходной смеси бутанов с содержанием нормальной компоненты 20,2% моль.  $Fr(H)$  – доля воды в гидрате,  $Fr(I)$  – доля воды в виде льда

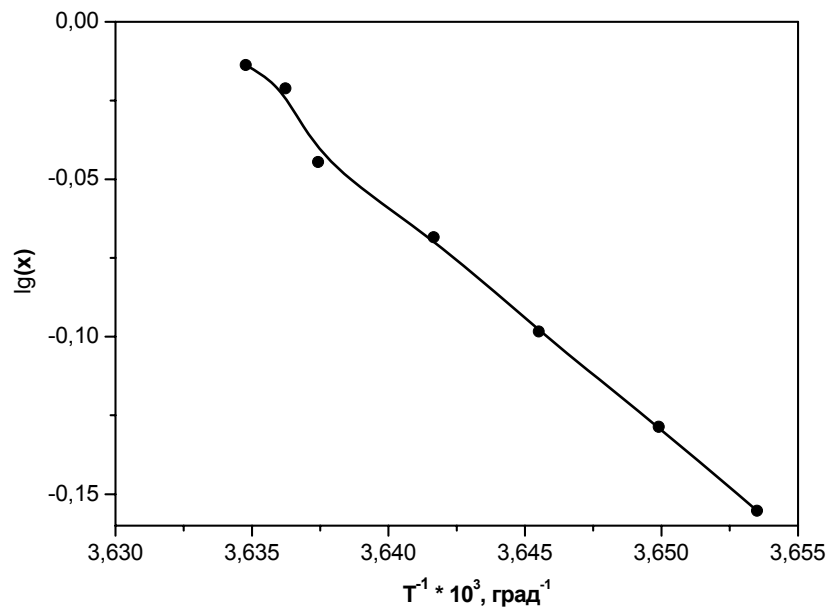


Рис. 4. Логарифм концентрации изобутана в бутановой смеси, находящейся в равновесии с гидратом, как функция обратного значения температуры в верхней квадратурной точке

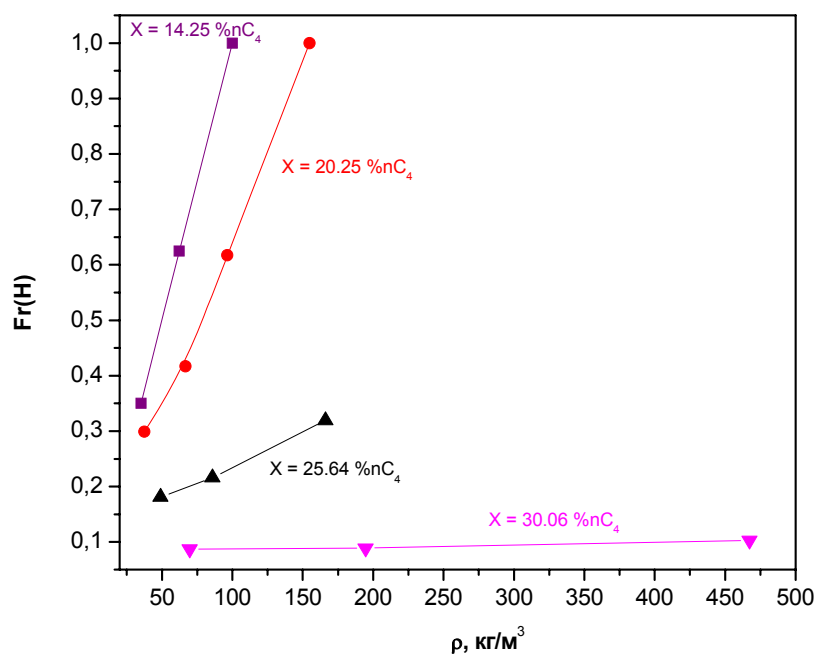


Рис. 5. Зависимость доли воды в гидрате  $Fr(H)$  от плотности ( $\rho$ ) и состава ( $x$ ) исходной смеси бутанов

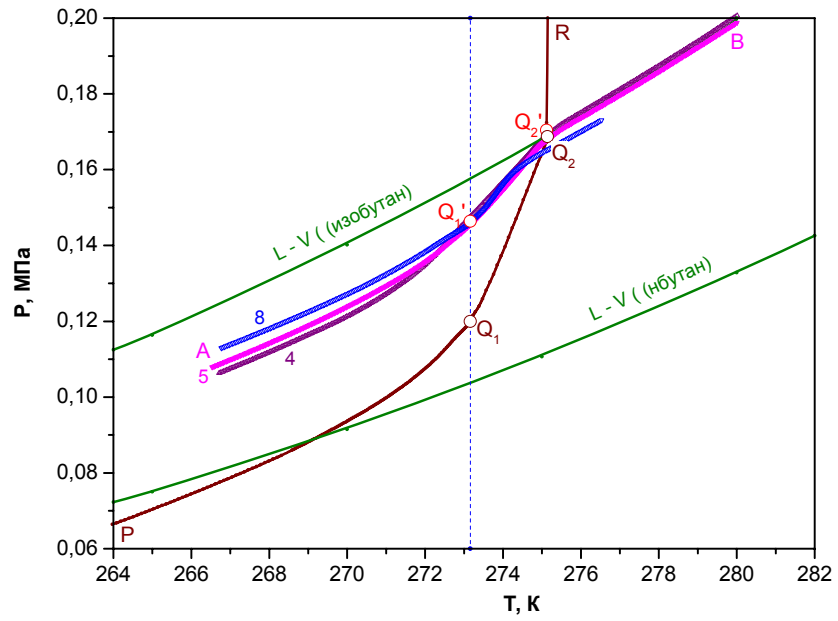


Рис. 6. Изохоры разложения гидратов изобутана, находящиеся в равновесии с бинарными смесями изобутан – нормальный бутан