

ЭФФЕКТ САМОКОНСЕРВАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ: ВЛИЯНИЕ ВМЕЩАЮЩЕЙ СРЕДЫ

А.С. Стопорев^{1,2,3}, А.А. Сизиков², Т.В. Чешкова⁴, А.П. Семенов¹,
А.Ю. Манаков^{2,3}, В.А. Винокуров¹

1 – РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, г. Москва;

2 – Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск;

3 – Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск;

4 – Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

e-mail: stopor89@bk.ru

Введение

Газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения молекул газа и воды, которые широко распространены в природе и запасают в себе до 120 000 трлн м³ [1, 2]. Поскольку соединения данного типа способны концентрировать до 150–170 объемов газа на объем гидрата при относительно низком давлении, эти соединения могут использоваться для хранения и транспортировки природного газа [3]. Такие газогидратные технологии основаны на явлении самоконсервации, которое заключается в резком снижении скорости разложения гидрата (практически до полной остановки процесса) за счет формирования ледяной «корки» на поверхности частиц гидрата при его поверхностном разложении при температурах ниже 0 °С [4]. В некоторых работах было показано, что в процессе разложения гидрата в определенных термобарических условиях происходит образование переохлажденной и пересыщенной газом воды [5, 6]. Отмечается, что данные явления могут быть ответственны за проявление эффекта самоконсервации гидратов.

Исходя из сказанного выше логично предположить, что окружение гидрата должно влиять на процесс его разложения. Систематического поиска добавок, способствующих проявлению / предотвращению эффекта самоконсервации, на данный момент не проводилось. Тем не менее, некоторое количество работ в этой области было опубликовано, из них наиболее интересными представляются работы [7, 8], где было показано, что гидрофобность / гидрофильность среды, окружающей частицы газового гидрата, в значительной степени определяет направление процесса его разложения.

Ранее авторами было показано, что присутствие в системе сырой нефти приводит к необычайно эффективной самоконсервации газовых гидратов метана, этана, пропана и диоксида углерода [9]. Таким образом, некоторые компоненты нефти выступают в роли ингибиторов разложения гидрата. Причем эти компоненты находятся во фракции масел

[10]. В данной работе авторами было произведено разделение масляных фракций исходных нефтей на подфракции полярных соединений, насыщенных и ароматических углеводородов. Было изучено влияние каждой из выделенных подфракций на процесс разложения гидрата метана, что позволило выявить тип соединений, способствующих проявлению эффекта самоконсервации.

Экспериментальная часть

В работе были использованы метан (МПЗ, > 99,99%), дистиллированная вода, *n*-декан (ЭКОС-1, > 99,5%), толуол (ЭКОС-1, > 99,9%), трансформаторное масло (ТМ; ЛУКОЙЛ ВГ), нефти Майского и Верхнечонского месторождений (ММ и ВМ соответственно). Разделение исходных ТМ, ММ и ВМ на асфальтены (А), смолы (С) и масла (М) проводилось в соответствии с ГОСТ 189995.1-73. Полученные масла разделяли на фракции насыщенных углеводородов (НУ), ароматических соединений (АС) и полярных компонентов (гетероорганические соединения, П) по аналогичной методике. Фракционный состав исследуемых нефтей и других органических жидкостей приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходных нефтей и других использованных жидкостей

Свойство	Жидкость				
	ММ	ВМ	ТМ	Декан	Толуол
А, мас. %	0,22	2,13	< 0,1	отс.	отс.
С, мас. %	2,73	7,79	0,69	отс.	отс.
парафины, мас. %	9,4	5,6	–	отс.	отс.
НУ, мас. %	85,94	49,15	85,29	100	отс.
АС, мас. %	13,35	46,68	14,54	отс.	100
П, мас. %	0,71	4,17	0,17	отс.	отс.
плотность, кг/м ³	802	866	837	730	867

Особенностью подхода, который был реализован при выполнении настоящей работы, является использование нового, не исследованного ранее метода управления практически важным явлением самоконсервации газовых гидратов, а именно, модификации поверхности гидратных частиц вспомогательными веществами. Таким образом, были изучены особенности разложения гидрата метана, модифицированного

путем нанесения на поверхность гидратных частиц дополнительных компонентов, не участвующих в гидратообразовании (фракции нефти, см. табл. 1). Введение добавок производилось их последующим нанесением на поверхность полученных частиц чистого газового гидрата с небольшой примесью льда. Смешивание проводилось при температуре кипения жидкого азота путем тщательного перемешивания навесок растертых образцов гидрата и фракции нефти (НУ и АС брались в чистом виде, тогда как П растворялись в толуоле; содержание П в полученных растворах было таким же, как в исходных нефтях). Полученная смесь (соотношение гидрат : фракция нефти в среднем составляло 1:1.2 по массе) загружалась в автоклав и прогревалась до +10 °С под давлением метана, обеспечивающим стабильность гидрата, в течение суток. После чего ячейка высокого давления охлаждалась жидким азотом, остаточное давление сбрасывалось и извлекался полученный образец суспензии гидрата метана во фракции нефти. Синтезированные образцы тщательно растирались (размер частиц составлял менее 250 мкм) и изучались методом термоволюмометрии при атмосферном давлении и отрицательных температурах.

Результаты и обсуждение

Ранее было показано, что выделение газа в температурном интервале от -130 до -100 °С соответствует разложению пересыщенного раствора газа в нефти (рис. 1) [9]. Последующие стадии соответствуют разложению гидрата при разных температурах, при этом часть гидрата, подвергшегося самоконсервации, разлагается в окрестности 0 °С (см. рис. 1, в, г). В настоящей работе было обнаружено, что растворы отдельной фракции П, а также чистые *n*-декан и толуол не способствуют проявлению эффекта самоконсервации гидрата метана (см. рис. 1, а, б, табл. 2). Следует еще раз подчеркнуть, что смешивание органической жидкости с гидратом проводилось в соответствии с процедурой, описанной в экспериментальной части, без каких-либо добавок (поверхностно-активных веществ).

В то же время значительная часть гидрата, помещенного в подфракции НУ, разлагается только при 0 °С (см. табл. 2, рис. 1, в, г). АС вещества по степени влияния занимают промежуточное положение между подфракциями П и НУ. Это указывает на то, что соединения, которые обеспечивают проявление столь эффективной самоконсервации газовых гидратов, преимущественно выделяются в подфракцию НУ. Можно предположить, что присутствие различных фракций в системе может влиять как на

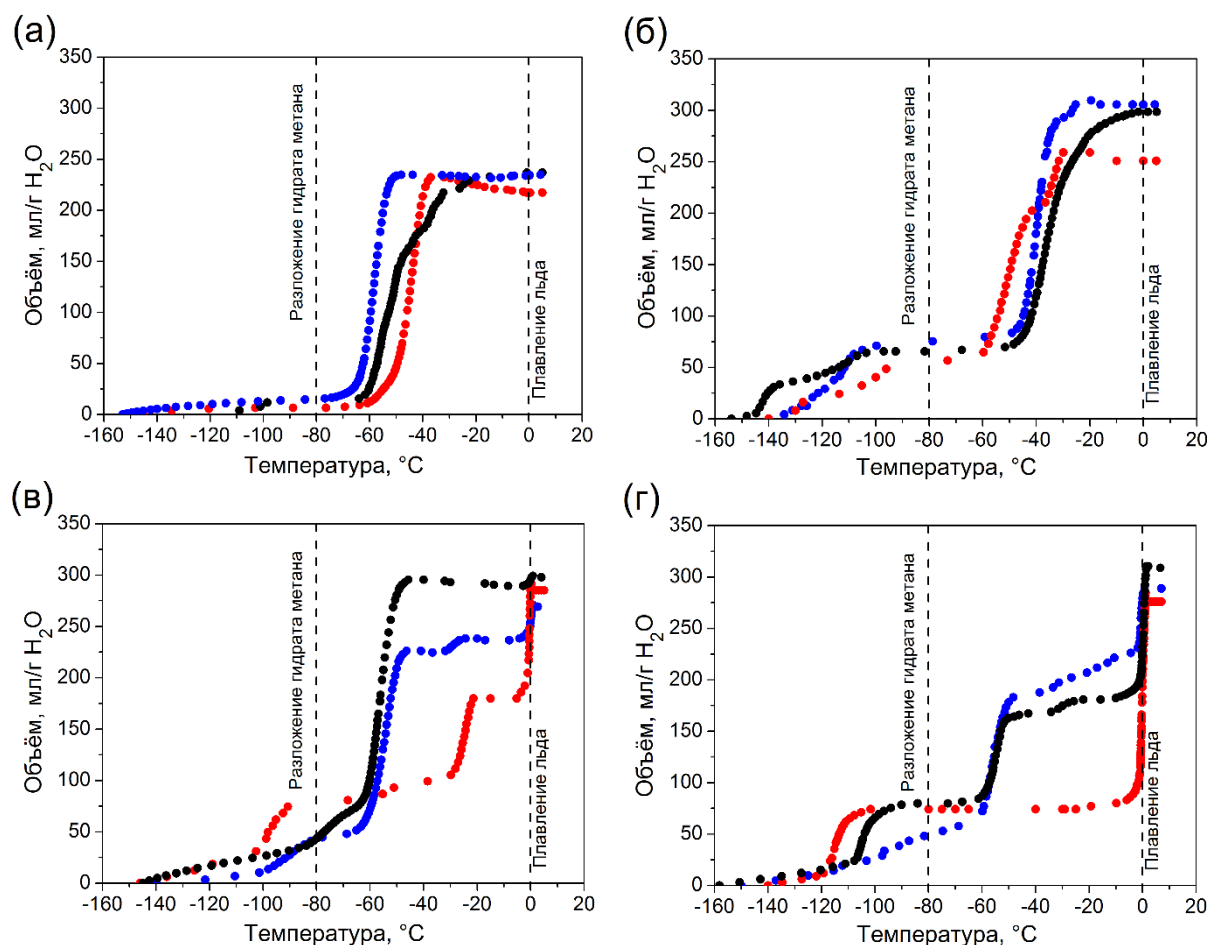


Рис. 1. Разложение гидрата метана: (а) синие точки – чистый гидрат, черные точки – в чистом толуоле, красные точки – в чистом *n*-декане; (б) синие точки – в П, выделенных из нефти ММ, черные точки – в П, выделенных из нефти ВМ, красные точки – в П, выделенных из ТМ; (в) синие точки – в АС из нефти ММ, черные точки – в АС из нефти ВМ, красные точки – в АС из ТМ; (г) синие точки – в НУ из нефти ММ, черные точки – в НУ из нефти ВМ, красные точки – в НУ из ТМ; вертикальные штриховые линии соответствуют температурам разложения чистого гидрата метана и плавления льда

образование защитной ледяной корки на гидратных частицах, так и на формирование жидкого органического слоя, пересыщенного газом, вблизи гидрата. При этом, создание жидкой гидрофобной среды вокруг частиц гидрата приводит к более легкому и полному распределению переохлажденной воды по их поверхности при температурах выше метастабильного равновесия переохлажденной воды, гидрата метана и газообразного метана. В то же время газ, выделяющийся при разложении, образует локальное пересыщение (газовые пузырьки). В этом случае скорость разложения будет зависеть от растворимости и скорости диффузии газа в сформированном слое вода-органическая жидкость / лед-органическая жидкость на первой / второй стадии разложения гидрата.

**Доля гидрата, подвергшегося самоконсервации (α),
в выделенных подфракциях**

Среда	α
Декан	0
Толуол	0
П из ММ	0
АС из ММ	0,16±0,01
НУ из ММ	0,40±0,15
П из ВМ	0
АС из ВМ	0,05±0,01
НУ из ВМ	0,64±0,07
П из ТМ	0
АС из ТМ	0,57±0,08
НУ из ТМ	0,98±0,01

Заключение

В данной работе проведено исследование процесса диссоциации гидрата метана во фракциях, выделенных из двух типов нефти и трансформаторного масла. Для приготовления суспензий во фракциях использовали мелкий порошок чистого гидрата метана. Было показано, что состав среды, вмещающей гидрат метана, влияет на разложение гидрата, причем различные фракции нефти влияют на данный процесс в различной степени. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что системы, содержащие гидрат, диспергированные в жидкой фазе насыщенных углеводородов, подвергаются эффекту самоконсервации. Ароматические соединения влияют на данный эффект в гораздо меньшей степени. Можно предположить, что специфическая гидрофобная среда (содержащая насыщенные углеводороды) облегчает как образование ледяной «корки» на гидратных частицах, так и пересыщение газом слоя органической жидкой фазы вокруг гидрата. По-видимому, наличие жидкой гидрофобной среды вокруг частиц гидрата приводит к более легкому и полному распределению переохлажденной и пересыщенной воды по поверхности гидрата. Следует отметить, что индивидуальные углеводороды (декан и толуол) не способствуют проявлению требуемого эффекта. В

данном направлении требуются дополнительные исследования для установления влияния структуры насыщенных углеводородов на процесс разложения гидрата метана.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 17-77-10051).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sloan E.D., Koh C.A.* Clathrate hydrates of natural gases. 3rd edition. London, New-York: CRC Press, Boca Rator, 2008. 731 p.
2. *Chong Z.R., Yang S.H.B., Babu P., Linga P., Li X.S.* Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges // *Appl. Energy*. 2016. Vol. 162. P. 1633–1652.
3. *Veluswamy H.P., Kumar A., Seo Y., Lee J.D., Linga P.A.* Review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates // *Appl. Energy*. 2018. Vol. 216. P. 262–285.
4. *Ershov E.D., Lebedenko Y.P., Chuvilin E.M., Istomin V.A., Yakushev V.S.* Peculiarities of gas hydrate existence in the permafrost zone // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1991. Vol. 321. P. 788–791.
5. *Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Istomin V.A., Kwon V.G.* Stability and growth of gas hydrates below the ice–hydrate–gas equilibrium line on the P–T phase diagram // *Chem. Eng. Sci.* 2010. Vol. 65. P. 906–914.
6. *Bagherzadeh S.A., Alavi S., Ripmeester J.A., Englezos P.* Evolution of methane during gas hydrate dissociation // *Fluid Phase Equilib.* 2013. Vol. 358. P. 114–120.
7. *Takeya S., Fujihisa H., Gotoh Y., Istomin V., Chuvilin E., Sakagami H., Hachikubo A.* Methane clathrate hydrates formed within hydrophilic and hydrophobic media: Kinetics of dissociation and distortion of host structure // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117. P. 7081–7085.
8. *Podenko L.S., Drachuk A.O., Molokitina N.S., Nesterov A.N.* Effect of silica nanoparticles on dry water gas hydrate formation and self-preservation efficiency // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018. Vol. 92. P. 255–261.
9. *Stoporev A.S., Manakov A.Y., Altunina L.K., Bogoslovsky A.V., Strelets L.A., Aladko E.Y.* Unusual self-preservation of methane hydrate in oil suspensions // *Energy & Fuels*. 2014. Vol. 28. P. 794–802.
10. *Stoporev A.S., Cheshkova T.V., Semenov A.P., Manakov A.Yu., Vinokurov V.A.* Influence of petroleum fraction on the process of methane hydrate self-preservation // *Mendeleev Commun.* 2018. Vol. 28. P. 533–535.