

УДК 622.279.72

**В.М. Булейко, Г.А. Вовчук, Е.Б. Григорьев, А.П. Федосеев**

## **Экспериментальное исследование термодинамических свойств газовых гидратов в пористых средах при термобарических условиях, соответствующих жидкому состоянию углеводородных гидратообразующих компонентов**

**Ключевые слова:**

адиабатическая калориметрия, фазовое равновесие, фазовые переходы, метастабильное состояние, теплоемкость, теплота плавления, гидрат.

**Keywords:**

adiabatic calorimetry, phase equilibria, phase transitions, metastable state, heat capacity, heat of fusion, hydrate.

Необходимость промышленной разработки продуктивных залежей ряда нефтегазо-конденсатных месторождений при термобарических условиях, благоприятных для образования газовых гидратов, обуславливает возрастающий в настоящее время интерес к проблеме изучения термодинамических свойств, кинетики образования и разложения газовых гидратов при повышенном давлении.

Как правило, экспериментальные исследования газовых гидратов проводятся в термобарическом диапазоне, соответствующем газообразному состоянию углеводородных гидратообразующих компонентов. Область повышенного давления (превышающего давление верхней квадрупольной точки гидрата) не исследовалась в силу большой сложности проведения эксперимента, а также отсутствия подходящего оборудования. В этих условиях большую роль играет использование новых методов и подходов.

Как показывает опыт, эффективным инструментом исследования фазового поведения, кинетики процессов образования и разложения газовых гидратов при повышенном давлении является адиабатическая калориметрия.

Целью предлагаемой работы является исследование методами адиабатической калориметрии термодинамических свойств гидратов в пористых средах при термобарических условиях, соответствующих жидкому состоянию углеводородных гидратообразующих компонентов.

### **Экспериментальная установка, методика исследований**

Изучение термодинамических свойств гидратов углеводородов алканового ряда в гранулированном кварцевом песке со средним размером зерен 31,5 мкм при термобарических условиях, соответствующих жидкому состоянию углеводородных гидратообразующих компонентов, проведено на прецизионном экспериментальном комплексе, подробно описанном в работе [1]. Экспериментальный комплекс позволяет проводить измерение термодинамических параметров (температуры, давления, энтальпии) исследуемых систем в диапазоне температур 110–420 К и при давлениях до 60 МПа с точностью по температуре в собственной шкале термометра  $\pm 0,0005$  К и давлению  $\pm 0,0007$  МПа. Измерения выполнены по оригинальной методике ГСССД, зарегистрированной в Российском научно-техническом центре информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия и подробно описанной в работах [1, 2] (там же изложены процедура приготовления образца, заполнение калориметрической ячейки водой и газом, методика исследований).

### **Кривые фазовых равновесий системы «вода – углеводороды»**

Все предыдущие исследования газовых гидратов проводились в термобарическом диапазоне, соответствующем газообразному состоянию углеводородных гидратообразующих компонентов. Область давления, превышающего давление верхней квадрупольной точки гидрата, как правило, не исследовалась. Первоочередной задачей

проводимых исследований было построение кривых фазовых равновесий гидратов углеводородов в термобарическом диапазоне, соответствующем жидкому состоянию углеводородных гидратообразующих компонентов.

Как уже отмечалось ранее [2, 3], кривые фазовых равновесий исследуемой системы устанавливаются на основе того факта, что при нагревании вещества теплоемкость испытывает «аномальное» поведение (сингулярность или скачок) при температуре перехода из одного фазового состояния в другое (например, при пересечении пограничной кривой из двухфазного состояния в однофазное). В связи с этим зависимости давления от температуры

испытывают излом (в производной  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  так

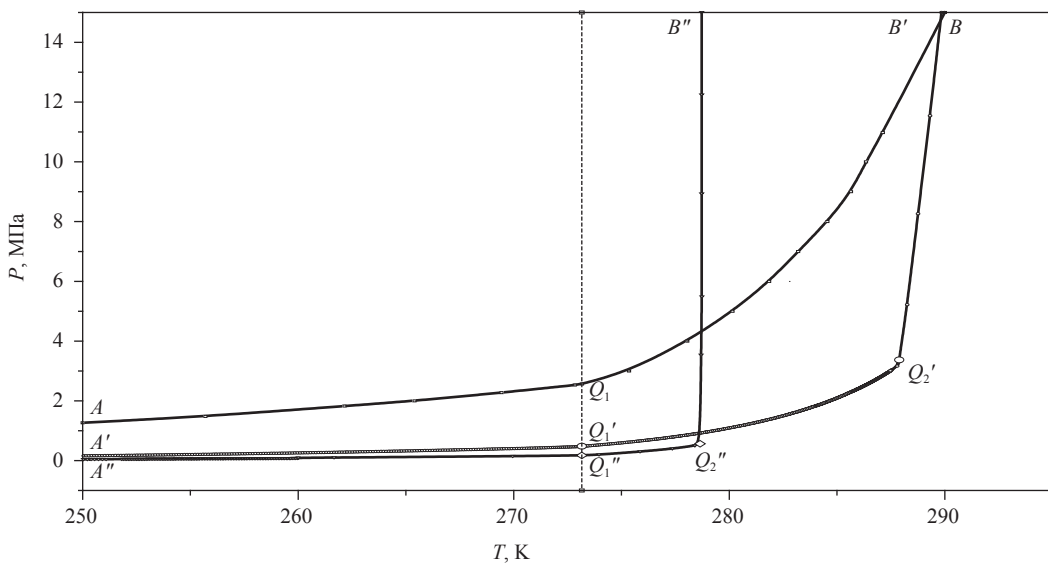
же имеет место скачок). По этим характерным признакам и определяются температура и давление, соответствующие значениям температуры и давления на кривых фазовых равновесий исследуемой системы.

Равновесные кривые фазовых равновесий «вода – гидрат – углеводородный компонент (газ, жидкость)» были построены по данным, полученным в результате исследования про-

цессов образования и разложения гидратов в режиме релаксации [3]. При температуре ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  процесс разложения гидрата характеризуется значительно меньшим временем достижения равновесия, чем при образовании гидрата. В связи с тем, что при температуре ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  разложение гидрата начинается без индукционного периода, а началу его образования изольда всегда предшествует достаточно большой индукционный период, равновесные значения кривых фазовых равновесий системы «лед – гидрат – газ» определялись при разложении гидрата [3].

Полученные экспериментально данные позволили построить кривые равновесия фаз «вода (лед) – гидрат – углеводороды (газ, жидкость)», представленные на рис. 1. Там же отображены нижние и верхние квадрупольные точки гидратов соответствующих углеводородных компонентов метана, этана и пропана. В скобках указаны значения температуры и давления квадрупольных точек (у метана, имеющего критическую температуру  $T_c = 190,55\text{ K}$ , нет верхней квадрупольной точки  $Q_2$ ).

Нижняя квадрупольная точка отделяет кривую равновесия, на которой при разложении гидрата одной из образующихся фаз является лед,



**Рис. 1. Кривые равновесия фаз системы «вода (лед) – гидрат – углеводороды»:**  $AQ_1, A'Q_1', A''Q_1''$  – «лед – гидрат – газ (метан, этан, пропан)»;  $Q_1B$  – «вода – гидрат – газ (метан)»;  $Q_1'Q_2', Q_1''Q_2''$  – «вода – гидрат – газ (этан, пропан)»;  $Q_2'B', Q_2''B''$  – «вода – гидрат – жидкий углеводород (этан, пропан)»; нижние квадрупольные точки:  $Q_1$  – гидрат метана (273,14 К; 2,5719 МПа);  $Q_1'$  – гидрат этана (273,15 К; 0,4835 МПа);  $Q_1''$  – гидрат пропана (273,15 К; 0,1715 МПа); верхние квадрупольные точки:  $Q_2'$  – гидрат этана (287,89 К; 3,3716 МПа);  $Q_2''$  – гидрат пропана (278,60 К; 0,5804 МПа); вертикальная штриховая линия соответствует температуре в тройной точке воды

от кривой равновесия, на которой при разложении гидрата одной из образующихся фаз является вода. Нижняя квадрупольная точка находится на пересечении кривых равновесия «лед – гидрат – газ» и «вода – гидрат – газ» соответствующего углеводородного компонента. Ее температура соответствует температуре плавления льда при соответствующем давлении.

Верхняя квадрупольная точка – это точка пересечения кривой равновесия «вода – гидрат – газ» с кривой сосуществования «жидкость – пар» соответствующего гидратообразующего углеводорода [4].

Согласно представленным на рис. 1 графикам, при давлении выше давления верхней квадрупольной точки ( $Q_2'$ ,  $Q_2''$ ) этан и пропан находятся в жидком состоянии. Именно эта область представляла основной интерес. В термобарической области выше верхней квадрупольной точки кривая разложения гидрата пропана почти вертикальна, а кривая разложения гидрата этана имеет наклон  $(dP / dT)_{eq} \sim 7,361$  МПа/град. Индекс при термодинамической производной ( $_{eq}$ ) означает, что эта производная берется вдоль кривой равновесия «вода – гидрат – жидкий этан». Кривая разложения гидрата метана при температуре выше 0 °С более полого, нежели кривые разложения гидратов пропана и этана. Кривая разложения гидрата этана в области температуры выше верхней квадрупольной точки проходит при более высокой температуре, нежели соответствующая кривая разложения гидрата пропана.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что процесс образования гидрата в значительной степени отличается от процесса его разложения. Существует обширная термобарическая область метастабильного (безгидратного) состояния. В зависимости от величины движущей силы термобарическая область начала образования гидрата из метастабильного состояния системы «вода – углеводород» простирается от кривой разложения гидрата в сторону отрицательных температур и ограничена температурой начала кристаллизации переохлажденной воды. Температура начала образования гидрата предопределяется термической историей возникновения метастабильного состояния. Исследуя вероятность начала образования гидратов (измеряя индукционный период), авторы, в зависимости от термической истории возникновения, условно выделяют следующие состояния воды: «свежая»,

«талая», «вода расплавленного гидрата», имея при этом в виду различный характер процессов гидратообразования [3].

Как отражено на рис. 1, гидрат пропана имеет наиболее узкую область метастабильного состояния, так как в термобарической области выше верхней квадрупольной точки кривая разложения гидрата пропана почти вертикальна. Для начала процесса образования гидрата пропана из «свежей» или «талой» воды, как правило, приходится охлаждаться в область температуры ниже 0 °С. В то же время диапазон температуры существования метастабильного состояния систем, углеводородными составляющими которых являются метан или этан, существенно шире по сравнению с системами, содержащими в качестве углеводородного компонента пропан. Это обстоятельство делает возможным процесс образования гидратов метана и этана из «свежей» либо «талой» воды и при положительной температуре.

В связи с тем, что область метастабильного состояния гидратообразующей системы с пропаном в качестве углеводородного компонента значительно уже соответствующей области гидратообразующих систем, углеводородными компонентами которых являются метан и этан, при образовании гидрата пропана наиболее отчетливо проявляется эффект влияния термической истории воды. Деструктивная термическая составляющая вносит наименьший вклад в трансформацию структуры метастабильных состояний системы «вода – пропан».

### **Измерение калорических параметров газовых гидратов при термобарических условиях, соответствующих жидкому состоянию углеводородных гидратообразующих компонентов**

Экспериментальный комплекс адиабатических калориметров позволяет с высокой точностью наряду с термическими измерять и калорические параметры (теплоемкость, энтальпию), что существенно расширяет возможности в исследовании процессов образования и разложения газовых гидратов.

Известно, что процессы разложения (образования) газовых гидратов так же, как и плавление (кристаллизация) льда, относятся к фазовым переходам первого рода, сопровождающимся поглощением (выделением) тепла, количество которого является основной характеристикой этого фазового перехода. Величина

скрытой теплоты перехода определяется по скачкам энтальпии на переходах. Эти данные, наряду со значениями удельной теплоемкости и термических параметров (PVT-данные), позволяют судить о состоянии и фазовом поведении исследуемой системы.

Далее представлены результаты эксперимента, полученные при исследовании термодинамических свойств водонасыщенного песка (использовались для определения его водонасыщенности), а также исследований calorических параметров газовых гидратов при термобарических условиях, соответствующих жидкому состоянию углеводородных гидратообразующих компонентов.

### Термодинамические свойства водонасыщенной пористой среды

На начальном этапе, предворяющем исследованию термодинамических свойств газовых гидратов, проводились calorиметрические измерения ячейки с пористой средой, в качестве которой использовался гранулированный кварцевый песок с заданной водонасыщенностью (методику создания пористой среды заданной водонасыщенности см. в работе [2]). Целью этих исследований было уточнение значения водонасыщенности, полученного авторами в процессе приготовления образца (взвешиванием образца до и после заполнения водой). Количество воды в ячейке определялось по теплоте плавления льда. Для этого с высокой точностью изме-

рялась теплота плавления льда, образующегося при температуре ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  в результате кристаллизации насыщающей гранулированный песок воды. Значение удельной теплоты плавления льда, равное  $332,4\text{ Дж/г}$ , было получено авторами ранее при исследовании calorических свойств объемной воды. Эти результаты хорошо согласуются со справочными данными [5]. На рис. 2 представлено изменение энтальпии и мольной теплоемкости воды, насыщающей гранулированный кварцевый песок в процессе плавления льда. По этим данным было рассчитано количество насыщающей песок воды.

Согласно рис. 2, интегральная величина теплоты плавления льда в гранулированном песке составила  $401,005\text{ Дж}$ . Разделив эту величину на удельную теплоту плавления льда, полученную ранее при исследовании calorических свойств объемной воды, находим, что количество воды, насыщающей песок, равно  $1,20640\text{ г}$ . Зная объем порового пространства, измеренный при заполнении ячейки пористой средой, определяем водонасыщенность, которая составила  $0,232$ .

После помещения заполненной водой ячейки в установку система охлаждалась до значения ниже температуры кристаллизации льда. Затем проводилась откачка оставшегося воздуха из ячейки. На заключительной стадии заполненная водой ячейка по системе капилляров заполнялась углеводородным газом – гидратообразователем. Гидратообразование

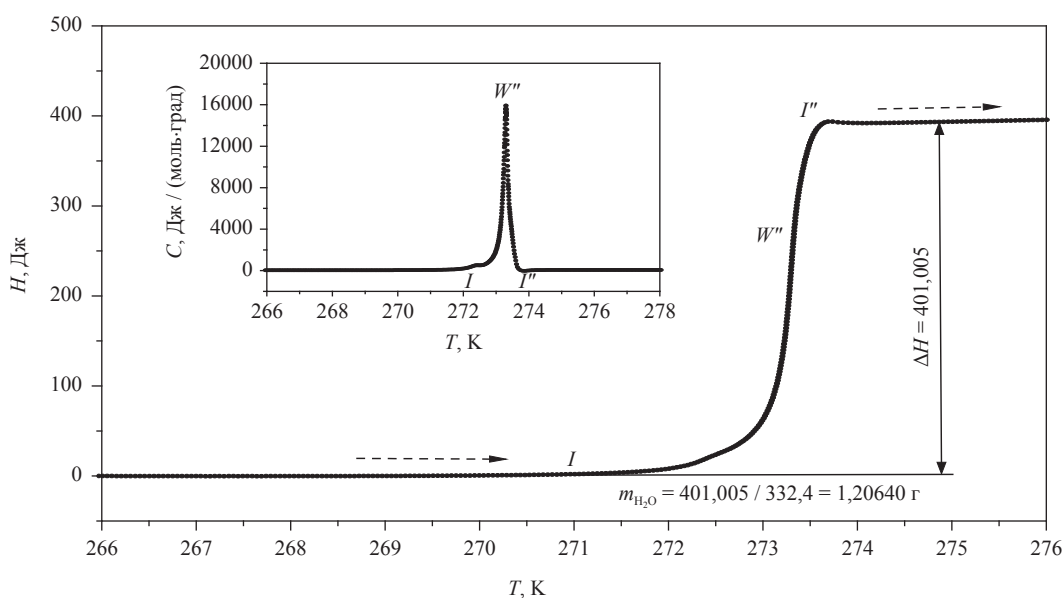


Рис. 2. Изменение энтальпии ( $H$ ) и мольной теплоемкости ( $C$ ) воды, насыщающей гранулированный кварцевый песок в процессе плавления льда

происходило непосредственно в калориметрической ячейке.

### Термодинамические свойства гидрата этана

Основной целью исследования термодинамических свойств гидрата жидкого этана являлось измерение теплоемкости и энтальпии (удельной теплоты разложения гидрата) вдоль кривой фазового равновесия «вода – гидрат – жидкий этан».

На рис. 3а и б представлено изменение энтальпии и мольной теплоемкости при нагреве в процессе плавления льда и гидрата этана. На рис. 3а показано влияние плотности этана в системе на величину удельной теплоты плавления гидрата (при постоянной водонасыщенности).

Участок  $IW_1H'$  соответствует плавлению твердой фазы, представляющей равновесное сосуществование гидрата, льда и газообразного этана. Твердая фаза была получена в системе «вода – этан». Количество этана в этом случае было недостаточно для полного перехода воды в гидратную фазу (плотность этана – 29,8546 кг/м<sup>3</sup>, исходное количество воды в гранулированном песке – 1,20640 г, в фазу гидрата перешло 0,48691 г воды).

Резкий рост энтальпии (максимум теплоемкости) на участке  $IW_1H'$  обусловлен плавлением льда. В точке  $H'$  плавление льда завершается, и дальнейший рост энтальпии и теплоемкости определяется теплом, поглощаемым в процессе разложения гидрата. На основе измерения значений энтальпии на участке  $IW_1H'$  (плавление льда) и полученных ранее данных удельной теплоты плавления льда была определена доля воды в гидрате и во льду (как показано на рис. 3а).

Участок  $IW_1H_1$  представляет изменение энтальпии и теплоемкости в процессе плавления гидрата этана вдоль кривой равновесия «гидрат – газообразный этан». Участки  $IW_2H_2$  и  $IW_3H_3$  соответствуют изменению энтальпии и теплоемкости в процессе плавления гидрата этана вдоль кривой равновесия «гидрат – жидкий этан».

Согласно рис. 3а, с ростом температуры, а также с увеличением плотности этана в объеме пор, не занятом гидратом, имеет место тенденция снижения удельной теплоты плавления гидрата этана.

На рис. 3в представлены зависимости давления от температуры системы «вода (лед) – гидрат – этан», соответствующие зависимос-

тям, отраженным на рис. 3а, б. На этом рисунке нанесены также пограничная кривая «жидкость – пар этана» и кривая равновесия фаз системы «вода (лед) – гидрат – этан».

### Термодинамические свойства гидрата пропана

В связи с тем, что область метастабильного состояния гидратообразующей системы с пропаном в качестве углеводородного компонента значительно уже соответствующей области других гидратообразующих систем, при образовании гидрата пропана наиболее отчетливо проявляется эффект влияния термической истории воды.

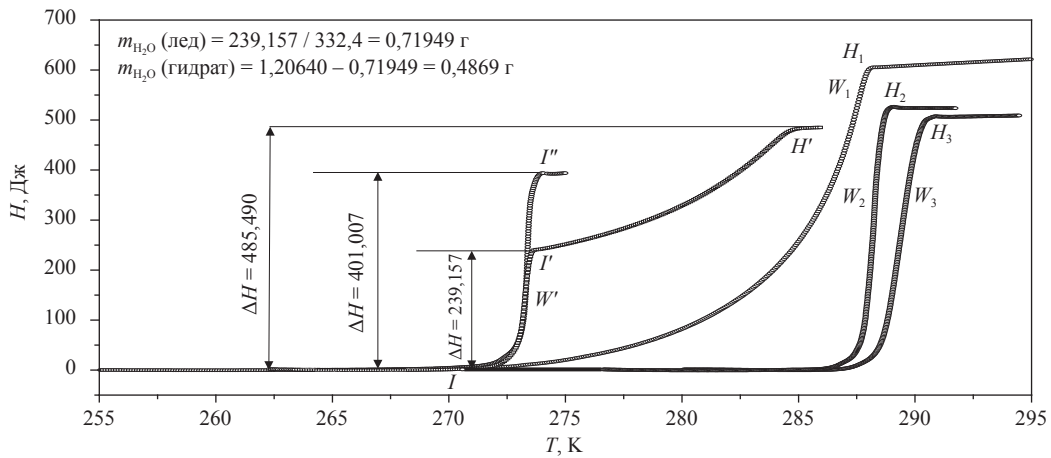
Исследование процесса гидратообразования из жидкого пропана проводилось в режиме охлаждения. При исследовании использовалась вода «свежая» и «расплавленного гидрата». Установлено, что процесс гидратообразования протекает различно для воды «расплавленного гидрата» и «свежей»:

- в метастабильной системе «свежая» вода – жидкий пропан» началу фазового перехода в гидратную фазу предшествует формирование «льдоподобной» структуры с последующим образованием гидрата из этой структуры и пропана;
- в метастабильной системе «вода расплавленного гидрата» – жидкий пропан» фазовый переход в гидратную фазу осуществляется непосредственно из переохлажденной воды и пропана.

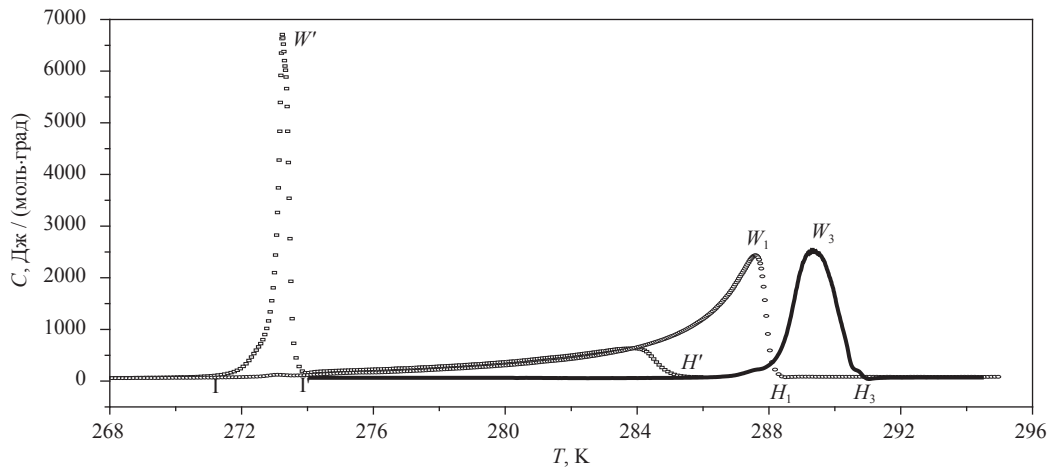
### Образование гидрата из метастабильного состояния системы «свежая» вода – жидкий пропан» с образованием промежуточной «льдоподобной» фазы

«Свежая» вода получалась в результате нагрева водонасыщенной системы до температуры 296–300 К (перегрев системы выше температуры плавления гидрата на 20 градусов и более) и выдержке в течение 12–14 ч (как правило, в течение ночи). Далее осуществлялась закачка пропана с последующим измерением параметров (давления и температуры) системы «вода – жидкий пропан» в процессе ее релаксации в равновесное состояние.

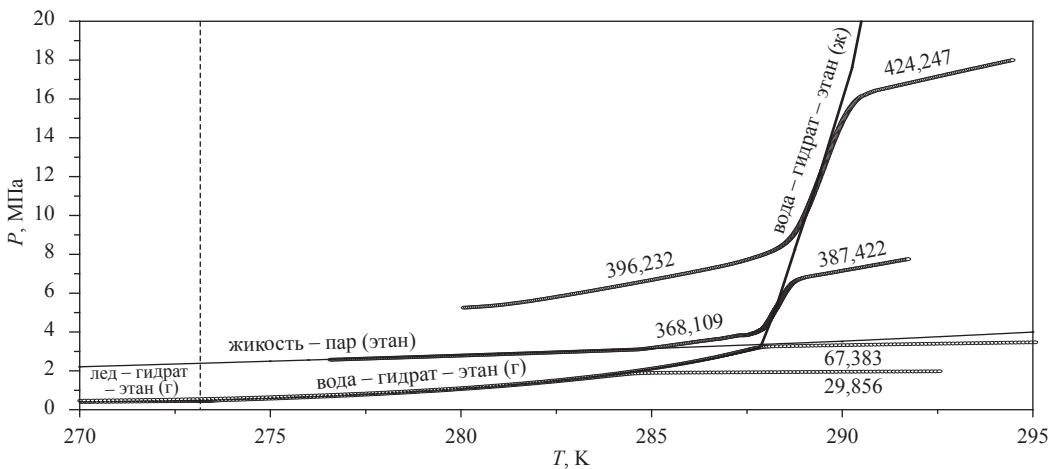
Исследование процесса гидратообразования проводилось в режиме охлаждения, этапы которого ( $ABCDE$ ) представлены на рис. 4 (исходная плотность пропана в жидкой фазе в точке  $A$  – 540,112 кг/м<sup>3</sup>). Участок  $AB$  на рисунке



а

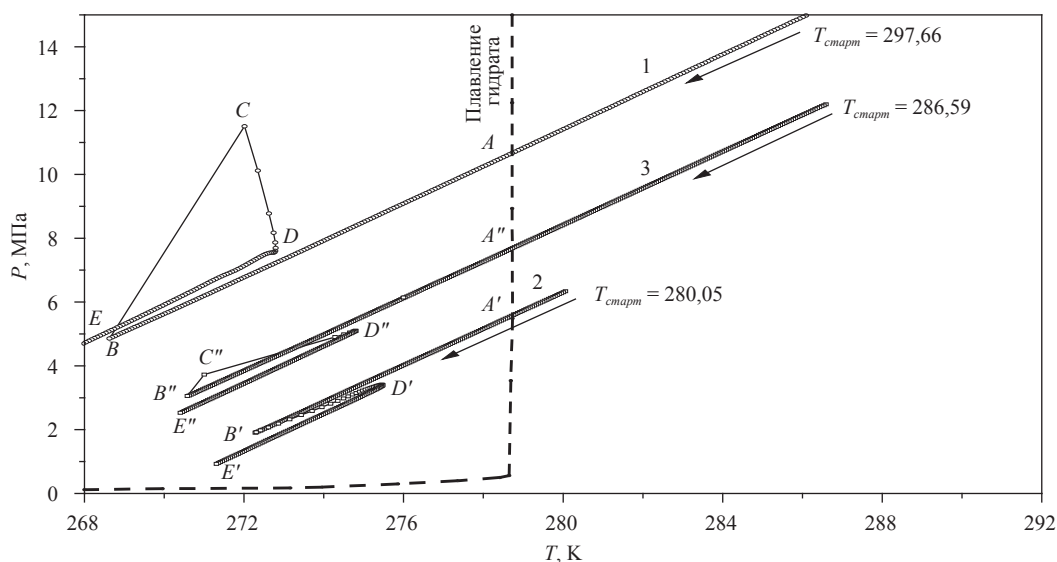


б



в

**Рис. 3. Изменение энтальпии при нагреве в процессе плавления льда ( $I'$ ) и гидрата этана ( $I''$ ,  $I''_1$ ,  $I''_2$ ,  $I''_3$ ). Удельная теплота плавления гидрата этана:  $\lambda_{I''} = 415,498$  кДж/кг ( $\rho_{этан} = 29,856$  кг/м<sup>3</sup>);  $\lambda_{I''_1} = 411,420$  кДж/кг ( $\rho_{этан} = 67,383$  кг/м<sup>3</sup>);  $\lambda_{I''_2} = 357,125$  кДж/кг ( $\rho_{этан} = 387,422$  кг/м<sup>3</sup>);  $\lambda_{I''_3} = 345,891$  кДж/кг ( $\rho_{этан} = 424,247$  кг/м<sup>3</sup>). В скобках указана плотность этана в объеме пор, не занятом гидратом (водой) (а). Изменение мольной теплоемкости системы «вода (лед) – этан» при нагреве в процессе плавления льда ( $I''$ ) и гидрата ( $I''$ ) (б). Зависимость давления от температуры системы «вода (лед) – гидрат – этан» в гранулированном песке при различных значениях плотности этана в объеме пор, не занятом гидратом (водой). Цифрами на графиках обозначена плотность этана (кг/м<sup>3</sup>) (в)**



**Рис. 4. Изменение давления систем: 1 – «жидкий пропан – «свежая» вода»; 2 – «жидкий пропан – «вода расплавленного гидрата» (буквы со штрихом); 3 – «жидкий пропан – «вода расплавленного гидрата» + «свежая» вода» (буквы с двумя штрихами);  $AB$  – охлаждение;  $BCD$  – образования гидрата;  $BC$  – образования гидрата через промежуточную «льдоподобную» фазу;  $DE$  – охлаждение**

соответствует процессу охлаждения метастабильной системы. Точка  $B$  – началу формирования «льдоподобной» фазы, сопровождающегося резким ростом температуры и давления ( $BC$ ). Для рассматриваемой системы давление выросло с 4,86 МПа в точке  $B$  до 11,54 МПа в точке  $C$ , а температура – с 268,7 до 271,9 К, соответственно. Резкий рост давления обусловлен кристаллизацией воды (ростом ее объема) в результате образования «льдоподобной» фазы. Эту фазу не называем «лед», так как ранее экспериментально доказано, что образование гидрата из метастабильной системы «лед – пропан» начинается только после достаточно продолжительного индукционного периода. С другой стороны, процесс кристаллизации начинается при температуре 268,7 К, что соответствует диапазону температуры начала кристаллизации воды (268,6–269,2 К) для данного водонасыщенного гранулированного песка, как было установлено ранее [3].

Без индукционного периода в точке  $C$  из «льдоподобной» фазы и жидкого пропана начинается образование гидрата ( $CD$  на рис. 4), о чем свидетельствует резкое снижение давления вследствие клатрации пропана. Небольшой рост температуры (участок  $CD$ ) обусловлен экзотермичностью процесса клатрации пропана. Участок  $DE$  соответствует охлаждению системы «гидрат – пропан».

#### **Образование гидрата из метастабильного состояния системы «вода расплавленного гидрата» – жидкий пропан» непосредственно из переохлажденной воды и пропана**

«Вода расплавленного гидрата» получалась в результате плавления гидрата и нагрева системы до температуры на 0,5–2,0 градусов, превышающей температуру разложения гидрата. Исследования проводились в режиме охлаждения, этапы которого ( $A'B'D'E'$ ) представлены на рис. 4 (исходная плотность пропана в жидкой фазе в точке  $A'$  – 531,754 кг/м<sup>3</sup>). Участок  $A'B'$  на рисунке соответствует процессу охлаждения метастабильной системы. Точка  $B'$  – началу фазового перехода в гидратную фазу, осуществляющегося непосредственно из переохлажденной воды и пропана (участок  $B'D'$ ). Участок  $D'E'$  соответствует охлаждению системы «гидрат – пропан».

#### **Образование газового гидрата из метастабильного состояния системы «переохлажденная вода – жидкий пропан» (промежуточный вариант)**

Исследовались метастабильные состояния системы, вода в которой обладала промежуточными свойствами. Для этого система после плавления гидрата пропана нагревалась до температуры выше температуры получения «воды расплавленного гидрата», но ниже температу-

ры получения «свежей» воды. Результаты исследований представлены на рис. 4. (исходная плотность пропана в жидкой фазе в точке  $A''$  –  $536,556 \text{ кг/м}^3$ ). Фазовый переход в гидратную фазу осуществляется частично через образование «льдоподобной» структуры  $B''C''$  и частично непосредственно из переохлажденной воды и пропана  $C''D''$ .

Согласно рис. 4, изохора  $DE$  проходит несколько выше исходной изохоры  $AB$ , а изохора  $D'E'$  – несколько ниже изохоры  $A'B'$ . Этот факт можно объяснить следующим образом.

Процесс гидратообразования сопровождается следующими двумя явлениями:

- уменьшением объема порового пространства, не занятого гидратом, вследствие того, что плотность гидрата меньше плотности воды; это способствует росту давления;
- уменьшением количества пропана в жидкой фазе, вследствие частичного его перехода в гидрат, что способствует снижению давления.

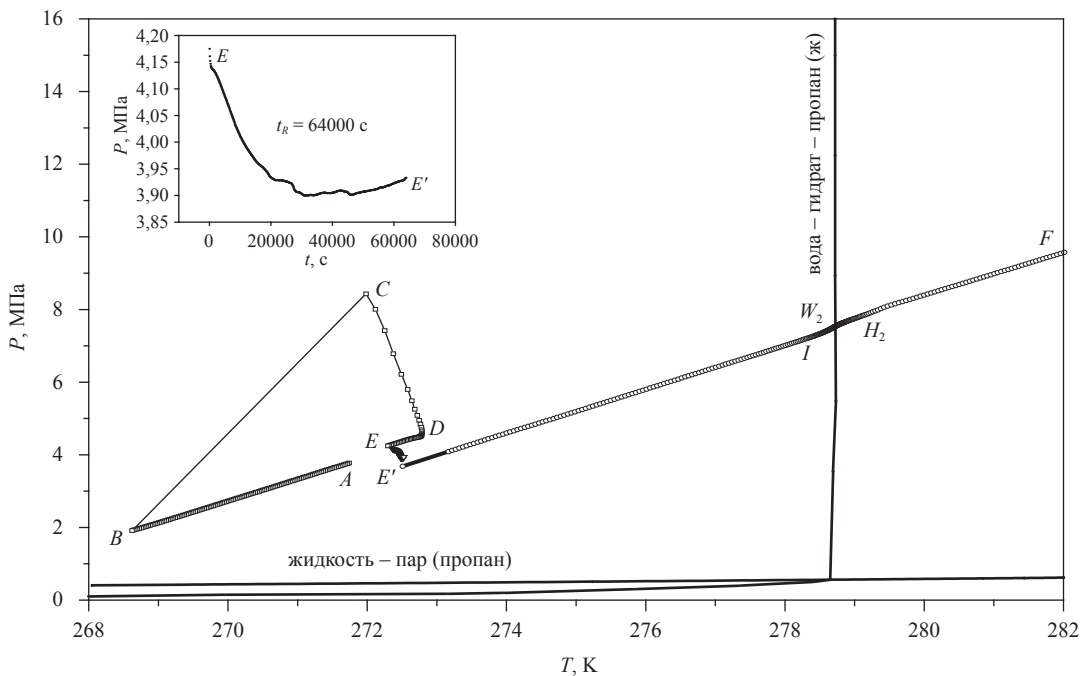
При образовании гидрата в системе «вода расплавленного гидрата» – жидкий пропан» образуется стабильная структура ( $sII$ ) гидрата пропана. Уменьшение давления вследствие перехода части пропана в фазу гидрата превалирует над ростом давления в результате сокращения объема, не занятого гидратом, вслед-

ствие того, что плотность гидрата меньше плотности воды.

При образовании гидрата в системе «свежая вода» – жидкий пропан» наблюдается обратное явление. Рост давления в результате сокращения объема, не занятого гидратом, вследствие того, что плотность образующегося метастабильного гидрата меньше плотности воды, превалирует над уменьшением давления из-за перехода части пропана (меньшей, чем в случае образования стабильной структуры  $sII$ ) в фазу гидрата. При образовании гидрата в системе «свежая» вода – жидкий пропан» образуется метастабильная структура гидрата пропана, переходящая в стабильную структуру  $sII$  после релаксации в течение суток ( $EE'$  на рис. 5).

Подробное экспериментальное доказательство формирования метастабильной структуры гидрата пропана в системе «свежая» вода – жидкий пропан», образующей промежуточную «льдоподобную» фазу, и термодинамические свойства этой структуры гидрата, будут представлены в последующих работах.

Ниже отражены термодинамические свойства только стабильной структуры гидрата пропана. На рис. 6 показано изменение энтальпии и мольной теплоемкости системы «водонасыщенная пористая среда – пропан» при нагреве в процессе плавления льда и разложения



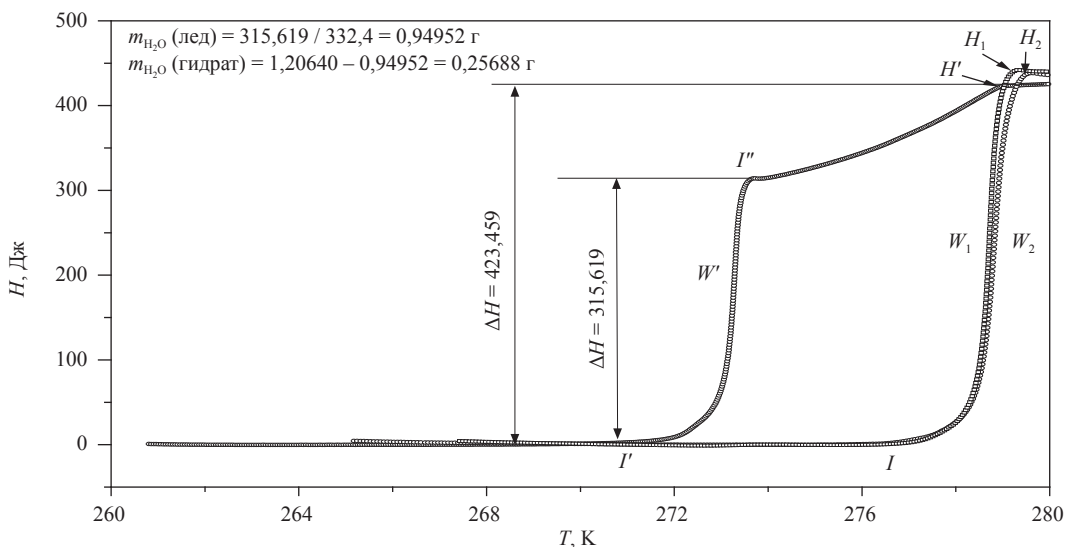
**Рис. 5. Образование гидрата пропана из «свежей воды» ( $BCD$ ) с последующей релаксацией в равновесную фазу ( $EE'$ )**



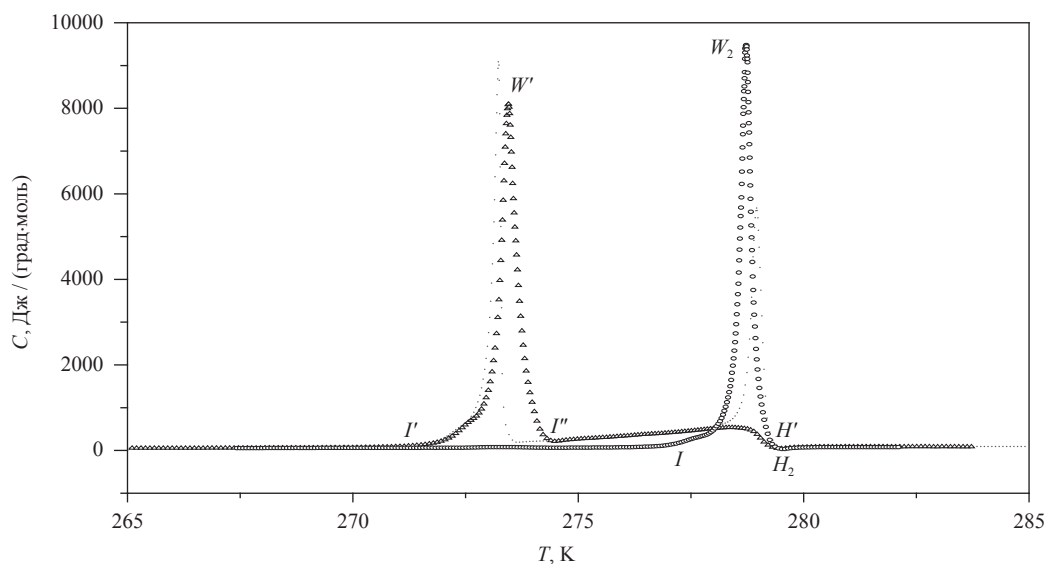
гидрата для ряда значений плотности пропана. Для  $\rho_{\text{пропан}} = 536,556 \text{ кг/м}^3$  (рис. 5) представлена зависимость давления от температуры в процессе разложения гидрата пропана ( $E'IW_2H_2F$ ), соответствующая изменению энтальпии и теплоемкости ( $IW_2H_2$ ) (рис. 6).

Изменение энтальпии и теплоемкости  $I'W'I'H'$  (рис. 6) соответствует плавлению твердой фазы, представляющей равновесное

существование гидрата, льда и газообразного пропана. Твердая фаза была получена из системы «вода – пропан». Количество пропана, закачанного в водонасыщенный песок, было недостаточно для полного перехода воды в гидратную фазу (плотность пропана –  $11,690 \text{ кг/м}^3$ , исходное количество воды в гранулированном песке –  $1,20640 \text{ г}$ , в фазу гидрата перешло  $0,25688 \text{ г}$  воды).



а



б

Рис. 6. Изменение энтальпии при нагреве в процессе плавления льда ( $I'W'I''$ ) и гидрата пропана ( $I''H', IW_1H_1, IW_2H_2$ ). Удельная теплота плавления гидрата пропана:  $\lambda_{IH'} = 366,89 \text{ кДж/кг}$  ( $\rho_{\text{пропан}} = 11,690 \text{ кг/м}^3$ );  $\lambda_{IH_1} = 319,830 \text{ кДж/кг}$  ( $\rho_{\text{пропан}} = 309,755 \text{ кг/м}^3$ );  $\lambda_{IH_2} = 316,715 \text{ кДж/кг}$  ( $\rho_{\text{пропан}} = 536,556 \text{ кг/м}^3$ ). В скобках указана плотность пропана в объеме пор, не занятом водой (после плавления гидрата) (а). Изменение мольной теплоемкости системы «вода (лед) – пропан» при нагреве в процессе плавления льда ( $I'W'I''$ ) и гидрата ( $I''H'$  и  $IW_2H_2$ ) (б)

Резкий рост энтальпии (максимум теплоемкости) на участке  $I'W'I''$  обусловлен плавлением льда. В точке  $I''$  плавление льда завершается, и дальнейший рост энтальпии и теплоемкости определяется теплом, поглощаемым в процессе разложения гидрата. На основе измерения значений энтальпии на участке  $I'W'I''$  (плавление льда) и полученных ранее данных удельной теплоты плавления льда была определена доля воды в гидрате и во льду (см. на рис. 6а).

Участок  $IW_1H_1$  представляет изменение энтальпии и теплоемкости в процессе плавления гидрата пропана вдоль кривой равновесия «гидрат – газообразный пропан». Участок  $IW_2H_2$  соответствует изменению энтальпии и теплоемкости в процессе плавления гидрата пропана вдоль кривой равновесия «гидрат – жидкий пропан».

На рис. 6а для наглядности показана только одна зависимость изменения энтальпии от температуры для термобарической области, соответствующей жидкому пропану ( $T_{W_2} = 278,63$  К,  $P_{W_2} = 7,5521$  МПа). Результаты исследования термобарического диапазона от верхней критической точки гидрата пропана до давления  $\sim 20$  МПа позволили сделать вывод, что в пределах точности измерений удельная теплота плавления гидрата пропана не изменяется вплоть до 20 МПа (зависимости изменения энтальпии от температуры либо совпадают, либо близки к представленной на рис. 6а).

Представленные результаты экспериментальных исследований термодинамических свойств газовых гидратов в пористых средах при термобарических условиях, соответству-

ющих жидкому состоянию углеводородных гидратообразующих компонентов, позволяют заключить, что при давлении выше давления верхней квадрупольной точки характер изменения кривых разложения гидратов пропана и этана существенно различается (в координатах «давление – температура»):

- кривая разложения гидрата пропана практически вертикальна;
- кривая разложения гидрата этана, имеющая наклон  $(dP / dT)_{eq} \sim 7,361$  МПа/град, более полого.

Сравнительный анализ изменения энтальпии при нагреве в процессе плавления гидратов этана и пропана в термобарическом диапазоне, соответствующем жидкому состоянию углеводородных гидратообразующих компонентов, свидетельствует о следующем:

- с ростом температуры и давления (плотность жидкого этана в объеме пор, не занятом гидратом, также растет) имеет место тенденция снижения удельной теплоты плавления гидрата этана;
- в связи с тем, что в термобарической области выше верхней квадрупольной точки кривая разложения гидрата пропана почти вертикальна, с ростом давления (не происходит рост температуры плавления гидрата пропана) удельная теплота плавления гидрата пропана не изменяется вплоть до 20 МПа (в пределах погрешности эксперимента).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ). Грант № РК 01201358148.*

## Список литературы

1. Булейко В.М. Закономерности фазовых превращений углеводородных смесей в нефтегазоносных пластах разрабатываемых месторождений (по экспериментальным данным): дис. д.т.н. / Булейко Валерий Михайлович. – М.: ИПНГ РАН, 2007. – 277 с.
2. 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. – М.: Российский научно-технический центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия, 2005. – 42 с.
3. Булейко В.М. Экспериментальное исследование термодинамических свойств гидратов углеводородов алканового ряда / В.М. Булейко, Г.А. Вовчук, Б.А. Григорьев // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. тр. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2012. – С. 282–298.
4. Sloan E. Dendy. Clathrate Hydrates of Natural Gases: Third Edition / E. Dendy Sloan, Carolyn A. Koh. – CRC Press. – 721 p.
5. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – М.: Наука, 1972. – 720 с.