

Химия и технология топлив и масел

4(644)'2024

DOI: 10.32935/0023-1169-2024-644-4

Научно-технический журнал
Издаётся с 1956 года
Выходит один раз в два месяца

Свидетельство о регистрации
ПИ № ФС77-82547

Выдано 18 января 2022 г.
Федеральной службой по надзору
в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций

Издатель —
Международный центр науки и технологий
«ТУМА ГРУПП»

Издаётся в США фирмой
«Springer Science + Business Media, Inc.»

Английская версия включена в ведущие
мировые реферативные базы данных

Главный редактор
Б. П. Туманян – д.т.н., проф.

Научный редактор выпуска
А. С. Стопорев – к.х.н.

Редакционная коллегия
И. А. Арутюнов – д.т.н., проф.
С. Н. Волгин – д.т.н., проф.
И. Б. Грудников – д.т.н., проф.
В. Л. Лашхи – д.т.н., проф.
А. Лукса – д.т.н., проф. (Польша)
А. М. Мазгаров – д.т.н., проф.
К. Б. Рудяк – д.т.н., проф.
Е. П. Серегин – д.т.н., проф.
Сунь Тэнфэй – проф. (Китай)

Включен в перечень изданий
Высшей аттестационной комиссии
Министерства образования
и науки РФ

Содержание

<i>А. А. Новиков, А. А. Кучиерская, Д. Г. Карпов, В. С. Сеглюк.</i> Фазовые равновесия жидкость — жидкость в системе вода — этанол — циклогексан	3
<i>М. Б. Ярахмедов, Д. В. Сергеева.</i> Влияние аллилового и пропаргилового спиртов на равновесные условия образования гидрата метана	7
<i>Л. Н. Корнева, А. А. Кибкало, А. О. Драчук, К. А. Плетнева, П. А. Жингель, Г. Пандей, Н. С. Молокитина.</i> Исследование гидратов углекислого газа в дисперсной системе «сухая вода»	10
<i>К. А. Плетнева, П. А. Жингель, К. А. Илюшников, А. О. Драчук, Г. Пандей, Н. С. Молокитина.</i> Влияние хлорида натрия на кинетику гидратообразования метана в объемных растворах соевого лецитина	16
<i>А. А. Кибкало, Л. Н. Корнева, К. А. Плетнева, П. А. Жингель, А. О. Драчук, Г. Пандей, Н. С. Молокитина.</i> Влияние поверхностно-активных веществ на кинетику гидратообразования в порошковых гидрогелевых системах	22
<i>М. Е. Семенов, А. Ю. Манаков, А. С. Стопорев, У. Ж. Мирзакимов, М. А. Варфоломеев.</i> Лабораторная установка по получению и прессованию газовых гидратов	28
<i>Ш. Э. Гайнуллин, П. Ю. Казакова, Р. С. Павельев, Ю. Ф. Чиркова, М. Е. Семенов, М. А. Варфоломеев.</i> Новые промотеры на основе аминокислот и лимонной кислоты для эффективного хранения метана в виде газовых гидратов	32
<i>А. С. Портнягин, И. К. Иванова, Л. П. Калачева, В. К. Иванов, В. В. Портнягина.</i> Особенности термодинамических условий образования и состав газа в гидратах природного газа, полученных в засоленной хлоридом кальция дисперсной среде	38
<i>Л. П. Калачева, И. К. Иванова, А. С. Портнягин, В. К. Иванов, А. Р. Бубнова, К. К. Аргунова.</i> Экспериментальное изучение влияния ионов HCO_3^- и Cl^- на гидратообразование природного газа в пористой среде	45
<i>М. Е. Семенов, У. Ж. Мирзакимов, М. Б. Ярахмедов, А. С. Стопорев.</i> Изучение влияния промотеров на процесс образования гидрата путного нефтяного газа в статических условиях	52

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

4(644)'2024

Head Editor

B. P. Tumanyan – Dr. Eng. Sci., prof.

Scientific Editor

A. S. Stoporev – Ph.D.

Editorial Board

I. A. Arutyunov – Dr. Eng. Sci., prof.

S. N. Volgin – Dr. Eng. Sci., prof.

I. B. Grudnikov – Dr. Eng. Sci., prof.

V. L. Lashkhi – Dr. Eng. Sci., prof.

A. Luksa – Dr. Eng. Sci., prof. (Poland)

A. M. Mazgarov – Dr. Eng. Sci., prof.

K. B. Rudyak – Dr. Eng. Sci., prof.

E. P. Seregin – Dr. Eng. Sci., prof.

Sun Tengfei – prof. (China)

Publisher— ICST «TUMA Group» LLC

Редактор

В. С. Дмитриева

Ответственный секретарь

О. В. Любименко

Графика и верстка

В. В. Земсков

Подготовка материалов

С. О. Бороздин,

А. Д. Остудин,

В. Ю. Попова

Адрес редакции:

105318, г. Москва,

Измайловское шоссе, д. 20-1Н

e-mail: httm@list.ru

Материалы авторов не возвращаются.

Редакция не несет ответственности

за достоверность информации

в материалах, в том числе

рекламных, предоставленных

авторами для публикации.

Формат 60 × 84 1/8.

Печать офсетная.

Усл. печ. л. 7.

Тираж 1000 экз.

Отпечатано в ООО ИПФ «СТРИНГ»

424006, Республика Марий Эл,

г. Йошкар-Ола, ул. Строителей, 95

Contents

A. A. Novikov, A. A. Kuchierskaya, D. G. Karpov, V. S. Seglyuk. Liquid-Liquid Phase Equilibria in the Water – Ethanol – Cyclohexane System	3
M. B. Yarakhmedov, D. V. Sergeeva. Influence of Allyl and Propargyl Alcohols on Equilibrium Conditions for Methane Hydrate Formation	7
L. N. Korneva, A. A. Kibkalo, A. O. Drachuk, K. A. Pletneva, P. A. Zhingel, G. Pandey, N. S. Molokitina, Study of Carbon Dioxide Hydrates in the “Dry Water” Dispersed System	10
K. A. Pletneva, P. A. Zhingel, K. A. Ilyushnikov, A. O. Drachuk, G. Pandey, N. S. Molokitina. Influence of Sodium Chloride on the Kinetics of Methane Hydrate Formation in Bulk Soy Lecithin Solutions	16
A. A. Kibkalo, L. N. Korneva, K. A. Pletneva, P. A. Zhingel, A. O. Drachuk, G. Pandey, N. S. Molokitina. Influence of Surfactants on Kinetics of Hydrate Formation in Powder Hydrogel Systems	22
M. E. Semenov, A. Yu. Manakov, A. S. Stoporev, U. Z. Mirzakimov, M. A. Varfolomeev. Laboratory Unit for Producing and Pelletizing Gas Hydrates	28
Sh. E. Gainullin, P. Yu. Kazakova, R. S. Pavelyev, Yu. F. Chirkova, M. E. Semenov, M. A. Varfolomeev. New Promoters Based on Amino Acids and Citric Acid for Efficient Storage of Methane as Gas Hydrates	32
A. S. Portnyagin, I. K. Ivanova, L. P. Kalacheva, V. K. Ivanov, V. V. Portnyagina. Features of Thermodynamic Conditions of Formation and Gas Composition in Natural Gas Hydrates Obtained in a Dispersed Medium Salted with Calcium Chloride	38
L. P. Kalacheva, I. K. Ivanova, A. S. Portnyagin, V. K. Ivanov, A. R. Bubnova, K. K. Argunova. Experimental Study of the Influence of HCO ₃ ⁻ and Cl ⁻ Ions on Natural Gas Hydrate Formation in a Porous Medium	45
M. E. Semenov, U. Z. Mirzakimov, M. B. Yarakhmedov, A. S. Stoporev. Effect of Promoters on the Formation of Associated Petroleum Gas Hydrate under Static Conditions	52

А. А. Новиков, А. А. Кучиерская, Д. Г. Карпов, В. С. Сеглюк

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина

novikov.a@gubkin.ru

Фазовые равновесия жидкость — жидкость

в системе вода — этанол — циклогексан

В работе определено положение границы расслоения, измерены межфазное натяжение и плотности равновесных фаз в тройной системе вода – этанол – циклогексан при температуре 277,15 и 293,15 К. Проведено моделирование фазовых равновесий для этих условий методом молекулярной динамики. Установлено, что молекулярная динамика хорошо воспроизводит начальное падение межфазного натяжения, однако плохо согласуется с экспериментальными данными по плотности и составам водной фазы. Наблюдаемая кристаллизация органической фазы при температуре 277,15 К может быть полезна для быстрого разделения фаз при экстракции липидов.

Ключевые слова: равновесие жидкость — жидкость, адсорбция, межфазное натяжение, растворимость.

A. A. Novikov, A. A. Kuchierskaya, D. G. Karpov, V. S. Seglyuk.

Gubkin University

Liquid-Liquid Phase Equilibria in the Water – Ethanol – Cyclohexane System

The studies determined the position of the separation boundary, measured the interfacial tension and densities of equilibrium phases in the ternary system water – ethanol – cyclohexane at temperatures of 277.15 K and 293.15 K. The phase equilibria for these conditions were simulated by the molecular dynamics method. It has been established that molecular dynamics reproduces well the initial decrease in interfacial tension, but does not agree well with experimental data on the density and composition of the aqueous phase. The observed crystallization of the organic phase at 277.15 K may be useful for rapid phase separation in lipid extraction.

Key words: liquid-liquid equilibrium, adsorption, interfacial tension, solubility.

М. Б. Ярахмедов^{1,2}, Д. В. Сергеева¹

¹Сколковский институт науки и технологий,

²РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,

d.sergeeva@skoltech.ru

Влияние аллилового и пропаргилового спиртов на равновесные условия образования гидрата метана

В работе изучена стабильность гидрата метана в 20%-ных водных растворах аллилового и пропаргилового спиртов, определено положение трехфазного равновесия раствор спирта – гидрат – газ в диапазоне давления от 3,68 до 9,53 МПа. Сравнение полученных данных показало, что в нижней части изученного диапазона давлений равновесные условия гидратообразования для обоих спиртов идентичны, тогда как в верхней части кривая для аллилового спирта отклоняется в область низких температур на 0,6°С. Установлено, что данные спирты являются термодинамическими ингибиторами гидратообразования. С прикладной точки зрения рассматриваемые системы могут использоваться в газовой промышленности для предотвращения гидратообразования и ликвидации сформированных гидратных осложнений.

Ключевые слова: гидрат метана, спирты, фазовые равновесия, термодинамический ингибитор гидратообразования

M. B. Yarakhmedov^{1,2}, D. V. Sergeeva¹.

¹Skolkovo Institute of Science and Technology,

²Gubkin University

Influence of Allyl and Propargyl Alcohols on Equilibrium Conditions for Methane Hydrate Formation

This study examined the stability of methane hydrate at a concentration of 20 mass% in aqueous solutions of allyl and propargyl alcohols. The research determined the position of the three-phase equilibrium "alcohol solution - hydrate - gas" in the pressure range of 3.68 to 9.53 MPa. A comparison of the data revealed that the equilibrium conditions for hydrate formation for both alcohols are the same at lower pressures. However, at higher pressures, the curve for allyl alcohol deviates towards lower temperatures by 0.6°C. The study found that these alcohols act as thermodynamic inhibitors of hydrate formation. From a practical standpoint, these systems can be used in the gas industry to prevent hydrate formation and address issues related to formed hydrates.

Key words: methane hydrate, alcohols, phase equilibria, thermodynamic hydrate inhibitor.

Л. Н. Корнева¹, А. А. Кибкало¹, А. О. Драчук¹, К. А. Плетнева¹,

П. А. Жингель¹, Г. Пандей^{1,2}, Н. С. Молокитина¹

¹Институт криосферы Земли Тюменский научный центр Сибирского отделения РАН,

²Университет нефтяных и энергетических исследований, Дехрадун, Индия

gaurav.pandey@ddn.upes.ac.in, molokitina.nadya@yandex.ru

Исследование гидратов углекислого газа в дисперсной системе «сухая вода»

В работе исследованы кинетика и равновесные условия образования гидрата углекислого газа в дисперсной системе «сухая вода» с использованием разных типов гидрофобных наночастиц диоксида кремния в изохорных условиях при температуре 273,15 К и начальном давлении около 3 МПа. Исследовано влияние «сухой воды» на кинетику разложения гидратов углекислого газа при давлении ниже равновесного и температуре 268,15 К.

Ключевые слова: газовые гидраты, газогидратные технологии, углекислый газ, утилизация углекислого газа, «сухая вода».

L.N. Korneva¹, A.A. Kibkalo¹, A.O. Drachuk¹, K.A. Pletneva¹, P.A. Zhingel¹, G. Pandey^{1,2}, N.S. Molokitina¹

¹ Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre, Siberian Branch of the Russian Academy of Science,

² University of Petroleum & Energy Studies (UPES), Dehradun, India

Study of Carbon Dioxide Hydrates in the “Dry Water” Dispersed System

In this paper, the kinetics and equilibrium conditions of the formation of carbon dioxide hydrate in a dispersed "dry water" system using different types of hydrophobic silicon dioxide nanoparticles under isochoric conditions at a temperature of 273.15 K and an initial pressure of about 3 MPa are studied. The effect of "dry water" on the kinetics of decomposition of carbon dioxide hydrates at a pressure below equilibrium and a temperature of 268.15 K has been studied.

Key words: *gas hydrates, gas hydrate technologies, carbon dioxide, carbon dioxide utilization, dry water.*

К. А. Плетнева¹, П. А. Жингель¹, К. А. Илюшников¹, А. О. Драчук¹, Г. Пандей^{1,2}, Н. С. Молокитина¹

¹Институт криосферы Земли Тюменский научный центр Сибирского отделения РАН,

²Университет нефтяных и энергетических исследований, Дехрадун, Индия

pletnevaklavdia@yandex.ru

Влияние хлорида натрия на кинетику гидратообразования метана

в объемных растворах соевого лецитина

В работе представлены результаты исследований термобарических условий и кинетики образования гидрата метана в объемных растворах с концентрацией соевого лецитина 0,5% мас., полученных в дистиллированной и минерализованной воде (содержание NaCl 1 и 3% мас.) при температуре 273,2 К и движущей силе 4 МПа без перемешивания. Определено, что добавка соевого лецитина не приводит к смещению кривой фазового равновесия вода–гидрат–метан. Установлено, что присутствие NaCl приводит к уменьшению поглощения метана в гидрат в два раза в сравнении с раствором соевого лецитина без NaCl, что может быть следствием выпадения соевого лецитина в осадок в солевых растворах.

Ключевые слова: природный газ, транспорт и хранение природного газа, газогидратные технологии, образование газового гидрата, соевый лецитин, растворы NaCl.

К.А. Pletneva¹, P.A. Zhingel¹, К.А. Ilyushnikov¹, А. О. Drachuk¹, G. Pandey^{1,2}, N. S. Molokitina¹

¹ Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre, Siberian Branch of the Russian Academy of Science,

² University of Petroleum & Energy Studies (UPES), Dehradun, India

Influence of Sodium Chloride on the Kinetics of Methane Hydrate Formation

in Bulk Soy Lecithin Solutions

This article presents the results of experimental studies of thermobaric conditions and the kinetics of methane hydrate formation in bulk soy lecithin solutions (concentration 0.5 mass%), obtained in distilled and mineralized water at a temperature of 273.2 K and driving force 4 MPa without stirring. It was observed that the addition of soy lecithin does not lead to a shift in the water-methane hydrate-methane equilibrium curve. It was established that the presence of NaCl leads to a 2-fold decrease in the absorption of methane into the hydrate in comparison with a soy lecithin solution without NaCl, which may be a consequence of the precipitation of soy lecithin in mineralized solutions.

Key words: *natural gas, gas transport, gas hydrate technology, methane hydrate formation, soy lecithin, NaCl solution.*

А. А. Кибкало¹, Л. Н. Корнева¹, К. А. Плетнева¹, П. А. Жингель¹,

А. О. Драчук¹, Г. Пандей^{1,2}, Н. С. Молокитина¹

¹Институт криосферы Земли, Тюменский научный центр Сибирского отделения РАН,

²Университет нефтяных и энергетических исследований, Дехрадун, Индия

alexkibkal@gmail.com

Влияние поверхностно-активных веществ на кинетику гидратообразования

в порошковых гидрогелевых системах

В работе исследована кинетика гидратообразования в порошковых гидрогелевых системах, насыщенных водными растворами поверхностно-активных веществ и стабилизированных гидрофобными наночастицами. Также было проведено исследование систем на стабильность в многократных циклах образования и диссоциации гидрата, то есть на их способность сохранять изначальную скорость и степень конверсии воды в гидрат во втором и последующих циклах.

Ключевые слова: транспортировка и хранение газа, газовые гидраты, гидратообразование метана, кинетика гидратообразования, многократное гидратообразование, поверхностно-активные вещества, гидрогель.

A. A. Kibkalo, L. N. Korneva, K. A. Pletneva, P. A. Zhingel, A. O. Drachuk, G. Pandey, N. S. Molokitina.

¹ Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre, Siberian Branch of the Russian Academy of Science,

² University of Petroleum & Energy Studies (UPES), Dehradun, India

Influence of Surfactants on Kinetics of Hydrate Formation

in Powder Hydrogel Systems

In this work, the kinetics of hydrate formation in powder hydrogel systems saturated with aqueous solutions of surfactants and stabilized with hydrophobic nanoparticles was studied. The systems were also studied for stability in multiple cycles of hydrate formation and dissociation, that is, for their ability to maintain the initial rate and degree of conversion of water to hydrate in the second and subsequent cycles.

Key words: gas transportation and storage, gas hydrates, methane hydrate formation, hydrate formation kinetics, multiple hydrate formation, surfactants, hydrogel.

M. E. Семенов¹, А. Ю. Манаков^{1,2}, А. С. Стопоров^{1,2,3}, У. Ж. Мирзакимов¹, М. А. Варфоломеев¹

¹Казанский федеральный университет,

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск,

³РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,

xotoy_82@mail.ru

Лабораторная установка по получению и прессованию газовых гидратов

В данной работе представлена лабораторная установка по получению газового гидрата в статических условиях и прессованию гидратных пеллет непосредственно в самом реакторе. Данная установка предназначена для разработки эффективных методик получения, формования и последующего хранения полученных газовых гидратов. В работе описаны конструкционные особенности установки, последовательность операций по получению гидрата метана и гранул из него, а также приведены примеры экспериментальных данных по ускоренному получению и прессованию гидрата метана из раствора кинетического промотора.

Ключевые слова: газовый гидрат, лабораторная установка, гидратные пеллеты, промотор.

M.E. Semenov¹, A.Yu. Manakov^{1,2}, A.S. Stoporev^{1,2,3}, U.J. Mirzakimov¹, M.A. Varfolomeev¹

¹Department of Petroleum Engineering, Kazan Federal University,

²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,

³Gubkin University,

Laboratory Unit for Producing and Pelletizing Gas Hydrates

This paper introduces a laboratory setup designed to produce gas hydrate under static conditions and to compress hydrate pellets directly within the reactor. The installation is intended to facilitate the development of effective methods for obtaining and storing gas hydrates. The paper discusses the design specifics of the installation, outlines the sequence of operations for producing methane hydrate and granules from it, and provides examples of experimental data related to the accelerated production and compression of methane hydrate from a kinetic promoter solution.

Key words: gas hydrate, laboratory installation, pellets, promoter.

*Ш. Э. Гайнуллин^{1,2}, П. Ю. Казакова¹, Р. С. Павельев^{1,2},
Ю. Ф. Чиркова¹, М. Е. Семенов^{1,3}, М. А. Варфоломеев¹*

¹Казанский федеральный университет,

²Казанский национальный исследовательский технологический университет,

³Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН, г. Якутск,
gravelyev@gmail.com

Новые промоторы на основе аминокислот и лимонной кислоты для эффективного хранения метана в виде газовых гидратов

В работе разработаны новые производные некоторых аминокислот на основе лимонной кислоты, которые улучшают кинетику образования гидрата метана при низких концентрациях. Эти соединения могут стать потенциальными эффективными промоторами гидратообразования, не образующими пены при извлечении газа из гидратов. Показано, что модификация аминокислот лимонной кислотой повышает их эффективность в качестве кинетических промоторов образования гидрата метана по сравнению с чистыми аминокислотами. Это проявляется в снижении времени индукции, времени достижения максимальной конверсии воды в гидрат и увеличении поглощения метана. Модификация норлейцина с образованием амида норлейцина и лимонной кислоты способствует увеличению конверсии воды в гидрат. Для растворов с концентрацией 0,05% мас. конверсия увеличилась на 5% до 89%, что соответствует поглощению 0,148 моль метана на 1 моль воды. Также при модификации норлейцина снижается время индукции в 1,6 раз, а время достижения максимальной конверсии в 2,8 раз по сравнению с немодифицированным норлейцином.

Ключевые слова: газовые гидраты, гидрат метана, хранение природного газа, промотирование гидратообразования, аминокислоты, лимонная кислота, кинетические промоторы, промоторы образования гидратов метана.

Sh.E. Gainullin^{1,2}, P.Yu. Kazakova¹, R.S. Pavelyev^{1,2}, Yu.F. Chirkova¹, M.E. Semenov^{1,3}, M.A. Varfolomeev¹

¹ Kazan Federal University,

² Kazan National Research Technological University,

³ Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk

New Promoters Based on Amino Acids and Citric Acid for Efficient Storage of Methane as Gas Hydrates

In this study, new derivatives of some amino acids based on citric acid were developed that improve the kinetics of methane hydrate formation at low concentrations. These compounds could be potential effective hydrate formation promoters that do not form foam during gas extraction from hydrates. Modification of amino acids with citric acid has been shown to increase their effectiveness as kinetic promoters of methane hydrate formation compared to pure amino acids. This is manifested by decreased induction time, time to reach maximum water to hydrate conversion, and increased methane uptake. For example, modification of norleucine to form the amide of norleucine and citric acid (promotes an increase in the conversion of water to hydrate. Thus for solutions with 0.05 mass% concentration, the conversion increased by 5% to reach a level of 89%, which corresponds to an uptake of 0.148 mol of methane per 1 mol of water. Also, for CTR+Nle, the induction time decreased 1.6-fold to 27 min and the time to reach the maximum conversion 2.8-fold to 120 min compared to unmodified norleucine.

Key words: *gas hydrates, methane hydrates, natural gas storage, promotion of hydrate formation, amino acids, citric acid, kinetic promoters, methane hydrate promoters.*

A. С. Портнягин¹, И. К. Иванова¹, Л. П. Калачева¹, В. К. Иванов¹, В. В. Портнягина²

¹ Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН –
обособленное подразделение ФИЦ ЯНЦ СО РАН, г. Якутск,

²Северо-Восточный Федеральный университет им. М. К. Аммосова, г. Якутск,
al220282@mail.ru

Особенности термодинамических условий образования и состав газа в гидратах природного газа, полученных в засоленной хлоридом кальция дисперсной среде

В работе приведены результаты изучения термодинамических условий образования гидратов природного газа в дисперсной среде, насыщенной водой, растворами полимеров и их смесями с раствором CaCl₂, а также состава газа в получаемых в гидратах. Установлено, что природный газ во всех исследованных системах образует смесь гидратов метана (гидрат кубической структуры I; первая ступень) и природного газа (гидрат кубической структуры II; вторая ступень). Равновесные условия образования гидратов второй ступени смещены по термической шкале в область высоких температур на 0,5–1°С относительно расчетной равновесной кривой для исходного природного газа, вероятно это вызвано концентрированием в составе гидрата гомологов метана C₂–C₄. Наличие соли CaCl₂ приводит к смещению равновесных условий образования гидратов второй ступени по сравнению с расчетными кривыми в область высоких температур и низких давлений, с увеличением доли компонентов C₂–C₄ в гидратах. Особенности влияния соли CaCl₂ на термодинамические условия образования гидратов природного газа в дисперсной среде в смеси с растворами полимеров не выявлено, так как полученные данные равновесных условий образования гидратов природного газа совпадают с данными, полученными при образовании гидратов в растворах CaCl₂ и воды.

Ключевые слова: газы гидраты, природный газ, дисперсная среда, растворы полимеров, хлорид кальция.

A. S. Portnyagin¹, I. K. Ivanova¹, L. P. Kalacheva¹, V. K. Ivanov¹, V. V. Portnyagina²

¹Federal Research Center "Yakut Scientific Center of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", a
Separate Division Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk, Russia

²M. K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

Features of Thermodynamic Conditions of Formation and Gas Composition in Natural Gas Hydrates Obtained in a Dispersed Medium Salted with Calcium Chloride

Results are given for a study of the thermodynamic conditions of the natural gas hydrates formation in a dispersed medium saturated with water, polymer solutions and their mixtures with a CaCl_2 solution, as well as the composition of the gas in the obtained hydrates. It has been established that natural gas in all studied systems forms a mixture of methane hydrates (first-stage hydrate) and natural gas (second-stage hydrate). The equilibrium conditions of the second-stage hydrates formation are shifted along the thermal scale to the region of high temperatures by $0.5\text{--}1^\circ\text{C}$ relative to the calculated equilibrium curve for the initial natural gas, this is probably caused by the concentration of $\text{C}_2\text{--C}_4$ methane homologues in the hydrate. The presence of salt CaCl_2 leads to a shift in the equilibrium conditions of the second-stage hydrates formation compared to the calculated curves to the region of high temperatures and low pressures, with an increase of the content of $\text{C}_2\text{--C}_4$ components in the hydrates. No specific influence of the CaCl_2 salt on the thermodynamic conditions of the natural gas hydrates formation in a dispersed medium with a mixture with polymer solutions was revealed, since the obtained data on the equilibrium conditions of the natural gas hydrates formation coincide with the data obtained for the formation of hydrates in solutions of CaCl_2 and water.

Key words: gas hydrates, natural gas, gas composition in the hydrate, dispersed medium, polymer solutions, calcium chloride.

Л. П. Калачева, И. К. Иванова, А. С. Портнягин, В. К. Иванов, А. Р. Бубнова, К. К. Аргунова

Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН –
обособленное подразделение ФИЦ ЯНЦ СО РАН, г. Якутск,
lpko@mail.ru

Экспериментальное изучение влияния ионов HCO_3^- и Cl^- на гидратообразование природного газа в пористой среде

В работе изучены процессы образования и разложения гидратов в системах природный газ – песок – 5% мас. раствор NaHCO_3 и природный газ – песок – 5% мас. раствор NaCl методом дифференциального термического анализа при начальных давлениях газа от 3 до 9 МПа. Определены равновесные условия, энтальпии диссоциации и кинетические параметры процесса образования гидратов.

Процесс гидратообразования в системе, содержащей раствор гидрокарбоната натрия, характеризуется более высокими температурами и низкими давлениями, а также более высокими кинетическими характеристиками по сравнению с системой с хлоридом натрия при одинаковой концентрации растворов. Показано, что одним из факторов, влияющих на образование гидратов в исследованных системах, является состав растворов. Установлено более сильное структурообразующее действие иона HCO_3^- по сравнению с ионом Cl^- , что и вызывает разницу в термодинамических условиях и кинетических параметрах гидратообразования природного газа в пористой среде.

Ключевые слова: гидраты природного газа, кварцевый песок, гидрокарбонат и хлорид натрия, кинетические параметры образования гидратов, структура воды, структурообразователь, структуроразрушитель.

L. P. Kalacheva, I. K. Ivanova, A. S. Portnyagin, V. K. Ivanov, A. R. Bubnova, K. K. Argunova

Federal Research Center Yakut Scientific Center SB RAS - a separate division of the Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk, Russia

Experimental Study of the Influence of HCO_3^- and Cl^- Ions on Natural Gas Hydrate Formation in a Porous Medium

The processes of hydrate formation and decomposition in natural gas – sand – 5% wt. NaHCO_3 solution and natural gas – sand – 5% wt. NaCl solution systems were studied by differential thermal analysis at initial gas pressures ranging from 3 to 9 MPa. Equilibrium conditions, the enthalpy of dissociation and the kinetic parameters of the hydrate formation were determined. It was found that the process of hydrate formation in a system containing sodium bicarbonate solution is characterized by lower pressures, higher temperatures and kinetic characteristics compared to systems with sodium chloride solutions at the same solution concentrations. This suggests that the composition of the solution has a significant effect on hydrate formation within the studied systems. A stronger structure-making effect of the HCO_3^- ion has been established compared to the Cl^- ion, which causes a difference in thermodynamic conditions and kinetic parameters of the natural gas hydrate formation in a porous medium.

Key words: *natural gas hydrate, quartz sand, bicarbonate and sodium chloride, kinetic parameters of hydrate formation, water structure, structure maker, structure breaker.*

M. E. Семенов^{1,2}, У. Ж. Мирзакимов¹, М. Б. Ярахмедов³, А. С. Стопорев^{1,3}

¹Казанский федеральный университет,

²Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН, Якутск,

³РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,

hotoy_82@mail.ru

Изучение влияния промоторов на процесс образования гидрата попутного нефтяного газа в статических условиях

В этой работе экспериментально исследован процесс образования гидрата попутного нефтяного газа (ПНГ) из замороженных растворов в присутствии промоторов (додецилсульфат натрия и три-сульфированное касторовое масло) в статических условиях. Изучение проводилось с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Анализ фазовых изменений (кристаллизация льда и/или гидрата, совместное плавление льда и образование гидрата) и визуализация процесса формирования гидрата способствовали определению факторов, влияющих на интенсивность роста гидрата ПНГ в изучаемых условиях. Показано, что в случае гидрата ПНГ наличие и тип промотора оказывают решающее влияние на скорость роста гидратов, тогда как протокол их получения больше влияет на воспроизводимость процесса.

Ключевые слова: газоды гидраты, плавление льда, попутный нефтяной газ, промоторы, дифференциальная сканирующая калориметрия.

M.E. Semenov^{1,2}, U.Z. Mirzakimov¹, M.B. Yarakhmedov³, A.S. Stoporev^{1,3}

¹Kazan Federal University,

²Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk,

³Gubkin University

Effect of Promoters on the Formation of Associated Petroleum Gas Hydrate under Static Conditions

This study investigated the formation of associated petroleum gas (APG) hydrate from frozen solutions of promoters (sodium dodecyl sulfate and trisulfonated castor oil) under static conditions. The experiment utilized differential scanning calorimetry to analyze phase changes, such as ice crystallization, hydrate formation, and joint ice melting and hydrate formation. The visualization of the hydrate formation process helped identify factors that influence APG hydrates' growth under the given conditions. The study concluded that the type and presence of promoters significantly affect the growth rate of hydrates, while the preparation protocol has a greater impact on the reproducibility of the process.

Key words: *gas hydrates, ice melting, associated petroleum gas, promoters, differential scanning calorimetry.*