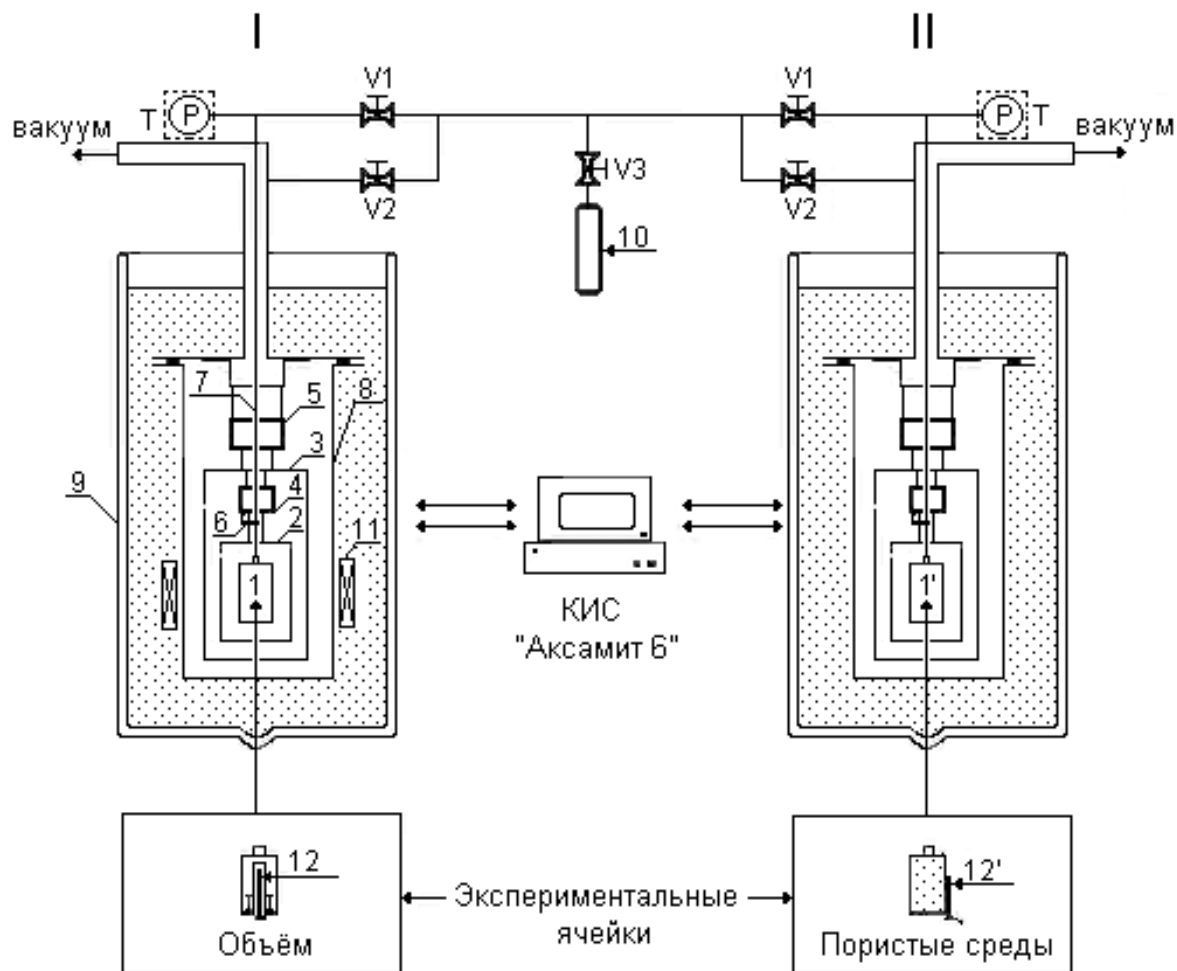


Исследование методами прецизионной адиабатической калориметрии влияния капиллярных эффектов на термодинамические свойства и кинетику процессов образования и разложения гидратов углеводородов алканового ряда

Булейко В.М.
Григорьев Б.А.

Принципиальная схема конструкции адиабатического калориметрического комплекса



Основа метода адиабатической калориметрии – контроль и точное измерение суммарных потоков тепла выделяющегося или поглощающегося исследуемым образцом.

Компоненты адиабатического калориметра:

- 1,1' - экспериментальные ячейки
- 2,3 – тепловые экраны
- 4,5 - кольца
- 6 - хладопровод
- 7 - капилляр
- 8 - вакуумный кожух
- 9 - сосуд Дьюара
- 10 - пробоотборник
- 11 - соленоид
- 12,12' – платиновые термометры
- V1, V2, V3 - вентили

Метод позволяет изучать: термодинамику и кинетику, состояние метастабильности, капиллярные явления и т.д.

Явления и эффекты, влияющие на фазовое поведение и гидратообразование жидких и газообразных углеводородов в объёме, в водонасыщенных и сухих пористых средах.

- I. Сорбция и десорбция углеводородов пористой средой.
- II. Эффект термической предыстории воды на направление фазовых переходов из состояния двойной метастабильности.
- III. Капиллярные явления, обусловленные, кривизной межфазной границы (капиллярная конденсация, капиллярное испарение).

Перечисленные явления имеют место в водонасыщенных и сухих пористых средах для индивидуальных n-алканов и для их смесей.

Пористые среды и флюиды

Пористые среды: кварцевые порошки.

Таблица 1. Типы кварцевых порошков

Кварцевый порошок №	Средний размер зёрен, 10^6 м	Удельная поверхность, 10^{-6} м ² /м ³	Поровый объём, 10^6 м ³	Пористость, %
1	31.5	0.104	4.896	45.9
2	2.3	1.160	4.949	46.4

Флюиды: метан, этан, пропан, i-бутан, n- бутан, гептан, гексадекан и их смеси

Таблица 2. Составы некоторых углеводородных смесей

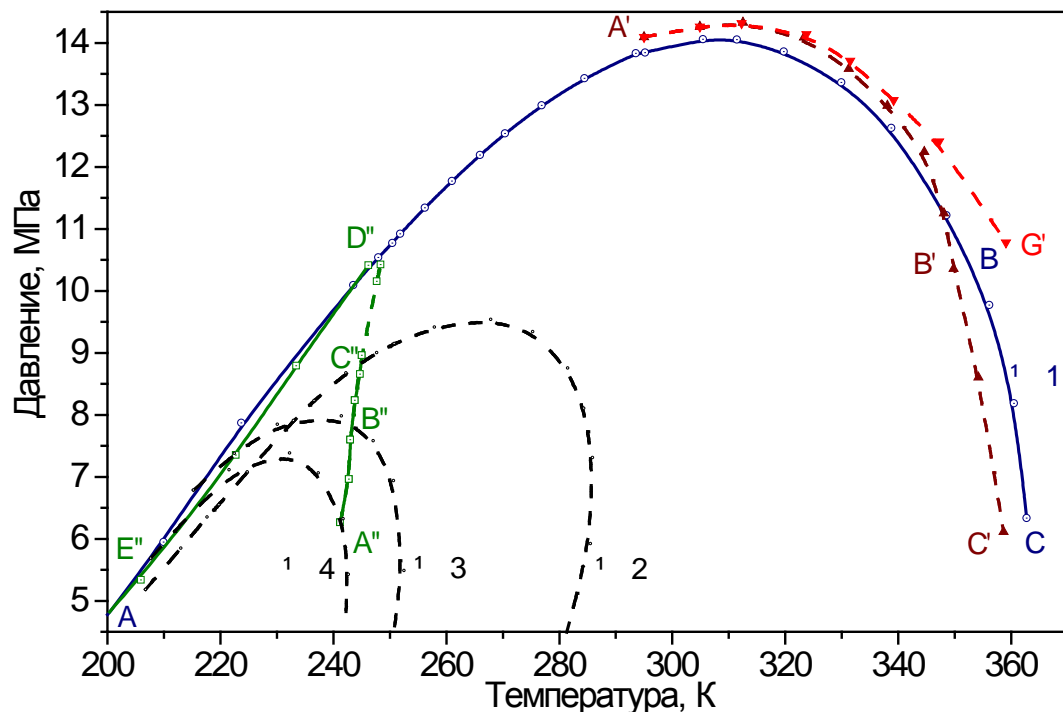
Компоненты	Смеси, № (моль. %)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CH ₄	79,79	75,79	77,41	78,21	79,83	91,23	93,61	-	-
C ₃ H ₈	17,16	19,20	19,56	19,76	20,17	8,77	6,39	-	-
nC ₄ H ₁₀	-	-	-	-	-	-	-	14.01	85.99
iC ₄ H ₁₀	-	-	-	-	-	-	-	20.22	79.78
C ₇ H ₁₆	3,05	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₆ H ₃₄	-	4,81	3,03	2,03	-	-	-	-	-

1. Явления сорбции и десорбции, влияющие на фазовое поведение углеводородов в пористых средах

Результатом сорбционно – десорбционных процессов в пористых средах являются:

- Количественная трансформация фазовых диаграмм газообразных углеводородов в смачиваемых ими пористых средах с небольшой удельной поверхностью (крупнозернистые кварцевые порошки);
- Качественная трансформация фазовых диаграмм газообразных углеводородов в смачиваемых ими пористых средах с большой удельной поверхностью (мелкозернистые кварцевые порошки).

Фазовые диаграммы тройной углеводородной смеси в объёме и в кварцевых порошках



Компо- нент	Смесь № (моль. %)			
	1	2	3	4
CH ₄	79,79	79,83	91,23	93,61
C ₃ H ₈	17,16	20,17	8,77	6,39
C ₇ H ₁₆	3,05	-	-	-

ABC - объём;
 A'B'C' - 31.5 мкм, ввод УВ;
 A'G' - 31.5 мкм, отбор УВ;
 A''B''C''D''E'' - 2.3 мкм, ввод УВ.

В результате сорбции в крупнозернистом кварцевом порошке со средним размером зёрен 31.5 мкм - линия A'B'C' происходит количественная трансформация фазовой диаграммы, обусловленная преимущественной сорбцией гептана.

В мелкозернистом кварцевом порошке со средним размером зёрен 3.2 мкм происходит качественная трансформация фазовой диаграммы, обусловленная практически полной сорбцией высокомолекулярного гептана, и, в некоторой степени, пропана - линия A''B''C''.

2. Явления, обусловленные эффектом термической предысторией воды

Термическая предыстория воды влияет:

- на направление фазовых переходов индивидуальных компонентов и их смесей из состояния двойной метастабильности системы вода – углеводороды (гидратообразование, кристаллизация льда) в водонасыщенных лиофильных кварцевых порошках;

- на процессы образования – разложения гидратов смесей n-алканов и количество гидратных структур sI и sII .

Метастабильное состояние возникает всякий раз, когда изменение состояния вещества после пересечения кривой равновесия фаз сохраняет свойства исходной фазы. Например, если вода, при охлаждении в область отрицательной температуры не замерзает, мы имеем пример её метастабильного состояния.

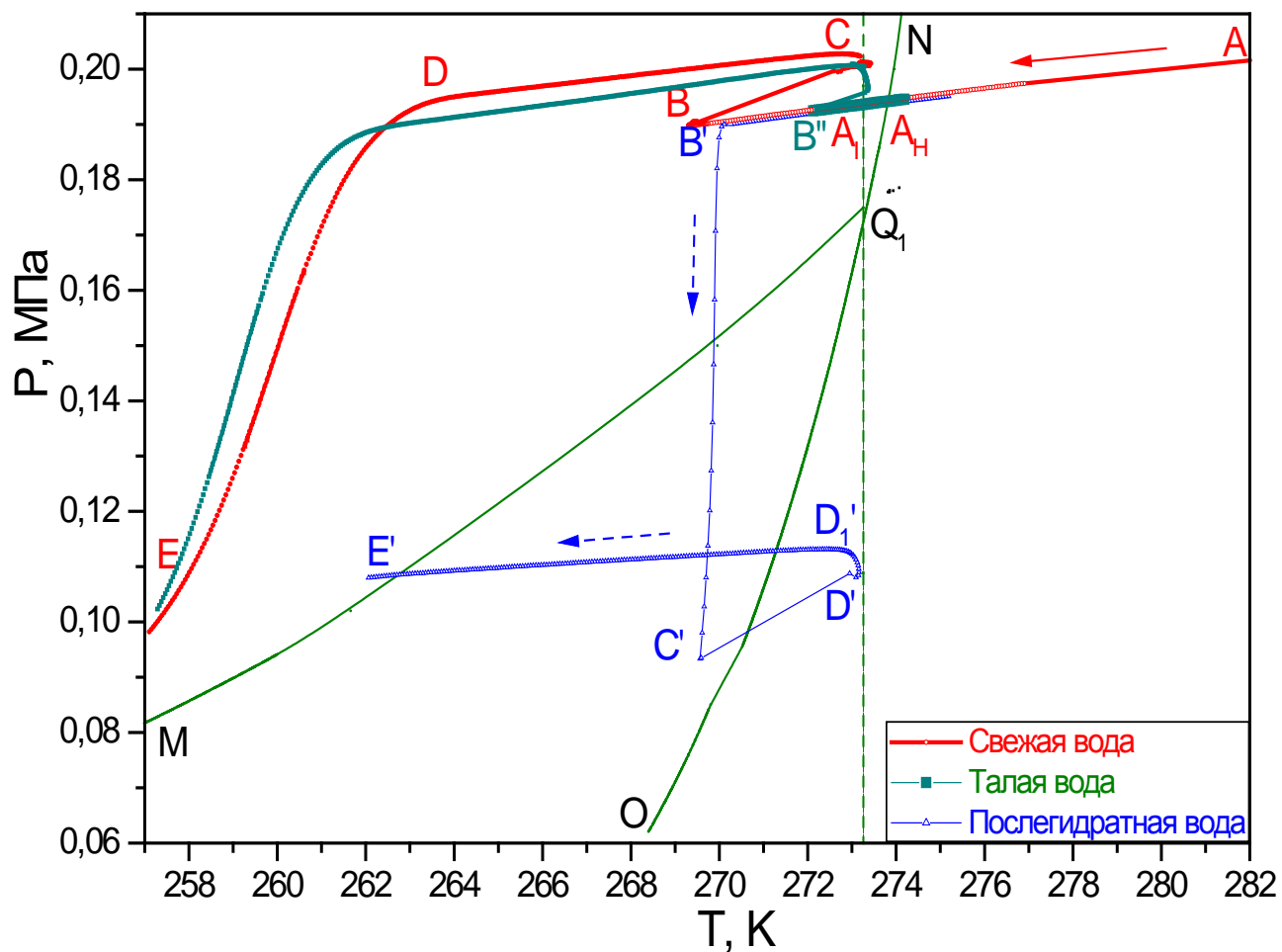
Состояние двойной метастабильности возникает, если при изменении состояния вещества пересекаются две кривые равновесия фаз и, при этом, вещество сохраняет свойства исходной фазы. Например, если вода, находящаяся под давлением гидратообразующего компонента, при охлаждении в область отрицательной температуры не замерзает и не образует гидрат, мы имеем пример состояния её двойной метастабильности.

Состояния воды в зависимости от её термической предыстории

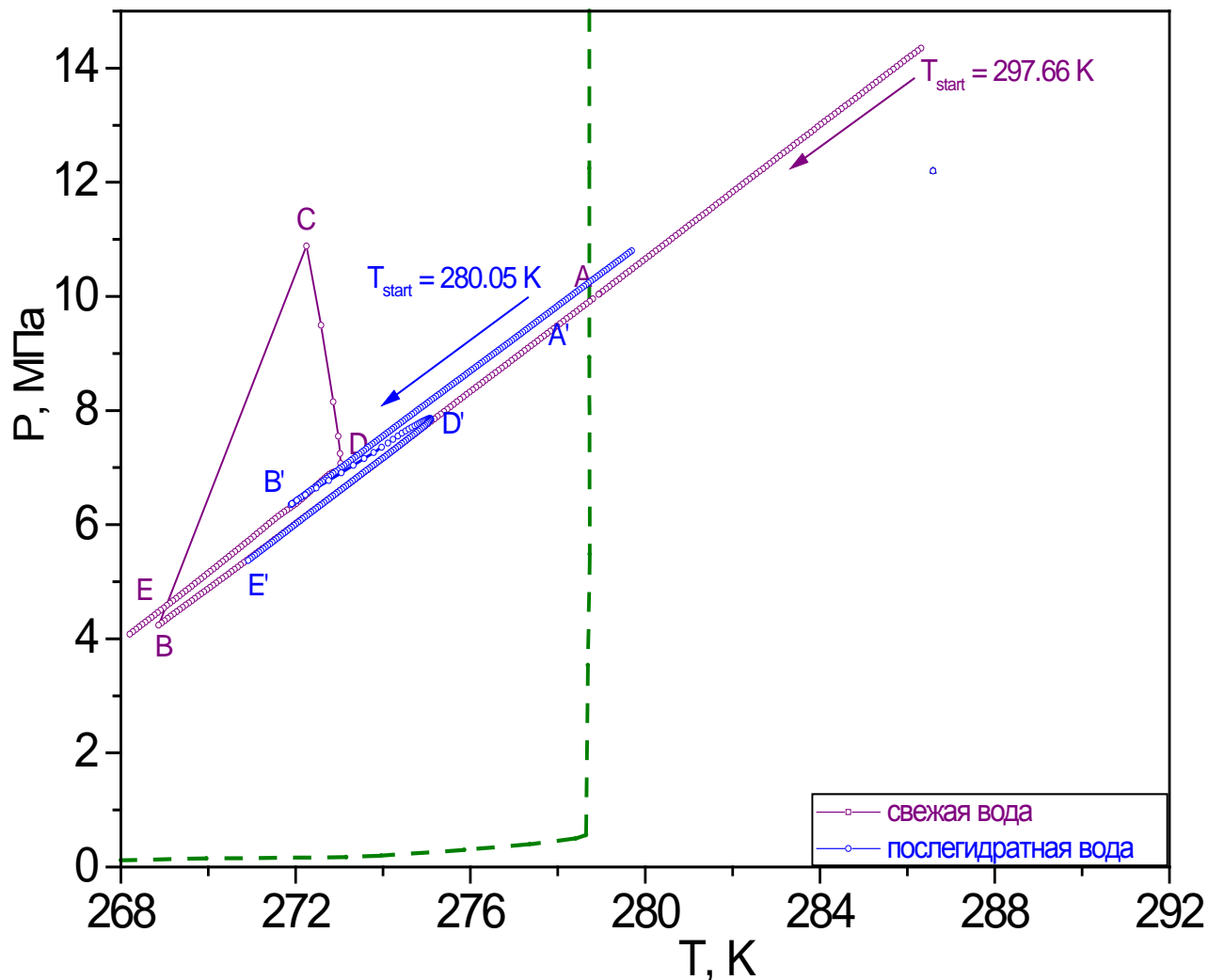
Основываясь на наших экспериментальных данных условно можно выделить следующие «состояния» воды, в зависимости от её термической предыстории:

- «*Свежая вода*» – вода, впервые закаченная в пористую среду.
- «*Талая вода*» – вода, полученная в результате плавления льда.
- «*Послегидратная вода*» – вода, полученная в результате плавления гидрата, с последующим отбором газа.

Влияние термической предыстории воды на характер поведения системы вода – газообразный пропан

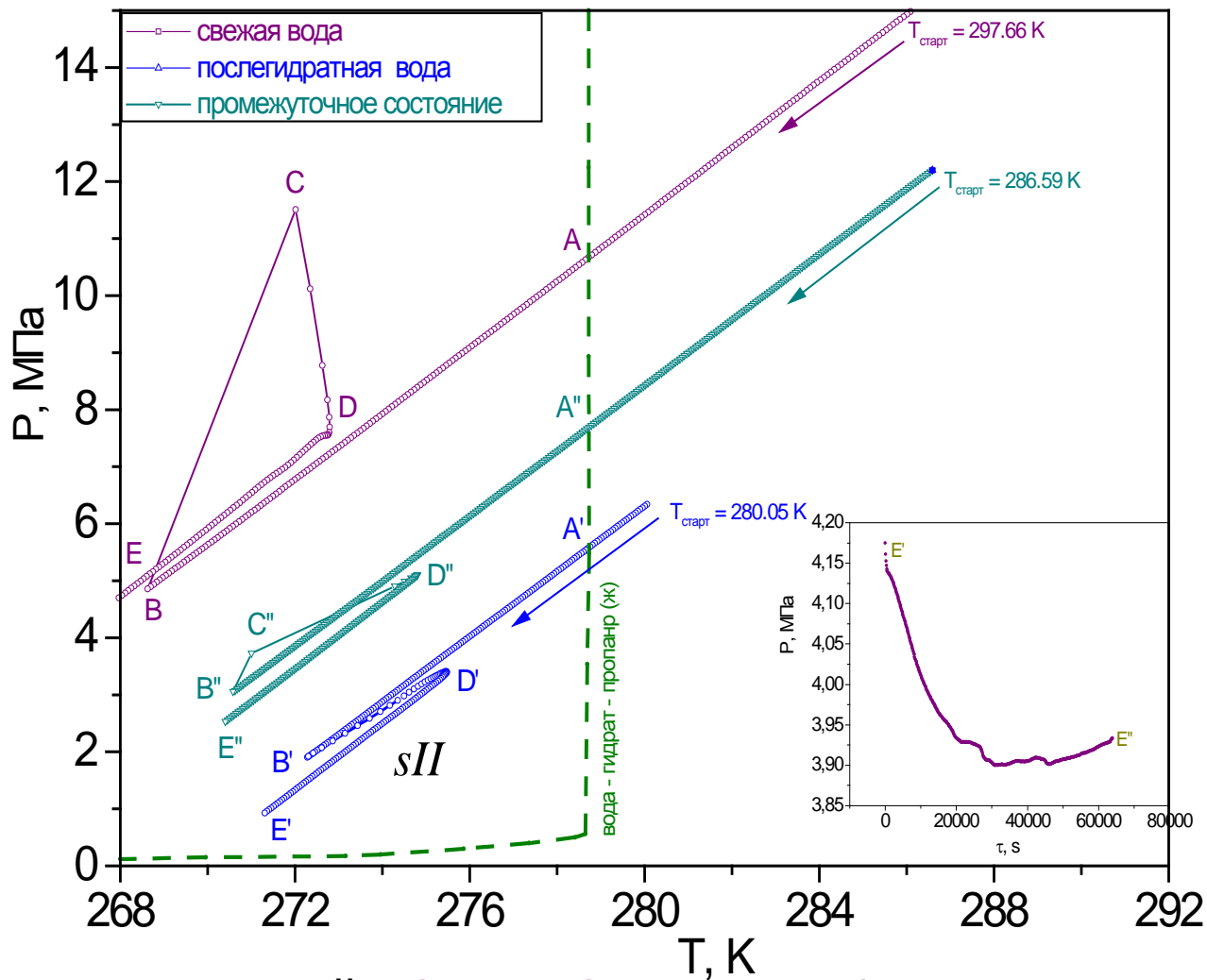


Влияние термической предыстории воды на характер поведения системы вода – жидкий пропан



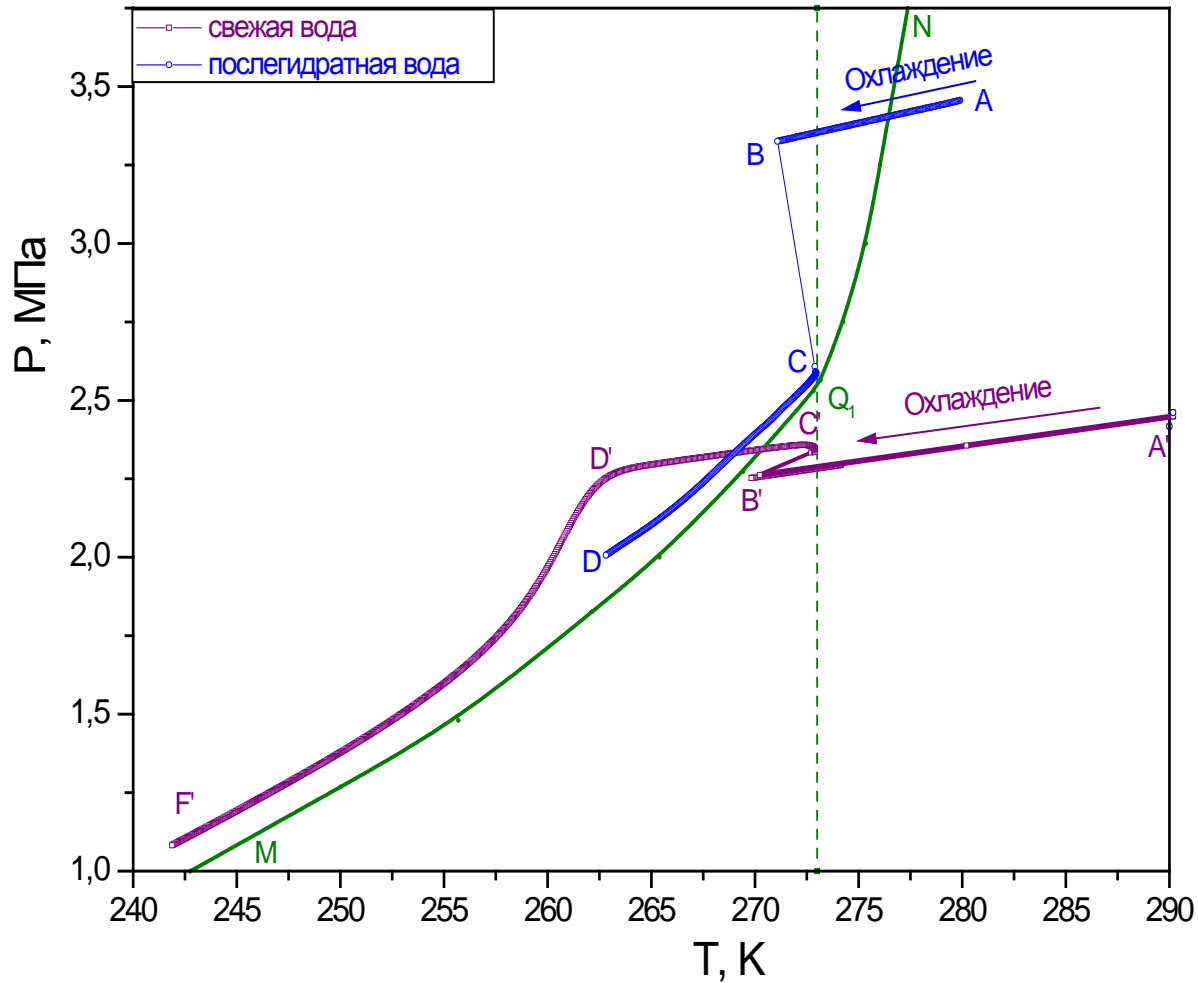
$B'D'$ – гидрат структуры sII; BC – лёд; CD – метастабильный гидрат

Влияние термической предыстории воды на характер поведения системы вода – жидкий пропан

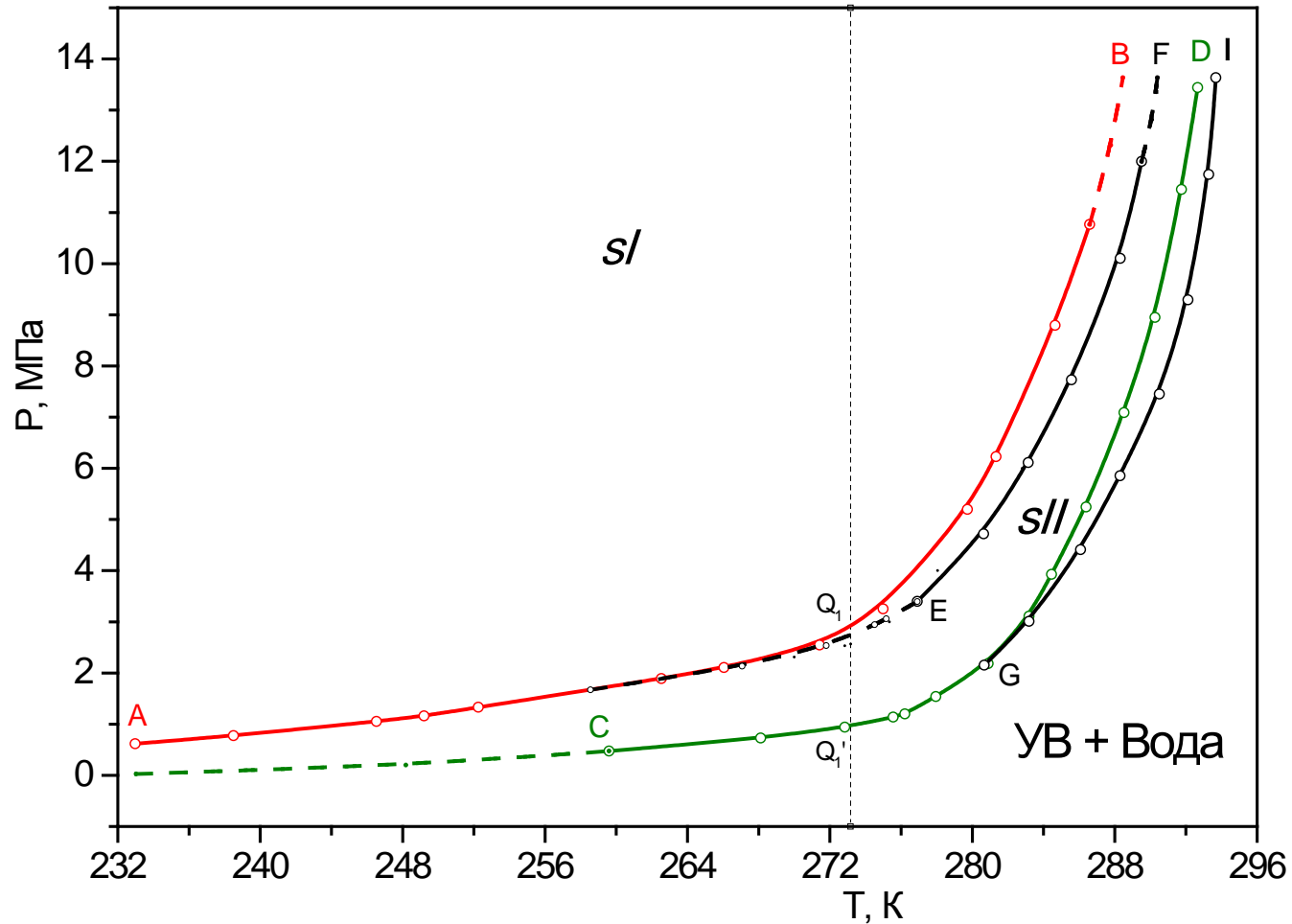


B'D' - гидрат структуры sII; BC - лёд; CD – метастабильный гидрат.

Влияние термической предыстории воды на характер поведения системы вода – метан



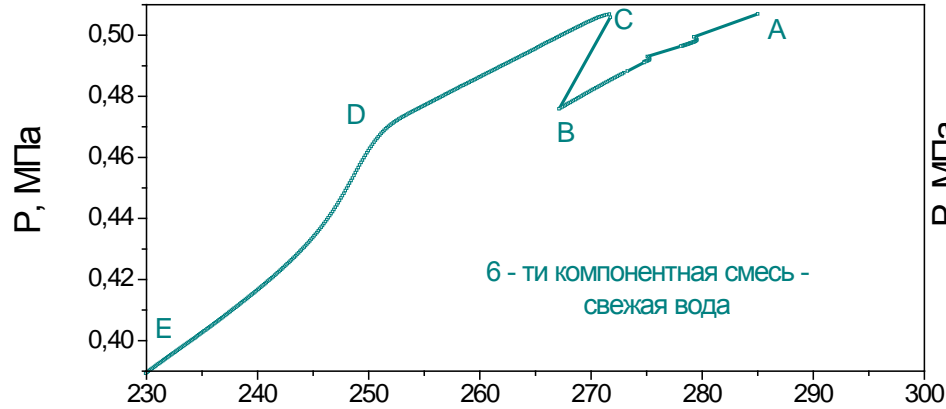
CH_4	C_2H_6	C_3H_8	iC_4H_{10}	CO_2	N_2
85.57	4.57	1.55	0.21	0.69	7.41



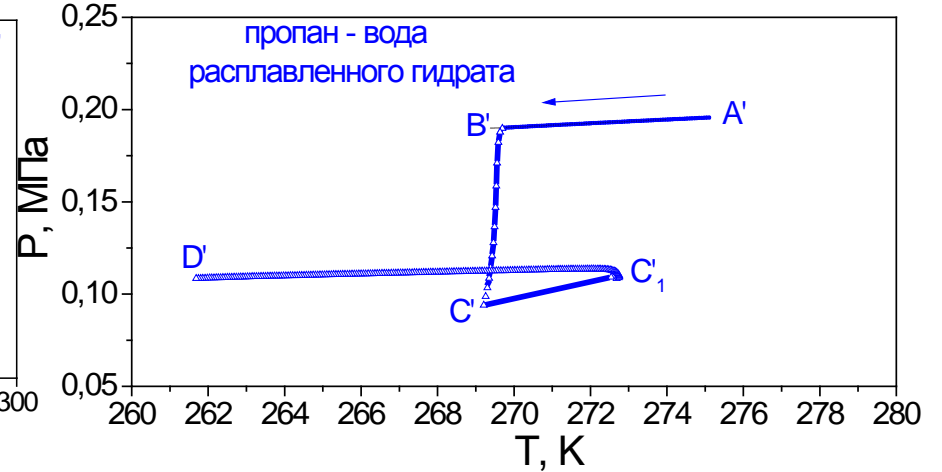
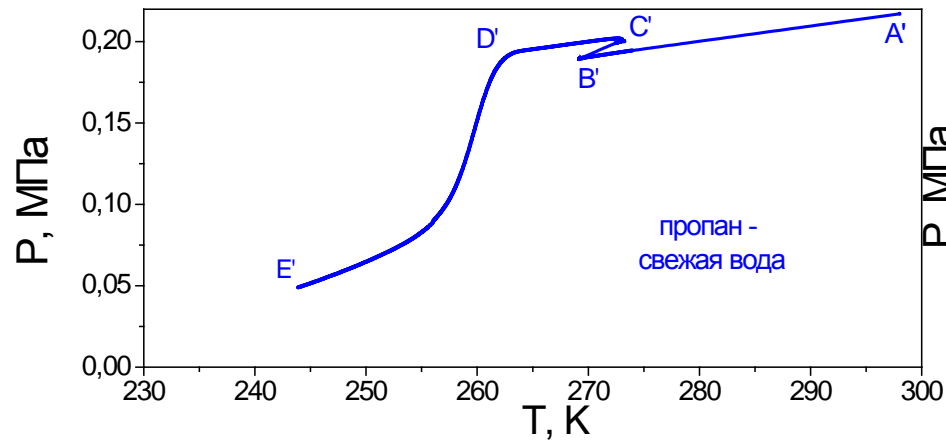
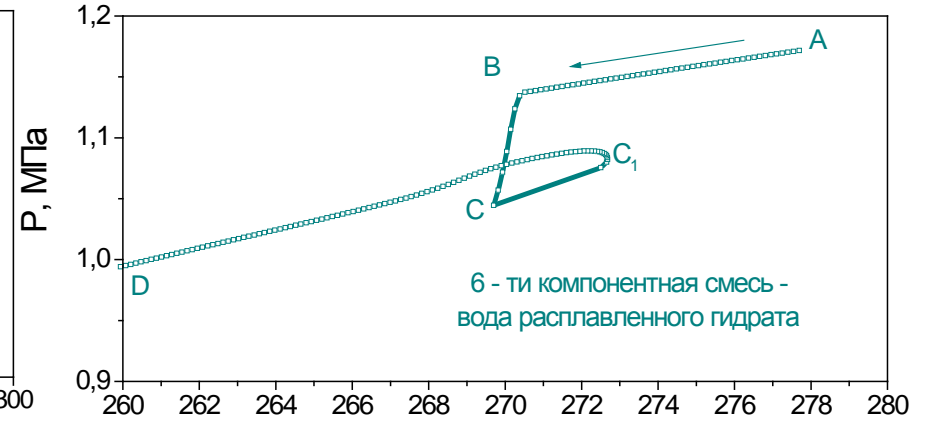
Фазовые диаграммы системы вода – газовая смесь, образующей в термобарической области гидратообразования структуры гидрата S1 и S2.

Влияние термической предыстории воды на процесс релаксации системы вода – газовая смесь при образовании гидрата

Свежая вода

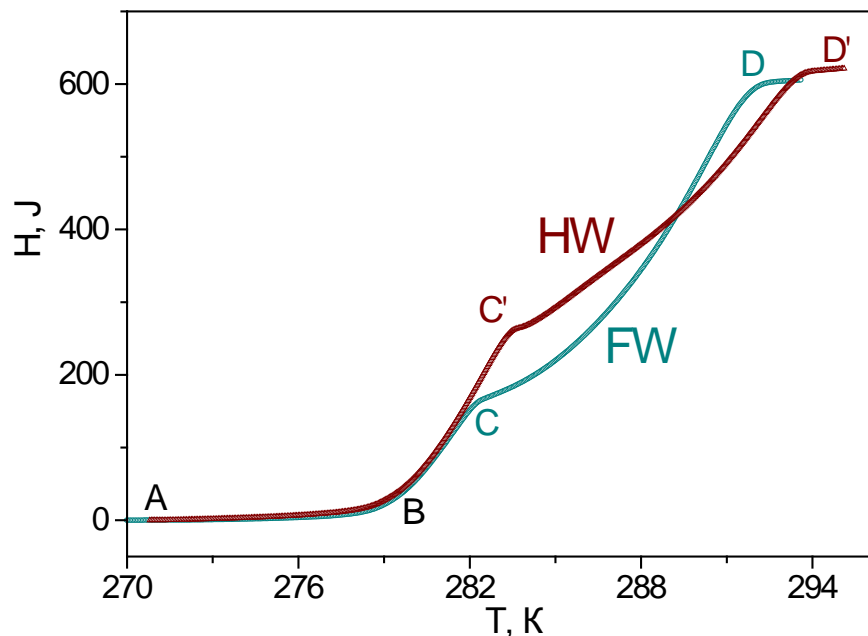


Расплавленного гидрата вода



Определение относительного количества гидрата структуры *sI* and *sII* по изменению энтальпии.

Вся вода связана в гидрат.

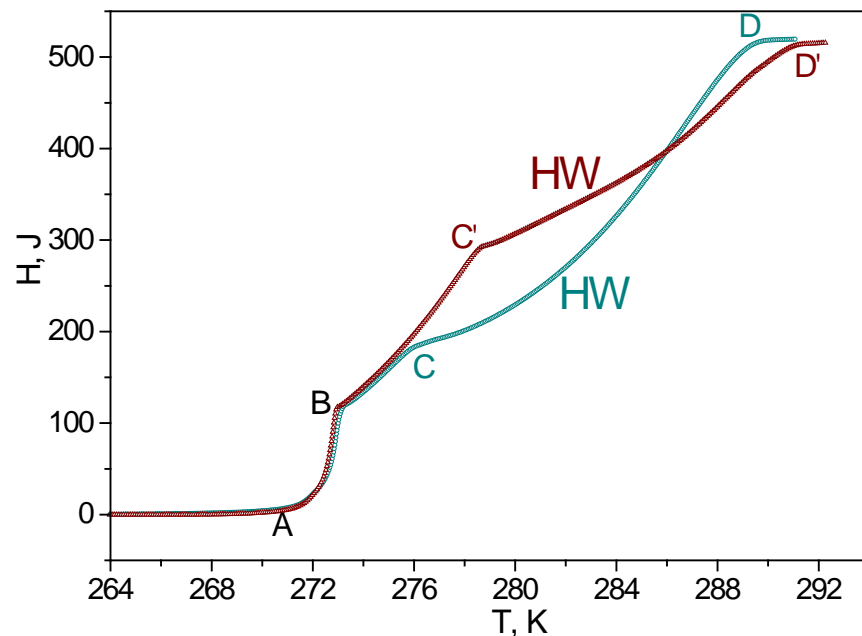


Изменение энтальпии в процессе разложения гидрата при высокой плотности газовой смеси.

Количество гидрата структуры *sI*, приготовленного из воды расплавленного гидрата (BC') в 1.63 больше количества гидрата структуры *sI*, приготовленного из свежей воды (BC). Количество гидрата структуры *sII*, приготовленного из свежей воды (CD) в 1.25 больше количества гидрата структуры *sII*, приготовленного из воды расплавленного гидрата (C'D').

ABCD – гидрат приготовлен из свежей воды. ABC'D' – гидрат приготовлен из послегидратной воды.

Только часть воды связана в гидрат.



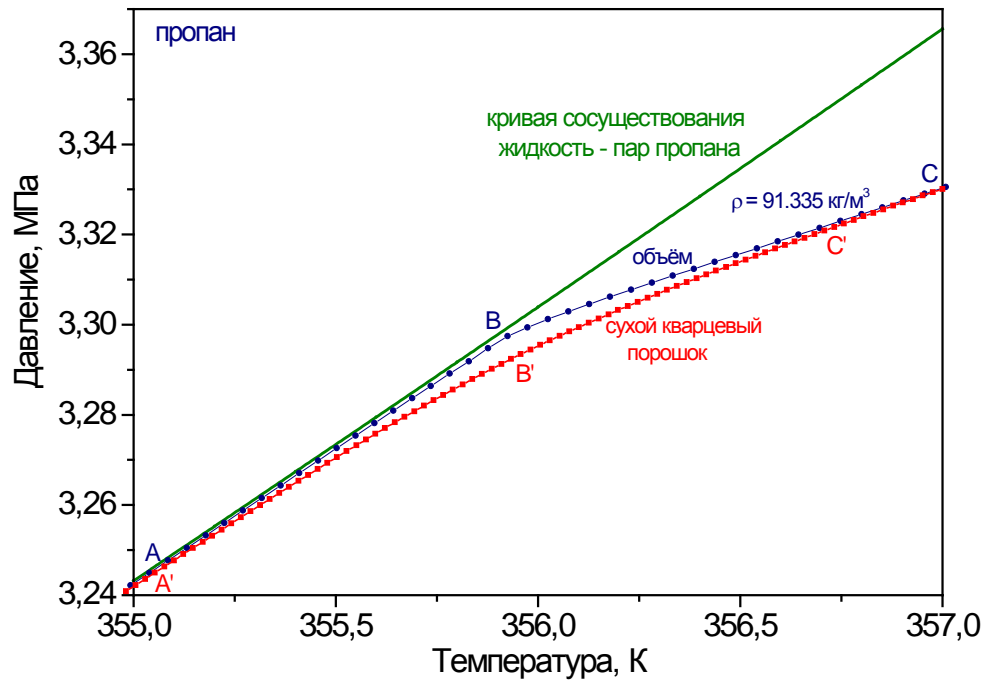
Изменение энтальпии в процессе плавления льда (AB) и разложения гидрата (BCD, BC'D') при невысокой плотности газовой смеси.

Капиллярные явления, влияющие на фазовое поведение жидких и газообразных углеводородов в водонасыщенных и сухих пористых средах

Капиллярные явления проявляются как:

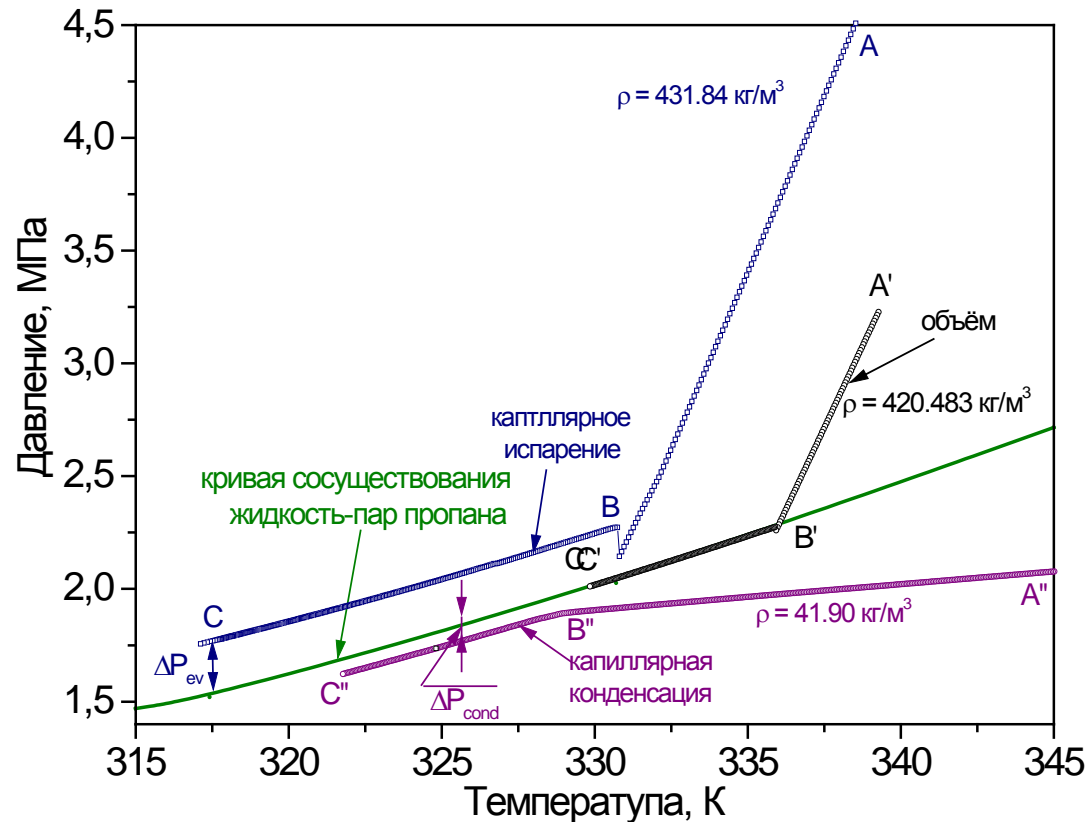
- **Капиллярная конденсация** (для газообразных углеводородов в гидрофильных и лиофильных пористых средах);
- **Капиллярное испарение** (для жидких углеводородов на лиофобной поверхности воды, покрывающей гидрофильную породу).

Капиллярная конденсация газообразного пропана в сухом кварцевом порошке



Капиллярная конденсация проявляется как смещение вниз пограничной кривой жидкость – пар пропана: голубой участок АВ переходит в красный участок - А'В'С'.

Капиллярное испарение жидкого пропана и капиллярная конденсация газообразного пропана в кварцевом порошке, насыщенном водой



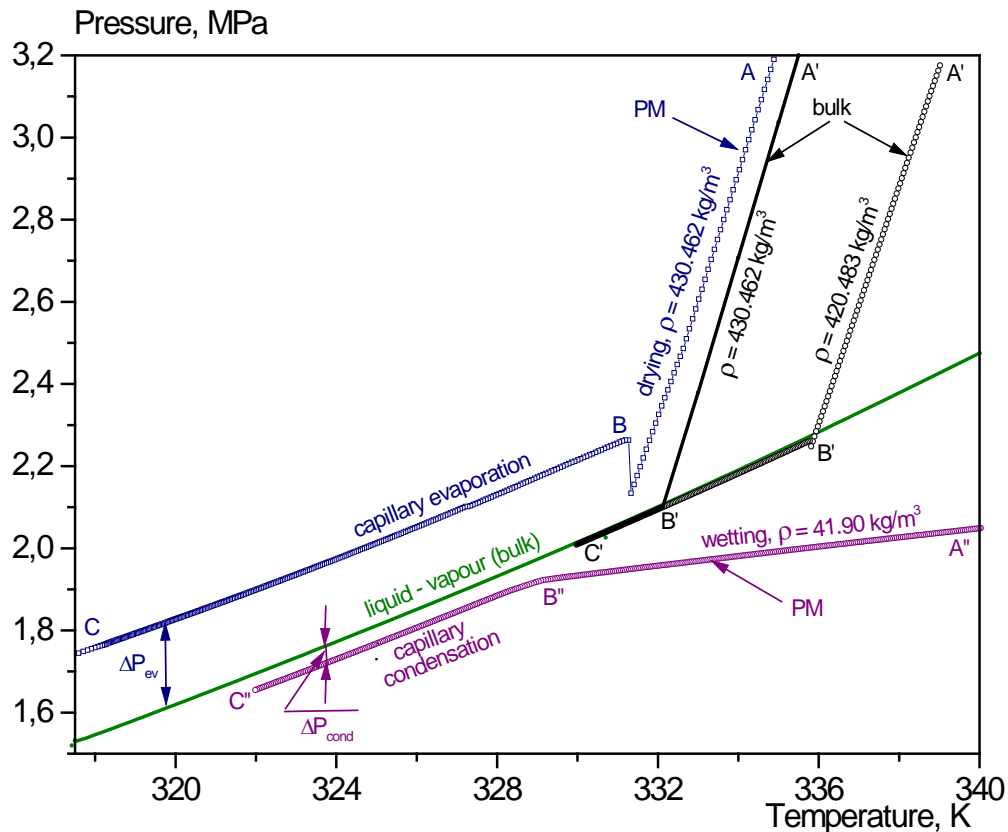
Поверхность свежей воды, сконденсированной в кварцевом порошке лиофобна для пропана. Если система вода – пропан существует в состоянии равновесия длительное время (месяц и более), то водная поверхность становится лиофильной для пропана.

Вследствие лиофобности или лиофильности водной поверхности, испарение жидкого пропана или конденсация газообразного пропана происходит при давлениях выше или ниже давления насыщения пропана в объеме.

В объеме двухфазный участок изохоры ($C'B'$) совпадает с пограничной кривой жидкость – пар.

В кварцевом порошке, насыщенном водой, имеет место смещение вверх - CB (лиофобная водная поверхность - капиллярное испарение) или вниз - $C''B''$ (лиофильная водная поверхность - капиллярная конденсация).

Капиллярное испарение жидкого пропана и капиллярная конденсация газообразного пропана в кварцевом порошке, насыщенном водой

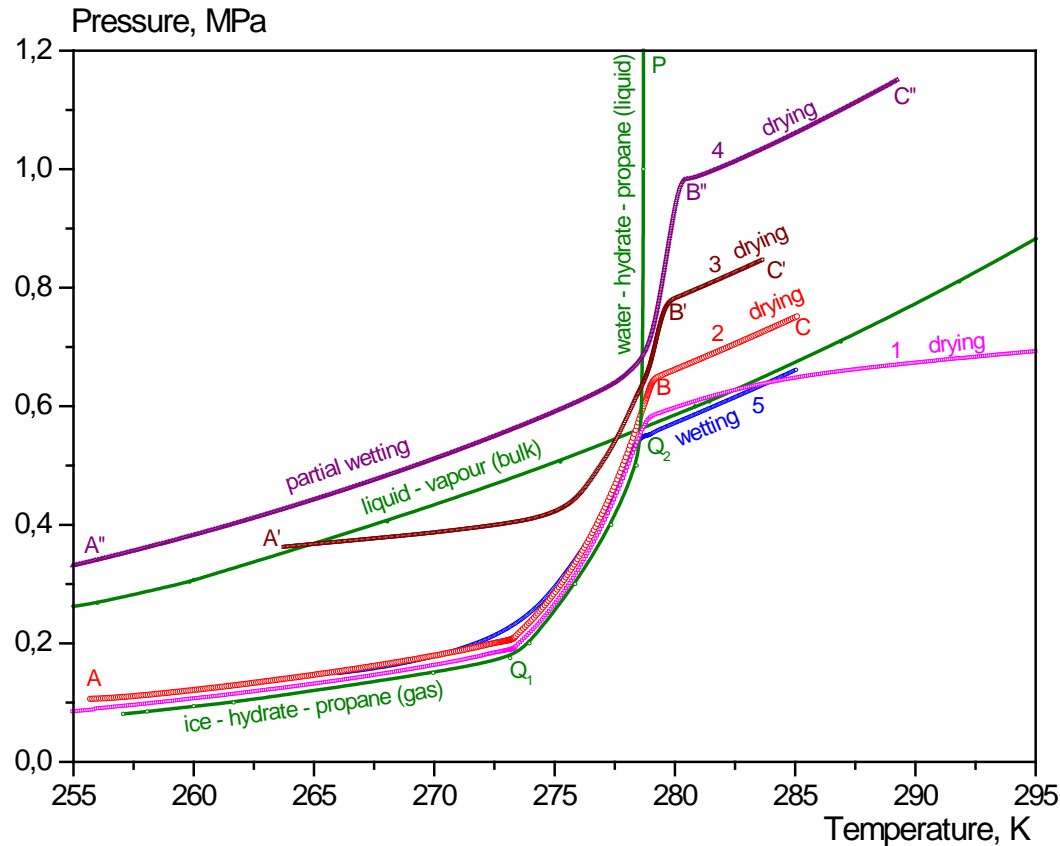


Поверхность свежей воды, сконденсированной в кварцевом порошке лиофобна для пропана. Если система вода – пропан существует в состоянии равновесия длительное время (месяц и более), то водная поверхность становится лиофильной для пропана.

Вследствие лиофобности или лиофильности водной поверхности, испарение жидкого пропана или конденсация газообразного пропана происходит при давлениях выше или ниже давления насыщения пропана в объёме.

В объёме двухфазный участок изохоры ($C'B'$) совпадает с пограничной кривой жидкость – пар.

В кварцевом порошке, насыщенном водой, имеет место смещение вверх - CB (лиофобная водная поверхность - капиллярное испарение) или вниз - $C''B''$ (лиофильная водная поверхность - капиллярная конденсация).

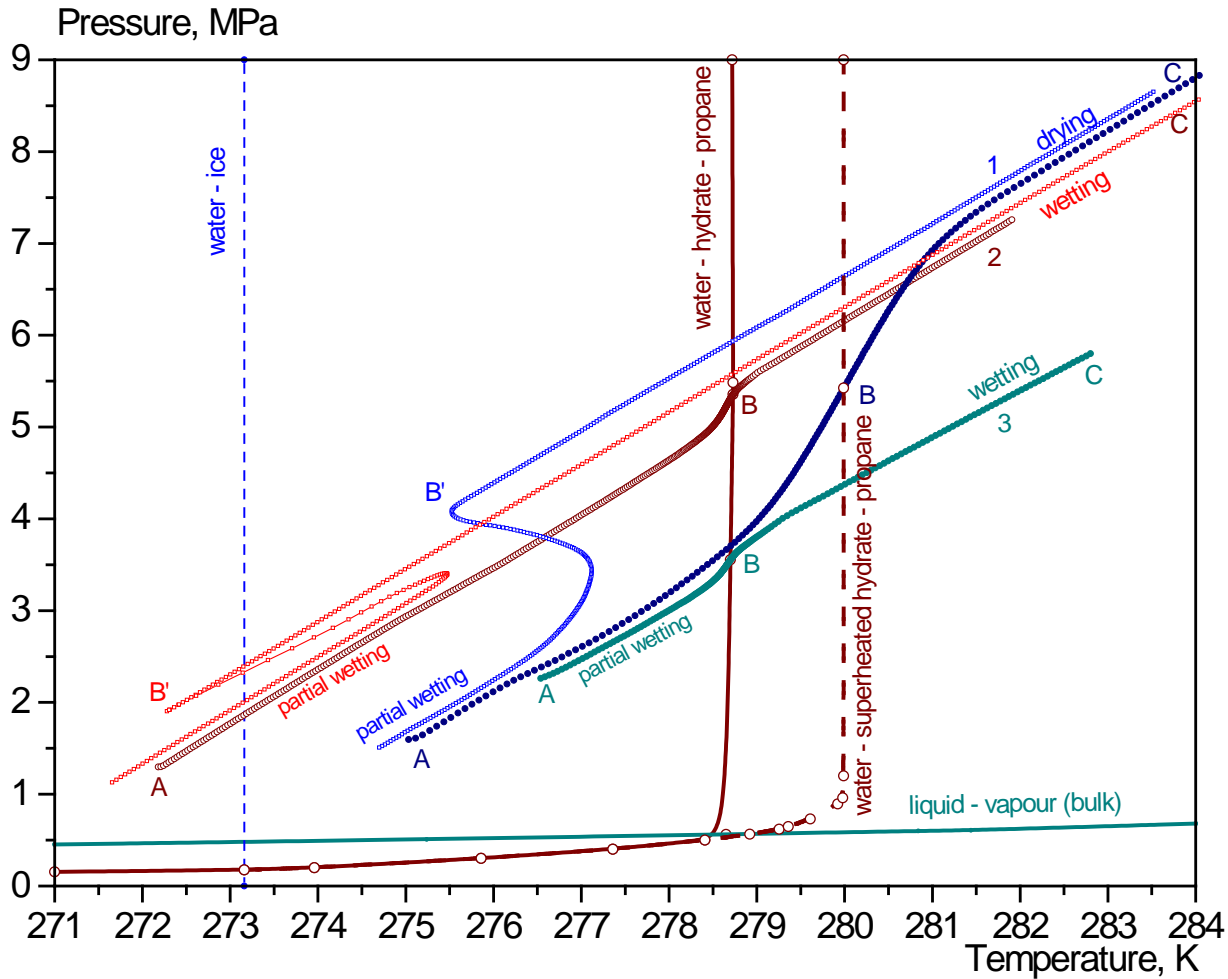


Давление как функция температуры в процессе изохорного разложения гидрата жидкого пропана. Плотности: 1 - $\rho = 12,571 \text{ kg/m}^3$, 2 - $\rho = 24,231 \text{ kg/m}^3$, 3 - $\rho = 49,277 \text{ kg/m}^3$, 4 - $\rho = 458,135 \text{ kg/m}^3$, 5 - $\rho = 44,744 \text{ kg/m}^3$.

Если температура превышает температуру в Q_2 , несмачивание пропаном поверхности воды имеет место для изохор 1,2,3 и 4. Для изохоры 5 имеет место смачивание пропаном поверхности воды. В тоже время частичное смачивание пропаном поверхности гидрата имеет место для температуры ниже температуры в Q_2 .

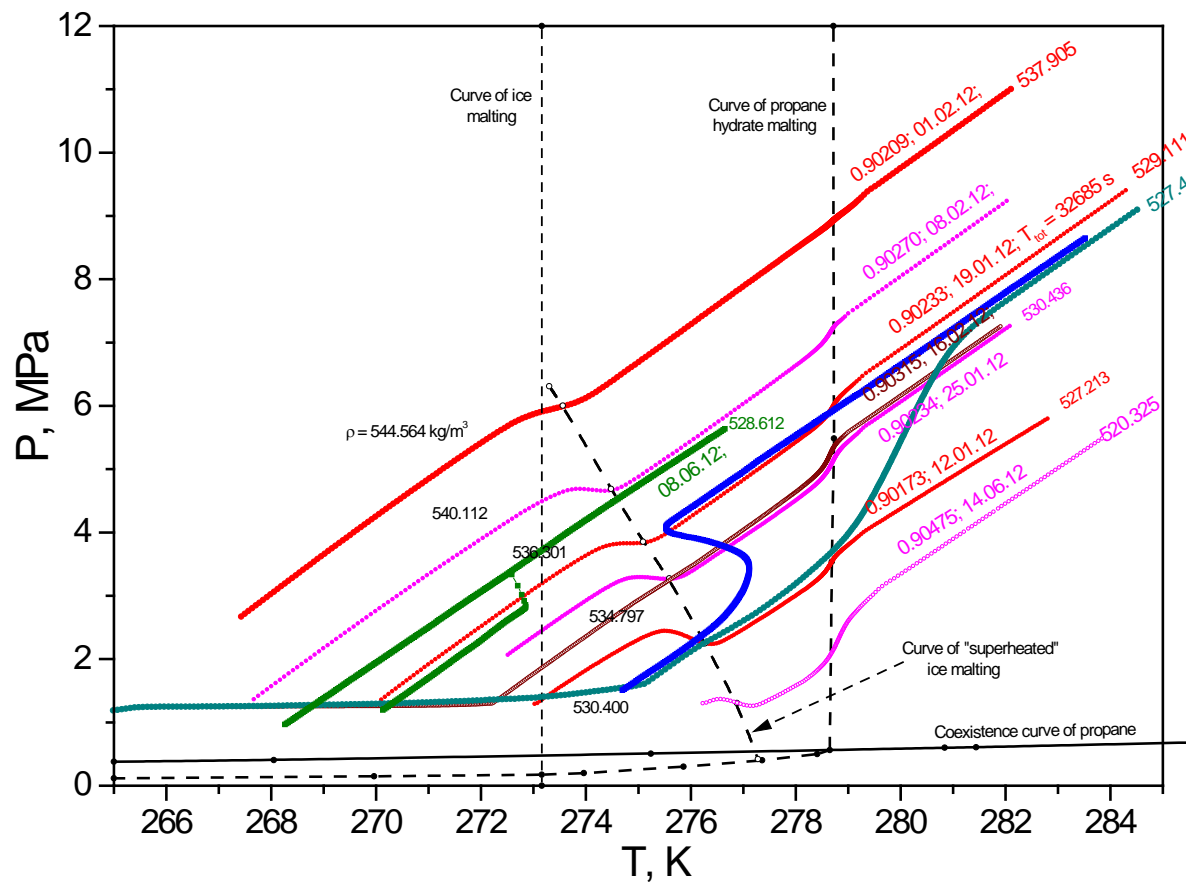
В отсутствии капиллярных эффектов все изохоры совпадают с пограничной кривой жидкость – пар пропана в объёме.

Давление как функция температуры в процессе изохорного образования и разложения гидрата жидкого пропана. Плотности: 1 - $\rho = 527,802 \text{ kg/m}^3$, 2 - $\rho = 530,082 \text{ kg/m}^3$, 3 - $\rho = 523,946 \text{ kg/m}^3$.



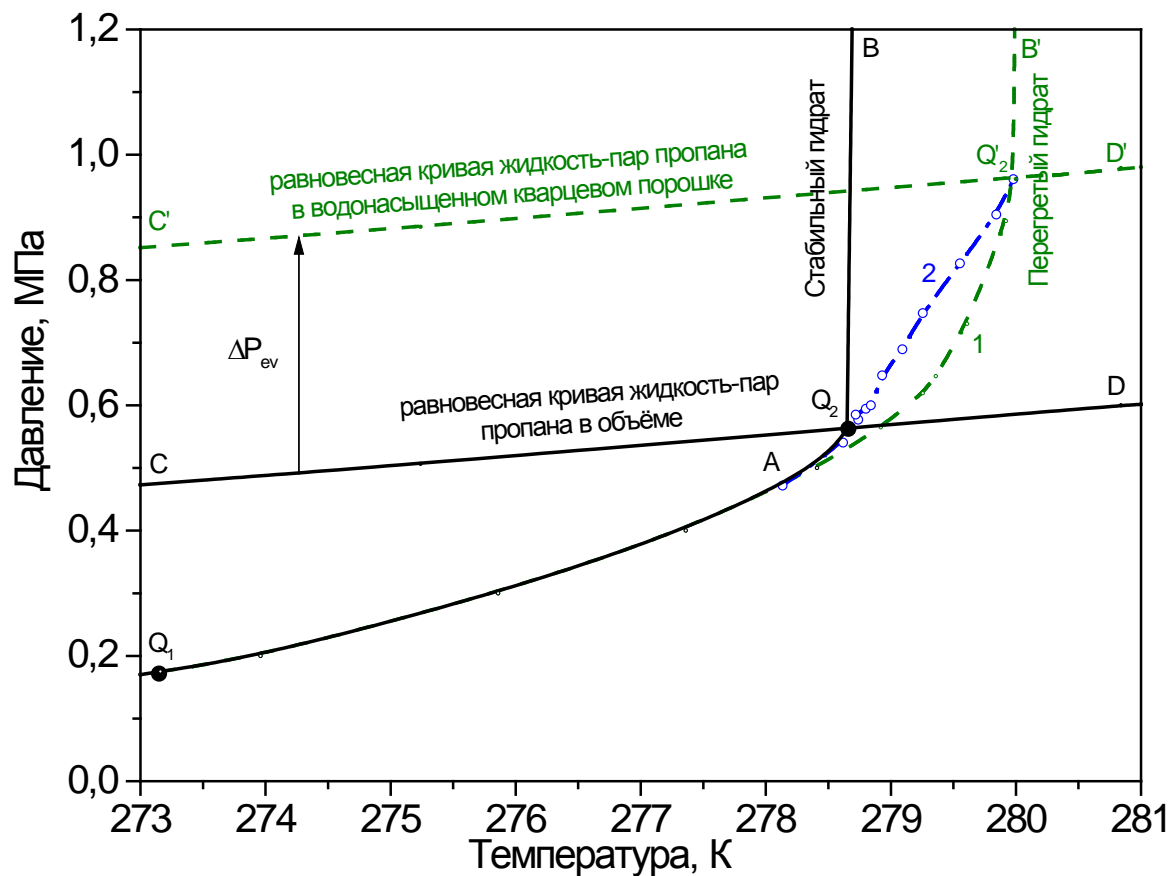
Максимальный капиллярный эффект проявляется при повышенных плотностях.

К пояснению явлений смачивания.



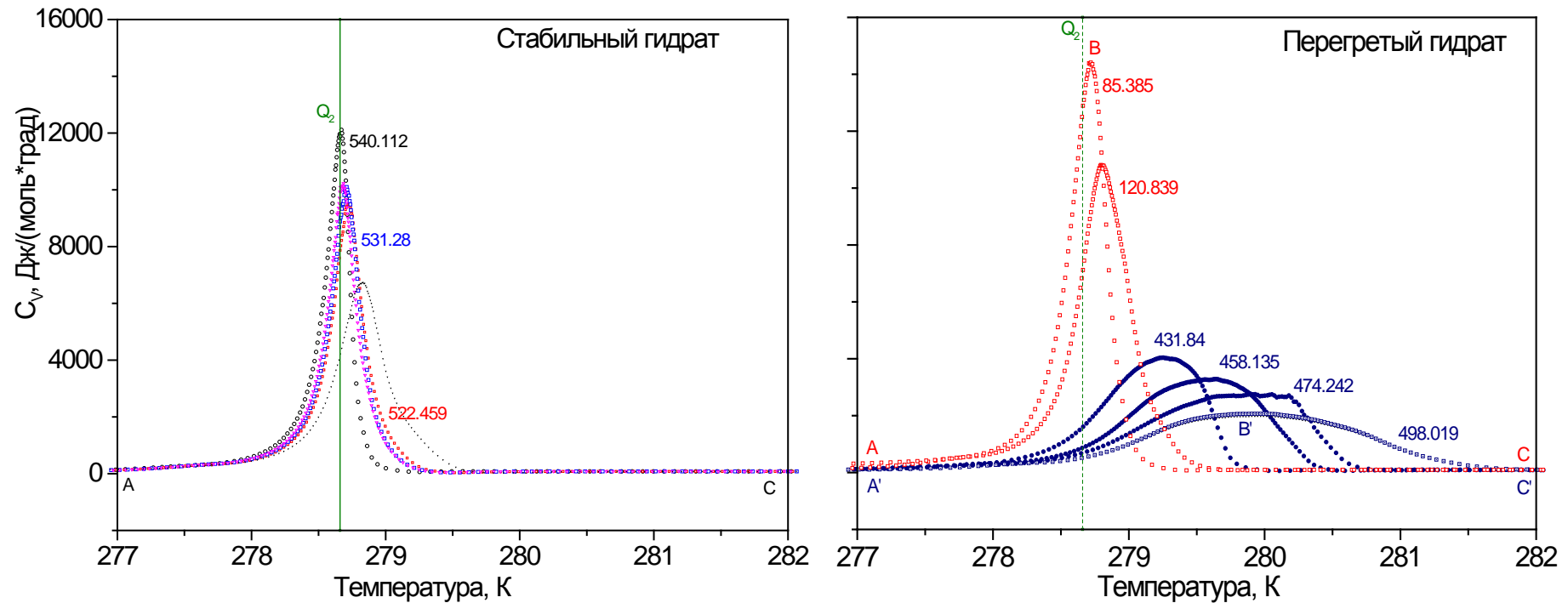
Максимальный капиллярный эффект проявляется при повышенных плотностях.

Смещение пограничной кривой жидкость – пар пропана ведёт к трансформации фазового поведения системы вода – пропан в целом



Вследствие смещения пограничной кривой жидкость – пар пропана, участок Q_1Q_2 диаграммы гидрата газообразного пропана расширяется в область повышенного давления и температуры (участок Q_2Q_2'). В результате, верхняя квадрупольная точка Q_2 перемещается в точку Q_2' и область стабильности гидрата пропана расширяется и возникает состояние «перегретого» гидрата.

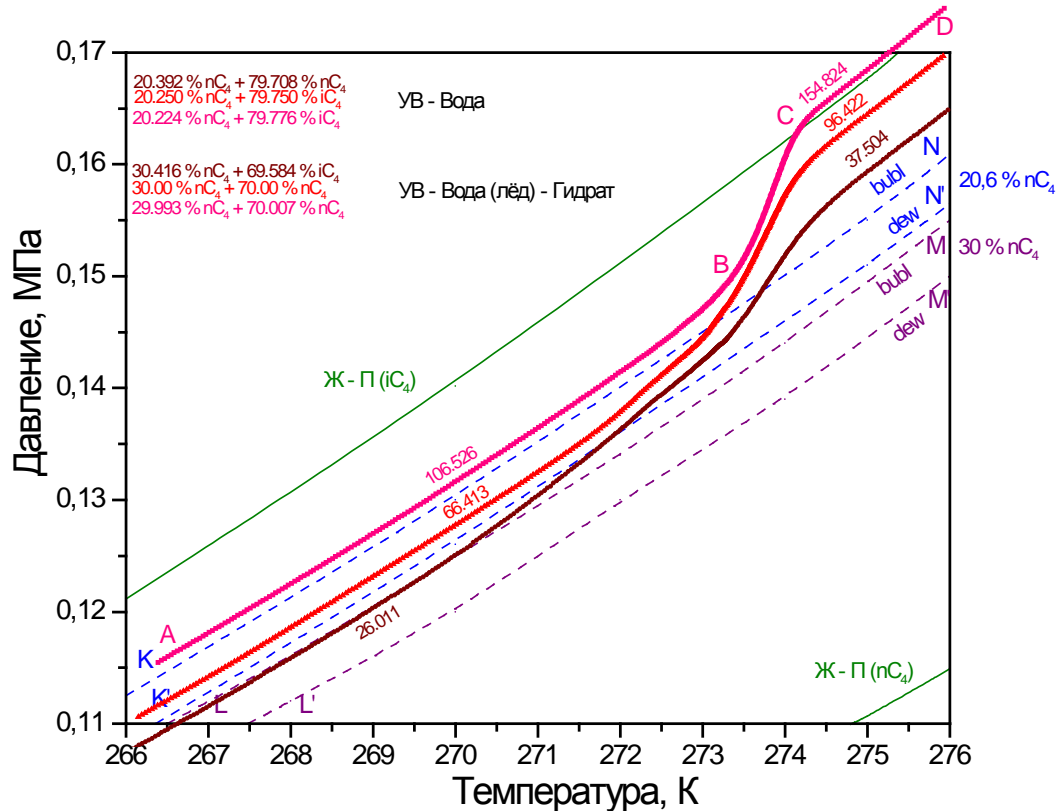
Теплоёмкость системы при разложении гидрата



Пропан смачивает поверхность воды. Сингулярности теплоёмкости при фазовом переходе имеют вид пиков и сосредоточены на узком температурном интервале.

Пропан не смачивает поверхность воды. Сингулярности теплоёмкости при фазовом переходе «размазаны» и смещены в область повышенных температур.

Процессы образования и разложения перегретого гидрата отличаются от процессов образования и разложения стабильного гидрата. Характер изменения теплоёмкости перегретого гидрата в процессе его разложения принципиально отличается от характера изменения теплоёмкости стабильного гидрата в процессе разложения последнего.



Поверхность воды, сконденсированной в кварцевом порошке лиофобна для смеси изобутан – нормальный бутан. Вследствие лиофобности водной поверхности, испарение смеси жидкого i-бутана и n-бутана происходит при давлениях выше давления насыщения этой смеси в объёме.

При отсутствии капиллярных эффектов участки изохор, соответствующие термобарическому диапазону расплавленного гидрата (CD) находятся в области, ограниченной линиями точек начала кипения и начала конденсации смеси в объёме (KN и K'N' соответственно). Соответственно, участки изохор, термобарического диапазона существования гидрата (AB), находятся в области, ограниченной линиями точек начала кипения и начала конденсации смеси в объёме, имеющей состав, изменённый за счёт клатрации бутанов состав (ML и M'L' соответственно).

Заключение

1. В результате модификации гидрофильной поверхности водой имеют место капиллярная конденсация (для смачиваемых водой и углеводородами пористых сред) и капиллярное испарение (для несмачиваемых углеводородами поверхности воды, в пористых средах).
2. Трансформация гидратообразующей системы в результате влияния капиллярных эффектов проявляется как:
 - смещение равновесной кривой жидкость – пар углеводорода в насыщенном водой кварцевом порошке относительно равновесной кривой жидкость – пар углеводорода в объёме;
 - смещение верхней квадрупольной точки гидрата углеводорода в область повышенных температур и давлений. В результате область стабильности гидрата расширяется и возникает состояние «перегретого» гидрата.
3. В результате адсорбции фазовое поведение смесей углеводородов в кварцевых порошках отличается от их фазового поведения в объёме (в зависимости от удельной поверхности пористой среды происходит количественная или качественная трансформация фазовой диаграммы).
4. Направление фазовых переходов системы вода – углеводороды (индивидуальные или смесь) из состояния двойной метастабильности в твёрдое состояние (гидратообразование, кристаллизация льда) и доли структур *sI* и *sII* гидрата предопределены термической предысторией воды.

Спасибо за внимание!