



(51) МПК
C10L 3/06 (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)
F25J 1/00 (2006.01)
F17D 3/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C10L 3/06 (2021.08); C10L 3/10 (2021.08); F25J 1/00 (2021.08); F17D 3/00 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2021111400, 22.04.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.04.2021

Дата регистрации:
11.10.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.04.2021

(45) Опубликовано: 11.10.2021 Бюл. № 29

Адрес для переписки:

420008, рес. Татарстан, г. Казань, ул.
Кремлевская, 18, ФГАОУ ВО КФУ, стр.
патентно-лицензионный отдел, Назмиеву
Ильдару Анасовичу

(72) Автор(ы):

Варфоломеев Михаил Алексеевич (RU),
Стопорев Андрей Сергеевич (RU),
Павельев Роман Сергеевич (RU),
Семенов Матвей Егорович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Казанский (Приволжский)
федеральный университет" (ФГАОУ ВО
КФУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 6774276 B1, 10.08.2004. US
9868910 B2, 16.01.2018. US 7597148 B2, 06.10.2009.
RU 2667699 C1, 24.09.2018. А. П. Семенов, М.
С. Котелев, Д. А. Кожевников, ИЗУЧЕНИЕ
КИНЕТИКИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ
МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТ-
БУТАНОЛА, ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И
ГАЗА N1, 2011, с. 20-23.

(54) Способ транспортировки нефти с высоким газовым фактором с использованием контролируемого потока гидратов

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтегазовой промышленности и может найти применение при добыче и транспортировке нефти с высоким газовым фактором без её разгазирования посредством намеренного получения газовых гидратов и создания контролируемого потока гидрат-содержащей нефти. Изобретение касается способа транспортировки нефти с высоким газовым фактором с использованием контролируемого потока гидратов, в котором рассчитывают равновесное условие гидратообразования с помощью компьютерной программы; сравнивают рассчитанное равновесное условие гидратообразования с условием транспортировки нефти с высоким газовым фактором; подбирают степень смещения

температуры, необходимую для расширения области стабильности гидрата по всему градиенту Р,Т-условий транспортировки нефти; подбирают подходящий термодинамический промотор гидратообразования, в том числе его концентрацию для подобранной степени смещения температуры; добавляют подобранный термодинамический промотор гидратообразования для смещения равновесной температуры; добавляют кинетический промотор гидратообразования для ускорения образования газовых гидратов; при необходимости добавляют антиагломерант для предотвращения агломерации частиц гидрата. Технический результат - контроль гидратообразования за счет подбора оптимальных концентраций реагентов

для обеспечения стабильности гидратов и
безопасного режима транспортировки нефти. 7

ил., 3 пр.

R U 2 7 5 7 1 9 6 C 1

R U 2 7 5 7 1 9 6 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)**2 757 196** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C10L 3/06 (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)
F25J 1/00 (2006.01)
F17D 3/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C10L 3/06 (2021.08); C10L 3/10 (2021.08); F25J 1/00 (2021.08); F17D 3/00 (2021.08)(21)(22) Application: **2021111400, 22.04.2021**(24) Effective date for property rights:
22.04.2021Registration date:
11.10.2021

Priority:

(22) Date of filing: **22.04.2021**(45) Date of publication: **11.10.2021 Bull. № 29**

Mail address:

**420008, res. Tatarstan, g. Kazan, ul. Kremlevskaya,
18, FGAOU VO KFU, str. patentno-litsenzionnyj
otdel, Nazmievu Ildaru Anasovichu**

(72) Inventor(s):

**Varfolomeev Mikhail Alekseevich (RU),
Stoporev Andrej Sergeevich (RU),
Pavelev Roman Sergeevich (RU),
Semenov Matvej Egorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Kazanskij (Privolzhsnij)
federalnyj universitet" (FGAOU VO KFU) (RU)**

(54) METHOD FOR TRANSPORTING OIL WITH A HIGH GOR USING A CONTROLLED HYDRATE FLOW

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention relates to the oil and gas industry and can be used in the production and transportation of oil with a high gas ratio without degassing by intentionally obtaining gas hydrates and creating a controlled flow of hydrate-containing oil. The invention relates to a method for transporting oil with a high gas ratio using a controlled hydrate flow, in which the equilibrium condition of hydrate formation is calculated using a computer program; the calculated equilibrium condition of hydrate formation is compared with the condition for transporting oil with a high gas-oil ratio; select the degree of temperature shift required to expand the stability region of the hydrate along the

entire gradient of P, T-conditions for oil transportation; a suitable thermodynamic promoter of hydrate formation is selected, including its concentration for the selected degree of temperature shift; a selected thermodynamic hydrate formation promoter is added to shift the equilibrium temperature; a kinetic hydrate promoter is added to accelerate the formation of gas hydrates; if necessary, an anti-agglomerant is added to prevent agglomeration of the hydrate particles.

EFFECT: control of hydrate formation by selecting the optimal concentrations of reagents to ensure the stability of hydrates and a safe mode of oil transportation.

1 cl, 7 dwg, 3 ex

RU 2 757 196 C1

RU 2 757 196 C1

Изобретение относится к нефтегазовой промышленности и может найти применение при добыче и транспортировке нефти с высоким газовым фактором без её разгазирования посредством намеренного получения газовых гидратов (даже вне зоны их стабильности) и создания контролируемого потока гидрат-содержащей нефти.

5 Основными особенностями изобретения являются контроль гидратообразования за счет подбора оптимальных концентраций реагентов для обеспечения стабильности гидратов и безопасного режима транспортировки нефти.

Далее в тексте заявителем приведены термины, которые необходимы для облегчения однозначного понимания сущности заявленных материалов и исключения противоречий и/или спорных трактовок при выполнении экспертизы по существу.

Термодинамический промотор гидратообразования – это реагент, смещающий равновесные условия образования гидратов в область низких давлений и высоких температур [P.J. Herslund, K. Thomsen, J. Abildskov, N. Solms, A. Galfrй, et al.. Thermodynamic promotion of carbon dioxide-clathrate hydrate formation by tetrahydrofuran, cyclopentane and their mixtures. International Journal of Greenhouse Gas Control, Elsevier, 2013, 17, pp.397-410. ff10.1016/j.corsci.2012.11.007ff. fhal-00843938f].

Кинетический промотор гидратообразования – это реагент, ускоряющий процесс гидратообразования [J. Du, H. Li, L. Wang, Effects of ionic surfactants on methane hydrate formation kinetics in a static system, Advanced Powder Technology, 25(4), 1227-1233, 2014. https://doi.org/10.1016/j.ap.2014.06.002].

Антиагломерант – это реагент, предотвращающий агломерацию гидратных частиц [P.C. Chua, M.A. Kelland, Study of the Gas Hydrate Anti-agglomerant Performance of a Series of n-Alkyl-tri(n-butyl)ammonium Bromides, Energy Fuels, 27 (3), P. 1285–1292, 2013. https://doi.org/10.1021/ef3018546].

Индукционный период гидратообразования – это временной промежуток от момента ввода системы в область стабильности гидрата до начала процесса образования гидрата [K. Lee, S.-H. Lee, W. Lee, Stochastic nature of carbon dioxide hydrate induction times in Namontmorillonite and marine sediment suspensions, International Journal of Greenhouse Gas Control, 14, 15-24, 2013].

Специальные компьютерные программы – это программные комплексы, разработанные для расчета равновесных условий гидратообразования [Merey, S., & Sinayuc, C. (2016). New Software That Predicts Hydrate Properties and Its Use in Gas Hydrate Studies. Journal of Chemical and Engineering Data, 61(5), 1930–1951. https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00146].

35 В пластовых условиях (при пластовых давлениях) газ находится в растворённом состоянии и только при снижении давления начинает выделяться из нефти. Количество растворённого в нефти газа характеризуется понятием газовый фактор.

В мировой добыче нефти и газа все больше доминирует разработка месторождений нефти с высоким газовым фактором и высокой обводненностью. Следовательно, необходимо разрабатывать новые комплексные технологии, чтобы успешно решать проблемы, осложняющие процессы добычи и транспортировки флюидов.

При этом возникает еще одна проблема, связанная с высоким давлением и низкими температурами в процессе транспортировки – это проблемы образования газовых гидратов. Неконтролируемое образование гидратов может привести к закупорке транспортного трубопровода. Современные способы предотвращения гидратных осложнений основаны на предотвращении/задержке образования консолидированной гидратной пробки в трубопроводе путем введения термодинамических или кинетических ингибиторов или работы за пределами зоны стабильности гидратов (например, путем

изоляции или нагрева трубопровода). Однако вышеупомянутые методы менее экономичны и/или не практичны, например, для глубоководных технологий.

В настоящее время в нефтегазовой промышленности растет понимание того, что гидратные частицы в потоке сами по себе не обязательно являются проблемой. Если частицы не осаждаются на стенах трубопровода или оборудования и не оказывают большого влияния на характеристики потока (то есть их концентрация не слишком велика и влияние на вязкость потока флюидов невелико), они способны перекачиваться вместе с остальными жидкостями, не создавая проблемной ситуации и не образуя пробки. Таким образом, одним из способов стабилизации потока флюидов является контролируемый процесс образования частиц газовых гидратов, которые в ходе образования и транспортировки не подвергались бы агломерации с образованием пробки и не осаждались бы на стенках трубопровода. В данном случае отсутствовала бы необходимость разделения нефти и газа на морских и/или удаленных нефтегазовых месторождениях с высоким газовым фактором добываемых флюидов.

Известно изобретение по патенту US7597148 (B2) 10/2009 «Образование и контроль газовых гидратов», сущностью является способ контроля агломерации газовых гидратов внутри емкости или ствола потока, включающий: подачу газа и воды в сосуд или ствол; передачу относительной энергии по меньшей мере части газа и воды для содействия образованию неагломерирующихся частиц гидрата. Способ контроля агломерации газовых гидратов внутри емкости или ствола потока, включающий: подачу газа и воды в сосуд или ствол; передачу относительной энергии, по меньшей мере, части газа и воды, чтобы способствовать образованию частиц гидрата из газа и воды внутри емкости или проточного ствола; и образование неагломерирующихся частиц газового гидрата со средним размером частиц 6400 микрон или меньше.

Таким образом, в известном техническом решении для контроля гидрат-содержащего потока создают механическое воздействие или акустическую вибрацию (пьезоэлектрические вибрирующие экраны) в трубопроводе. Под контролем обеспечения потока понимается использование устройства внутри/снаружи трубопровода для контроля образования пробки. Вибрация или иное перемешивание границы раздела газ/вода или другой среды из газа и воды может облегчить или даже стимулировать намеренное, но контролируемое образование газовых гидратов.

Недостатком известного способа является технически сложная система, которая состоит из множества датчиков, различных систем воздействия на поток, источника энергии, а также разнообразных вспомогательных аппаратур. Следовательно, вышеописанное техническое решение может применяться в ограниченных местах, где требуется особый контроль потока флюидов. К тому же требуется постоянный источник энергии, постоянный контроль/диагностика работоспособности технологической системы, что создает дополнительные трудозатраты и финансовые расходы.

Известно изобретение по патенту US9868910B2 1/2018 «Процесс управления отложениями гидратов и парафинов в трубопроводах для углеводородов» – технология Hydraflow, сущностью является способ управления гидратами и твердыми веществами на основе углеводородов в потоке флюидов, включающий: введение углеводородного потока во входное отверстие системы, содержащей по меньшей мере первый реактор с холодным потоком и второй реактор с холодным потоком, причем каждый реактор с холодным потоком содержит теплообменник и по меньшей мере один статический смеситель; направление, по меньшей мере, части углеводородного потока в первый реактор с холодным потоком; охлаждение части потока углеводородов, направляемого в первый реактор с холодным потоком, до температуры ниже температуры образования

гидрата, температуры, эффективной для практически полного завершения образования гидрата на выходе из системы с образованием управляемого углеводородного потока на основе гидратов и твердых веществ на основе углеводородов; направление меньшей части углеводородного потока во второй реактор с холодным потоком; и
5 восстановление второго реактора холодного потока путем удаления гидратов или твердых веществ на основе углеводородов, образовавшихся на внутренних поверхностях второго реактора холодного потока.

Таким образом, известное техническое решение представляет собой технологию обеспечения «гидратного потока», основанную на беспрепятственном образовании
10 гидратных частиц и предотвращении их агломерации, а, следовательно, и образования гидратных пробок, с помощью введения антиагломерантов. Известное решение исключает необходимость в дорогостоящих технологиях термического/химического ингибирования гидратообразования и одновременно улучшает практичность многофазного транспорта. В известном техническом решении минимизируют/исключают
15 газовую фазу путем преобразования ее большей части в гидраты в присутствии избытка воды и антиагломеранта.

Недостатком известной технологии Hydraflow является наличие двух реакторов для получения «гидратного потока», причем каждый реактор с «гидратным потоком» содержит теплообменник и по меньшей мере один статический смеситель. В реакторах
20 происходит охлаждение углеводородного потока до температуры, меньшей, чем температура образования гидрата, которая зависит от температуры теплообменника и времени пребывания в реакторе. Следовательно, создание управляемого многофазного потока («гидратного потока») зависит от эффективности этих двух реакторов, где при выходе из системы необходимо добиться практически полного завершения образования
25 гидрата. Таким образом, процесс гидратообразования зависит от эффективности охлаждения потока в целом.

Наиболее близким по количеству общих признаков и заявленному техническому результату, выбранным заявителем в качестве прототипа, является изобретение по патенту US6774276B1 10/2004 «Способ и система транспортировки потока жидких
30 углеводородов, содержащих воду», сущностью является способ транспортировки потока жидких углеводородов, содержащих воду, через систему обработки и транспортировки, включающую трубопровод. Согласно изобретению, поток жидких углеводородов отводится в смеситель для добавления химических реагентов, далее проходит через теплообменник для предварительного охлаждения потока и попадает
35 в реактор, где смешивается с частицами газовых гидратов, которые также вводятся в реактор в качестве затравки. Поток углеводородов, выходящий из реактора, охлаждается во втором теплообменнике, чтобы вся вода перешла в газовый гидрат. Затем поток обрабатывается в сепараторе для разделения на первый и второй потоки, так первый поток, содержащий газовые гидраты, подается обратно в реактор через
40 насос, который измельчает частицы гидрата до подачи обратно в реактор, а второй поток подается к трубопроводу для транспортировки к месту назначения.

Недостатками прототипа является:

1 – недостаточная скорость процесса получения гидратных частиц в потоке нефти вследствие того, что образование гидратов в значительной степени зависит от степени
45 переохлаждения потока и характеризуется длительным индукционным периодом гидратообразования;

2 – недостаточная производительность реактора вследствие того, что процесс роста гидратов в реакторе зависит от эффективности смешения диспергированных капель

воды и частиц гидрата, вводимых в реактор в качестве затравок;

3 – несмотря на то, что в прототипе предусмотрено добавление в поток углеводородов различных химических веществ, в описании отсутствует тип веществ и их количество, таким образом, не уточняется использование конкретных реагентов для контроля гидратообразования (условий роста, скорости роста и размера частиц);

4 – сложное аппаратурное оформление и высокие энергетические затраты вследствие того, что получение гидратов происходит в отдельном контуре – в реакторе с выведением потока углеводородов для достаточного охлаждения;

5 – опасность образования гидратной пробки вследствие того, что при подаче гидрат-содержащего охлажденного потока обратно в трубопровод неизбежно произойдет изменение температуры потока при смешивании, при этом в случае изменения температуры потока выше равновесной температуры гидратообразования мелкие гидратные частицы будут разлагаться, вследствие чего выделившаяся из гидрата вода будет способствовать слипанию и укрупнению гидратных частиц;

6 – опасность резкого повышения давления в трубопроводе вследствие выделения газа при разложении мелких гидратных частиц, что может вызвать аварийные ситуации и разгерметизацию.

Следовательно, необходимо достичь стабилизации гидратного «холодного потока» во всем диапазоне температур транспортировки гидрата на протяжении всего трубопровода. Эта проблема характерна для всех вышеописанных решений.

Указанная техническая проблема решается заявленным способом транспортировки, включающим добавление в поток флюидов различных реагентов, ускоряющих процесс гидратообразования (кинетические промоторы гидратообразования) и смешивающих его равновесные условия (термодинамические промоторы гидратообразования) в сторону стабильности гидратных частиц, а также предотвращающих агломерацию данных гидратных частиц (антиагломеранты). Заявленное техническое решение легко реализовать на всем протяжении трубопровода и, как следствие, исключается проблема разложения гидратных частиц в неравновесных условиях, поскольку таковые условия на всем протяжении трубопровода будут отсутствовать.

Кинетические промоторы гидратообразования ускоряют рост газовых гидратов без влияния на равновесные условия гидратообразования.

К ним относятся многие поверхностно-активные вещества (анионные, катионные и неионогенные), например, такие как додецилсульфат натрия [Y. Zhong, R.E. Rogers, Surfactant effects on gas hydrate formation, *Chemical Engineering Science*, 55, 4175–87, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00072-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00072-5)], цетилтриметиламмонийбромид [J. Du, H. Li, L. Wang, Effects of ionic surfactants on methane hydrate formation kinetics in a static system, *Advanced Powder Technology*, 25(4), 1227-1233, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2014.06.002>] а также производные комплексонов [A. Farhadian, M.A. Varfolomeev, Z. Abdelhay, D. Emelianov, A. Delaunay, D. Dalmazzone, Accelerated Methane Hydrate Formation by Ethylene Diamine Tetraacetamide As an Efficient Promoter for Methane Storage without Foam Formation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(19), p. 7752-7760, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00803>], некоторые аминокислоты, например лейцин [H.P. Veluswamy, Q.W. Hong, P. Linga, Morphology study of methane hydrate formation and dissociation in the presence of amino acid, *Crystal Growth and Design*, 16(10), 5932-5945, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00997>] и гистидин [G. Bhattacharjee, N. Choudhary, A. Kumar, S. Chakrabarty, R. Kumar, Effect of the amino acid l-histidine on methane hydrate growth kinetics, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35, 1453-1462, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.05.052>] и некоторые полимеры [U. Karaaslan, M. Parlaktuna, Promotion effect

of polymers and surfactants on hydrate formation rate, *Energy Fuels*, 16, 1413–6, 2002. <https://doi.org/10.1021/ef020023u>].

Другими классами кинетических промоторов образования гидратов также являются наночастицы металлов, их оксидов (например, Al_2O_3 , MgO , Cu , Fe_3O_4) [O. Nashed, B.

- 5 Partoon, B. Lal, K.M. Sabil, A.M. Shariff, Review the impact of nanoparticles on the thermodynamics and kinetics of gas hydrate formation, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 55,452-465, 2018; K. Lee, S.-H. Lee, W. Lee, Stochastic nature of carbon dioxide hydrate induction times in Na-montmorillonite and marine sediment suspensions, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14, 15-24, 2013.] и композиции ПАВ с этими частицами
10 [H.Pahlavanzadeh, S.Rezaei, M.Khanlarkhani, M.Manteghian, A.H.Mohammadi, Kinetic study of methane hydrate formation in the presence of copper nanoparticles and СТАВ, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 803-810, 2016; H.Najibi, M.M.Shayegan, H.Heidary, Experimental investigation of methane hydrate formation in the presence of copper oxide nanoparticles and SDS, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 23, 315-323, 2015.].

- 15 Термодинамические промоторы гидратообразования способствуют смещению равновесных условий гидратообразования в сторону снижения давления и увеличения температуры. Например, в качестве коммерческого термодинамического промотора можно использовать: тетрагидрофуран (ТГФ), тетрабутиламмония бромид (ТБАБ),
20 тетрабутиламмония фторид (ТБАФ), циклопентан, циклогексан, 1,3-диоксолан, 1,4-диоксан, 4-метил-1,3-диоксолан, ацетон, изопропанол, γ -бутиролактон, циклогексанон, 3-метилтетрагидрофуран. В основном термодинамические промоторы гидратообразования применяют для отделения углекислого газа из многокомпонентного газового потока [US6352576B1 3/2002], [US006602326B2 8/2003].

- 25 Для предотвращения слипания гидратных частиц используются известные антиагломерирующие добавки. Например, четвертичные фосфониевые и аммониевые соли, такие как тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) и др. [P.C. Chua, M.A. Kelland, Study of the Gas Hydrate Anti-agglomerant Performance of a Series of n-Alkyl-tri(n-butyl)ammonium Bromides, *Energy Fuels*, 27 (3), P. 1285–1292, 2013. <https://doi.org/10.1021/ef3018546>,
30 US8288323B2 10/2012, US8329620B2 12/2012, US8575358 B2 11/2013, WO2013/048365A1, US9458373B2 10/2016, US9505707B2 11/2016, US10281086B2 5/2019, US2019/0218446A1].

- Заявленный способ в первую очередь может быть использован в морских и удаленных месторождениях, на которых наблюдается высокий газовый фактор на скважинах при добыче нефти, где нет установок для разделения нефти и газа и нет газопроводов или других способов утилизации газа. Нефтепровод ограничен по давлению и в нем нельзя
35 транспортировать большое количество газа, поскольку это приведет к аварийным ситуациям из-за высокого давления. Известную технологию Hydraflow и ее аналоги можно применить только к тем месторождениям, где флюид находится в зоне образования гидратов либо созданием отдельных контуров с реакторами для перевода в гидратную форму. Но их нельзя применить там, где газ и флюид находятся вне зоны
40 стабильности гидратов.

Техническим результатом заявленного технического решения является устранение недостатков прототипа, а именно:

- 1 – ускорение процесса получения гидратных частиц в потоке нефти путем добавления кинетических промоторов (сокращение индукционного периода гидратообразования)
45 и смещение равновесных условий гидратообразования для увеличения диапазона РТ-условий их стабильности за счёт подбора термодинамических промоторов;

2 – увеличение производительности вследствие того, что не требуются дополнительные реакторы для охлаждения и смешения и, соответственно,

гидратообразование не зависит от эффективности этих процессов, так как процесс роста гидратов происходит в самом трубопроводе и ускоряется за счет добавления эффективных кинетических и термодинамических промоторов гидратообразования;

3 – подбор конкретных химических веществ в качестве термодинамических промоторов (их количество берется из проведенных расчетов) для контроля процесса гидратообразования (условий роста, скорости роста и размера частиц);

4 – значительное упрощение аппаратного оформления транспортировки флюидов за счет отсутствия/уменьшения реакторов или исключения теплообменной системы охлаждения, поскольку процесс гидратообразования протекает в трубопроводе естественным путем, т.е. самопроизвольно, чему способствуют добавляемые в поток флюидов термодинамические и кинетические промоторы гидратообразования;

5 – предотвращение слипания гидратных частиц с помощью добавления в поток флюидов специальных реагентов – антиагломерантов, вследствие чего образованные газовые гидраты являются стабильными на протяжении всего трубопровода и не агломерируются. Появляется возможность осуществлять добычу и транспортировку нефти с высоким газовым фактором по нефтепроводам без стадии предварительного отделения газа (стабилизации конденсата), так как в первую очередь гидраты образуют легкие углеводородные компоненты, такие как метан, этан, пропан, изобутан и углекислый газ. В результате намеренного контролируемого получения гидрата в трубопроводе с использованием реагентов (термодинамических и кинетических промоторов гидратообразования и антиагломерантов) увеличивается эффективность получения «холодного потока», создается оптимальное обеспечение безопасного режима транспортировки нефти с высоким газовым фактором в широком диапазоне температур на фоне простоты исполнения данного технического решения.

6 – снижение давления в трубопроводе за счет связывания и стабилизации в гидрат лёгких углеводородных газов, что позволяет увеличить сроки эксплуатации трубопровода и снижает требования к нему при использовании на месторождениях с высоким газовым фактором.

Сущностью заявленного технического решения является способ транспортировки нефти с высоким газовым фактором с использованием контролируемого потока гидратов, заключающийся в том, что рассчитывают равновесное условие гидратообразования с помощью компьютерной программы; сравнивают рассчитанное равновесное условие гидратообразования с условием транспортировки нефти с высоким газовым фактором; подбирают степень смещения температуры, необходимую для расширения области стабильности гидрата по всему градиенту Р,Т-условий транспортировки нефти; подбирают подходящий термодинамический промотор гидратообразования, в том числе его концентрацию для подобранной степени смещения температуры; добавляют подобранный термодинамический промотор гидратообразования для смещения равновесной температуры; добавляют кинетический промотор гидратообразования для ускорения образования газовых гидратов; при необходимости добавляют антиагломерант для предотвращения агломерации частиц гидрата.

Заявленное техническое решение иллюстрируется Фиг.1 – Фиг.7.

На Фиг.1 представлена Таблица 1, в которой приведены термодинамические промоторы гидратообразования.

На Фиг.2 представлена Таблица 2, в которой приведен пример компонентного состава газовой смеси по Примеру 1.

На Фиг. 3 приведена кривая гидратообразования газовой смеси (ГС) в том числе в

присутствии ТБАБ, где показано смещение области стабильности гидрата по Примеру 1.

На Фиг.4 представлена Таблица 3, в которой приведен пример компонентного состава газовой смеси по Примеру 2.

5 На Фиг. 5 приведена кривая гидратообразования газовой смеси (ГС) в том числе в присутствии ТГФ и ТБАБ, где показано смещение области стабильности гидрата по Примеру 2.

На Фиг.6 представлена Таблица 4, в которой приведен пример компонентного состава газовой смеси по Примеру 3.

10 На Фиг. 7 приведена кривая гидратообразования газовой смеси (ГС) в том числе в присутствии ТБАФ и ТБАБ, где показано смещение области стабильности гидрата по Примеру 3.

Условные обозначения на Фигурах обозначают:

Р (бар) – давление, в бар;

15 Т (С) – температура, в °С;

ГС – газовая смесь;

ТБАБ – тетрабутиламмония бромид;

ТГФ – тетрагидрофуран;

ТБАФ – тетрабутиламмония фторид;

20 CSMGem – наименование компьютерной программы.

Далее заявителем приведено описание заявленного технического решения.

Суть заявленного технического решения состоит в том, что с помощью специально разработанной компьютерной программы (например, CSMGem, HydraFLASH, EQUI-PHASE Hydrate и др.) моделируют и физически реализуют намеренное получение газовых гидратов в самом трубопроводе путем добавления термодинамического промотора для смещения условий гидратообразования в сторону повышения температуры и понижения давления (для возможности получения гидрата даже при максимальной температуре потока флюидов и минимальном давлении в трубопроводе).

30 На основании расчета равновесных условий гидратообразования известного состава газа и попутных вод, давления и температуры транспортировки нефти, газового фактора нефти подбирают необходимый тип термодинамического промотора и его оптимальную концентрацию.

В Таблице 1 на Фиг.1 приведены данные по наиболее изученным и эффективным термодинамическим промоторам гидратообразования. Исходя из необходимого значения смещения температуры для получения гидратных частиц в трубопроводе, подбирают тот или иной термодинамический промотор гидратообразования.

Следует отметить, что некоторые реагенты выступают в разной роли (промотор или ингибитор) для гидратов разных газов (содержащие/не содержащие CO₂), что также необходимо учитывать при реализации заявленного способа.

40 Другие реагенты (например, изопропанол) проявляют свойства промоторов только при температурах ниже 0°С.

Следует также отметить, что некоторые термодинамические промоторы обладают свойствами антиагломерантов. В этом случае действия по добавлению антиагломеранта не проводят.

45 Для ускорения процесса гидратообразования добавляют следующий реагент – кинетический промотор гидратообразования из известных коммерчески доступных реагентов, таких как поверхностно-активные вещества, наночастицы металлов/оксидов, их комбинации, аминокислот, полимеров и др. [Y. Zhong, R.E. Rogers, Surfactant effects

on gas hydrate formation, Chemical Engineering Science, 55, 4175–87, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00072-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00072-5); O. Nashed, B. Partoon, B. Lal, K.M. Sabil, A.M. Shariff, Review the impact of nanoparticles on the thermodynamics and kinetics of gas hydrate formation, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 55,452-465, 2018].

5 При необходимости, в случае если термодинамический промотор не обладает свойствами антиагломеранта, добавляют следующий реагент – антиагломерант. Антиагломерант выбирают из ряда известных реагентов, обладающих соответствующими свойствами антиагломерации, например, из класса четвертичных аммониевых или фосфониевых солей [P.C. Chua, M.A. Kelland, Study of the Gas Hydrate
10 Anti-agglomerant Performance of a Series of n-Alkyl-tri(n-butyl)ammonium Bromides, Energy Fuels, 27 (3), P. 1285–1292, 2013. <https://doi.org/10.1021/ef3018546>; патент US5460728A].

Таким образом, заявленный способ осуществляется по следующей последовательности действий:

- 15 • рассчитывают равновесное условие гидратообразования с помощью компьютерной программы;
- сравнивают рассчитанное равновесное условие гидратообразования с условием транспортировки нефти с высоким газовым фактором;
- подбирают степень смещения температуры, необходимую для расширения области стабильности гидрата по всему градиенту P, T-условий (P – давление, T – температура)
20 транспортировки нефти;
- подбирают подходящий термодинамический промотор гидратообразования, в том числе его концентрацию для подобранной степени смещения температуры;
- добавляют подобранный термодинамический промотор гидратообразования для смещения равновесной температуры;
- 25 • добавляют кинетический промотор гидратообразования для ускорения образования газовых гидратов;
- при необходимости (в случае если термодинамический промотор гидратообразования не является антиагломерантом) добавляют антиагломерант для предотвращения агломерации частиц гидрата.

30 Заявленный способ транспортировки нефти с высоким газовым фактором иллюстрируется следующими примерами, которые не ограничивают область его применения.

Пример 1. Расчет равновесных условий для газовой смеси и смещение равновесных условий путём добавления в качестве термодинамического промотора гидратообразования тетрабутиламмония бромида (ТБАБ).
35

Для равновесного с нефтью состава газа (Таблица 2 на Фиг. 2) рассчитывают равновесное условие гидратообразования в специальной компьютерной программе (например CSMGem, HydraFLASH, EQUI-PHASE Hydrate и др.) и сравнивают с условием транспортировки нефти с высоким газовым фактором.

40 На Фиг. 3 приведена кривая гидратообразования газовой смеси (ГС), в том числе в присутствии ТБАБ, где показано смещение области стабильности гидрата.

По P,T-условиям (P – давление, T – температура) транспортировки нефти (например, P = 50-100 бар, T = 4-17°C, пунктирная линия на Фиг. 3) подбирают степень смещения температуры, необходимую для расширения области стабильности гидрата по всему градиенту P,T-условий транспортировки нефти.
45

В качестве термодинамического промотора гидратообразования по Примеру 1 подобран ТБАБ (см. Таблицу 1 на Фиг. 1) для смещения равновесной температуры на $\geq 3,5^\circ\text{C}$ данного состава газа, который также обладает антиагломерирующим свойством

(следовательно, нет необходимости добавлять антиагломерант). Для достижения требуемого эффекта (стабилизация гидрата) в трубопровод добавляют необходимую концентрацию ТБАБ (≥ 10 % мас.) (Фиг. 1).

5 Тем самым добиваются необходимого условия образования гидратных частиц и их стабильности на всем протяжении трубопровода без принудительного охлаждения нефти в специальных реакторах в отличие от известных аналогов, а также снижают/исключают агрегацию этих частиц.

10 Далее добавляют кинетический промотор гидратообразования для ускорения образования газовых гидратов, выбирая из известных коммерчески доступных соединений, например, из группы поверхностно-активных веществ, например, додецилсульфат натрия.

Пример 2. Расчет равновесных условий для газовой смеси и смещение равновесных условий путём добавления в качестве термодинамического промотора гидратообразования ТГФ.

15 Проводят расчет равновесных условий гидратообразования аналогично Примеру 1, но для другого состава газовой смеси (Таблица 3 на Фиг.4).

На Фиг. 5 приведена кривая гидратообразования газовой смеси (ГС) в том числе в присутствии ТГФ и ТБАБ, где показано смещение области стабильности гидрата.

20 По Р,Т-условиям (Р – давление, Т – температура) транспортировки нефти (например, Р=50-100 бар, Т=8-22°C, пунктирная линия на Фиг. 5) подбирают степень смещения температуры, необходимую для расширения области стабильности гидрата по всему градиенту Р,Т-условий транспортировки нефти.

25 В качестве термодинамического промотора гидратообразования по Примеру 2 подобран тетрагидрофуран (ТГФ), который смещает равновесное условие гидратообразования до необходимых условий (смещение равновесной температуры $\geq 8^\circ\text{C}$).

Для достижения требуемого эффекта (стабилизация гидрата) в трубопровод добавляют необходимую концентрацию ТГФ (≥ 5 % мас.) (Фиг. 2).

30 Далее добавляют кинетический промотор гидратообразования, выбирая из известных коммерчески доступных соединений, например, из группы поверхностно-активных веществ, например, тетрадецилсульфат натрия [K. Okutani, Y. Kuwabara, Y.H. Mori, Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: an experimental study using methane and sodium alkyl sulfates, Chem. Eng. Sci., 63, P. 183-194, 2008, doi:10.1016/j.ces.2007.09.012].

35 Далее добавляют антиагломерант, выбирая из известных коммерчески доступных соединений группы четвертичных аммониевых или фосфониевых солей, например, бутилтрифенилфосфония бромид [патент US5460728A].

40 Тем самым добиваются необходимого условия образования гидратных частиц и их стабильности на всем протяжении трубопровода без принудительного охлаждения нефти в специальных реакторах по примеру описанных выше решений, а также снижают/исключают агрегацию этих частиц.

Для нефтей, содержащих достаточное количество природных антиагломерантов, внесение такого рода добавок не требуется.

45 Пример 3. Расчет равновесных условий для газовой смеси и смещение равновесных условий путём добавления в качестве термодинамического промотора гидратообразования ТБАФ.

Проводят расчет равновесных условий гидратообразования аналогично Примеру 1 для другого состава газовой смеси (Таблица 4 на Фиг. 6).

На Фиг. 7 приведена кривая гидратообразования газовой смеси (ГС) в том числе в присутствии ТБАФ и ТБАБ, где показано смещение области стабильности гидрата.

По Р,Т-условиям (Р – давление, Т – температура) транспортировки нефти (например, Р=50-100 бар, Т=8-22°С, пунктирная линия на Фиг. 3) подбирают степень смещения температуры, необходимую для расширения области стабильности гидрата по всему градиенту Р,Т-условий транспортировки нефти.

В качестве термодинамического промотора гидратообразования по Примеру 3 подобран тетрабутиламмония фторид (ТБАФ), который смещает равновесное условие гидратообразования до необходимых условий и также обладает антиагломерирующим свойством (следовательно, нет необходимости добавлять антиагломерант). Для достижения требуемого эффекта (стабилизация гидрата) в трубопровод добавляют ТБАФ концентрацией 10% мас. для смещения равновесной температуры более чем на 5°С.

Тем самым добиваются необходимого условия образования гидратных частиц и их стабильности на всем протяжении трубопровода без принудительного охлаждения нефти в специальных реакторах в отличие от известных аналогов, а также снижают/исключают агрегацию этих частиц.

Далее добавляют кинетический промотор гидратообразования, выбирая из известных коммерчески доступных соединений, из группы поверхностно-активных веществ, например, цетилтриметиламмонийбромид.

Из приведенных Примеров 1 – 3 можно сделать вывод, что в зависимости от необходимого эффекта (смещение равновесных условий) можно использовать различные известные термодинамические и кинетические промоторы гидратообразования в комбинации с известными антиагломерантами.

Таким образом, из описанного выше можно сделать вывод, что заявителем достигнут заявленный технический результат, а именно:

1 – ускорен процесс получения гидратных частиц в потоке нефти путем добавления кинетических промоторов и смещение равновесных условий гидратообразования для увеличения диапазона Р,Т-условий их стабильности за счёт подбора термодинамических промоторов;

2 – увеличена производительность вследствие того, что не требуются дополнительные реакторы для охлаждения и смещения и, соответственно, гидратообразование не зависит от эффективности этих процессов, так как процесс роста гидратов происходит в самом трубопроводе и ускоряется за счет добавления эффективных кинетических и термодинамических промоторов гидратообразования;

3 – подобраны конкретные химические вещества в качестве термодинамических промоторов (их количество берется из проведенных расчетов) для контроля процесса гидратообразования (условий роста, скорости роста и размера частиц);

4 – значительно упрощено аппаратное оформление транспортировки флюидов за счет отсутствия/уменьшения реакторов или исключения теплообменной системы охлаждения, поскольку процесс гидратообразования протекает в трубопроводе естественным путем, т.е. самопроизвольно, чему способствуют добавляемые в поток флюидов термодинамические и кинетические промоторы гидратообразования;

5 – предотвращено слипание гидратных частиц с помощью добавления в поток флюидов специальных реагентов – антиагломерантов, вследствие чего образованные газовые гидраты являются стабильными на протяжении всего трубопровода и не агломерируются. Появилась возможность осуществлять добычу и транспортировку нефти с высоким газовым фактором по нефтепроводам без стадии предварительного

отделения газа (стабилизации конденсата), так как в первую очередь гидраты образуют легкие углеводородные компоненты, такие как метан, этан, пропан, изобутан и углекислый газ. В результате намеренного контролируемого получения гидрата в трубопроводе с использованием реагентов (термодинамических и кинетических промоторов гидратообразования и антиагломерантов) увеличилась эффективность получения «холодного потока», создано оптимальное обеспечение безопасного режима транспортировки нефти с высоким газовым фактором в широком диапазоне температур на фоне простоты исполнения данного технического решения.

б – снижено давление в трубопроводе за счет связывания и стабилизации в гидрат лёгких углеводородных газов, что позволяет увеличить сроки эксплуатации трубопровода и снижает требования к нему при использовании на месторождениях с высоким газовым фактором.

Заявленное техническое решение соответствует критерию «новизна», предъявляемому к изобретениям, так как из исследованного уровня техники не выявлены технические решения, обладающие заявленной совокупностью признаков, обеспечивающих достижение заявленных результатов.

Заявленное техническое решение соответствует критерию «изобретательский уровень», предъявляемому к изобретениям, так как не является очевидным для специалиста в данной области науки и техники, так как заявленное техническое решение обеспечивает возможность одновременной реализации нескольких задач (снижение давления в трубопроводе, предотвращение разложения гидратных частиц, предотвращение образования гидратных пробок, упрощение аппаратного обеспечения стабильности потока флюидов в трубопроводе) с более высокими потребительскими свойствами.

Заявленное техническое решение соответствует критерию «промышленная применимость», так как может быть реализовано на любом специализированном предприятии с использованием стандартного оборудования, известных отечественных материалов и технологий.

30 (57) Формула изобретения

Способ транспортировки нефти с высоким газовым фактором с использованием контролируемого потока гидратов, заключающийся в том, что рассчитывают равновесное условие гидратообразования с помощью компьютерной программы;

35 сравнивают рассчитанное равновесное условие гидратообразования с условием транспортировки нефти с высоким газовым фактором;

подбирают степень смещения температуры, необходимую для расширения области стабильности гидрата по всему градиенту P,T-условий транспортировки нефти;

40 подбирают подходящий термодинамический промотор гидратообразования, в том числе его концентрацию для подобранной степени смещения температуры;

добавляют подобранный термодинамический промотор гидратообразования для смещения равновесной температуры;

добавляют кинетический промотор гидратообразования для ускорения образования газовых гидратов;

45 при необходимости добавляют антиагломерант для предотвращения агломерации частиц гидрата.

Таблица 1

Термодинамические промотеры гидратообразования

| Промотор | Концентрация, % мас. | Газ/Газ (% мол./% мол.) | Р, бар | Т, К | Смещение по Т, ΔТ, К | Ссылка |
|--------------------------|-------------------------|----------------------------|--------|--------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Тетрагидрофуран (ТГФ) | 4 | CH ₄ | 64,3 | 297,7 | 16-17 | (Mech & Sangwai, 2014) https://doi.org/10.1021/je500841b |
| | | | 53,3 | 296,29 | | |
| | | | 43,5 | 294,73 | | |
| | | | 38,8 | 293,85 | | |
| | 31 | | 292,25 | | | |
| | 23,1 | | 290,45 | | | |
| | 42,3 | | 291,44 | 13-14 | | |
| | 34,9 | | 289,87 | | | |
| | 28,2 | | 288,59 | | | |
| | 1 | | 59,6 | 291,34 | ~10 | |
| 50,1 | | 289,87 | | | | |
| 43,8 | | 288,89 | | | | |
| 0,5 | 32,2 | 285,96 | 8-9 | | | |
| | 21,9 | 283,32 | | | | |
| | 58,4 | 288,7 | | | | |
| | 51,6 | 287,5 | | | | |
| Тетрагидрофуран (ТГФ) | 4 | CO ₂ | 42,9 | 286,35 | ~7 | (Torré et al., 2015) https://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.01.018 |
| | | | 31,9 | 283,82 | | |
| | | | 23,3 | 281,65 | | |
| | | | 34,9 | 288,2 | | |
| | | | 31,3 | 287,5 | | |
| 26 | 286,6 | | | | | |
| 21,5 | 285,5 | | | | | |
| 15,5 | 283,6 | | | | | |

Таблица 1 (продолжение)

| | | | | | | | |
|--------------------------|-------|---------------------------------------------|-----------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Тетрагидрофуран (ТГФ) | 10 | | | 29 | 291,0 | ~11 | (Delahaye et al., 2006) https://doi.org/10.1021/fe050356p |
| | | | | 25 | 290,1 | | |
| | 5,97 | | CO ₂ | 20,4 | 289,3 | ~8 | |
| | | | | 16,1 | 287,7 | | |
| | | | | 35,2 | 289,3 | | |
| | | | | 25 | 288,3 | | |
| | | | | 19,8 | 287,0 | | |
| | | | | 15,1 | 285,9 | | |
| | 10,16 | | | 9,9 | 283,6 | ~11 | |
| | | | | 25 | 289,9 | | |
| 10,97 | | | 20 | 289,2 | ~11 | | |
| | | | 15,2 | 287,7 | | | |
| | | | 10 | 285,8 | | | |
| | | | 30,2 | 290,7 | | | |
| 2 | | CO ₂ /H ₂ (39,9/60,1) | 24,3 | 289,9 | ~8 | | |
| | | | 14,4 | 287,7 | | | |
| | | | 36,9 | 279,6 | | | |
| | | | 27,8 | 278,2 | | | |
| | | | 23 | 277,4 | | | |
| | | | 16,2 | 276,1 | | | |
| | | | 9,9 | 274,4 | | | |
| | | | 23,7 | 279,9 | | | |
| 4 | | | 18,7 | 278,7 | ~11 | | |
| | | | 14,3 | 277,7 | | | |
| | | | 9,6 | 276,4 | | | |
| | | | 5,1 | 275 | | | |
| 11 | | | 23,3 | 283,6 | ~14 | | |
| | | | 19,4 | 283 | | | |
| | | | 14,7 | 282 | | | |
| | | | 10 | 280,7 | | | |
| | | | 5,3 | 279,2 | | | |
| Тетрагидрофуран (ТГФ) | | | | | (H. J. Lee et al., 2010) https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.05.026 | | |

Таблица 1 (продолжение)

| | | | | | | |
|---------------------------------------------------------------|-------|---------------------------------------------------------------|--------|-------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Тетрагидрофуран (ТГФ) | 20 | CH ₄ /C ₂ H ₆ (93,4/6,6) | 12,7 | 288,2 | 18-34 | (C. Y. Sun et al., 2010) https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.04.021 |
| | | | 10,3 | 286,7 | | |
| | | | 8 | 285,2 | | |
| | | | 5,3 | 283,2 | | |
| | | CH ₄ /C ₃ H ₆ (71,6/28,4) | 14,9 | 288,2 | 11-18 | |
| | | | 12,2 | 286,7 | | |
| | | | 9,7 | 285,2 | | |
| | | CH ₄ /C ₂ H ₆ (55,4/44,6) | 6,8 | 283,2 | 6,7-8,5 | |
| | | | 18,6 | 288,2 | | |
| | | | 13,9 | 286,2 | | |
| CH ₄ /C ₂ H ₆ (38,2/61,8) | 11,1 | 284,7 | 3-5 | | | |
| | 8,6 | 283,2 | | | | |
| | 20,8 | 286,7 | | | | |
| CH ₄ /C ₃ H ₆ (16,8/83,2) | 16,4 | 285,2 | 0-3 | | | |
| | 12,7 | 283,7 | | | | |
| | 9,6 | 282,2 | | | | |
| Тетрагидрофуран (ТГФ) | 4 | CO ₂ /N ₂ (17/83) | 29 | 284,7 | ~12 | (Kang et al., 2001) https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00460-5 |
| | | | 22,1 | 283,2 | | |
| | | | 16,3 | 281,7 | | |
| | | | 11,5 | 280,2 | | |
| | 11 | 129,05 | 292,15 | ~15 | | |
| | | 93,05 | 290,4 | | | |
| | | 60,7 | 287,85 | | | |
| | 4 | 21,2 | 281,45 | ~13 | | |
| | | 128,2 | 295,15 | | | |
| | | 88,6 | 293,25 | | | |
| 4 | 47 | 289,65 | | | | |
| | 18,95 | 284,5 | | | | |
| | 11,4 | 281,85 | | | | |
| 4 | 95,25 | 291,85 | | | | |
| | 75,7 | 290,85 | | | | |
| | 36,6 | 286,95 | | | | |
| | | 17,7 | 282,45 | | | |

Таблица 1 (продолжение)

| | | | | | | | |
|-------------------------------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|--|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | 11 | | 90,86 58,1 32 13,2 53,2 43,3 32,9 25,1 16,7 11 | 295,45 292,15 289,35 284,15 296 293,8 291,9 290,1 286,9 284,2 | ~17 | | |
| | 4 | | | | ~7 | | |
| Тетрагидрофуран (ТГФ) | 19,1 | CH ₄ /C ₂ H ₆ /C ₃ H ₈ (90/7/3) | 53,1 41 32,2 24,8 16,7 10,2 | 299,2 297,4 295,5 293,7 291 288,3 | ~10 | | (S, Lee et al., 2013) https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.042 |
| | | | 52,9 43,9 32,7 24,9 16,6 | 299 297,8 295,4 293,2 290,7 | | | |
| Тетрагидрофуран (ТГФ) | 19,1 | CH ₄ | 78,1 69,2 62,4 50,8 40,8 31,4 19,4 | 302,2 301,9 300,7 300,2 298,6 297,2 294,7 | ~20 | | (Kumar et al., 2018) http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2017.05.014 |
| | | | 71,7 62,1 48,7 39,9 30,4 | 298,7 297,5 295,7 294,5 294,0 | | | |
| Тетрагидрофуран (ТГФ)/NaCl | 19,1/2,2 | CH ₄ | | | | | |

Таблица 1 (продолжение)

| | | | | | | |
|------------------------------------|-----------------|------|-------|-------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) | СН ₄ | 5 | 6-7 | 21,5 | 292,3 | (Sun and Sun, 2010) https://doi.org/10.1021/je100183s |
| | | | | 12 | 290,5 | |
| | | | | 70,4 | 288,4 | |
| | | | | 57,3 | 287,8 | |
| | | | | 46,9 | 287,1 | |
| | | | | 38,1 | 286,2 | |
| | | | | 32,6 | 285,2 | |
| | | | | 27,2 | 283,4 | |
| | | | | 22,15 | 282,7 | |
| | | | | 61,9 | 290,3 | |
| | | | | 50,6 | 289,5 | |
| | | | | 40,4 | 288,6 | |
| 10 | ~9 | 31,9 | 287,8 | | | |
| | | 26,8 | 287,2 | | | |
| | | 21 | 286,3 | | | |
| | | 15,4 | 285,3 | | | |
| | | 10,1 | 284,2 | | | |
| | | 55,2 | 291,5 | | | |
| | | 42,4 | 290,6 | | | |
| | | 31,9 | 289,6 | | | |
| | | 25,1 | 288,8 | | | |
| | | 20 | 288,3 | | | |
| | | 17 | 287,8 | | | |
| | | 14 | 287,3 | | | |
| 20 | ~11,5 | 52,3 | 292,3 | | | |
| | | 45,7 | 291,8 | | | |
| | | 39,5 | 291,2 | | | |
| | | 33,6 | 290,7 | | | |
| | | 26,7 | 290,1 | | | |
| | | 20 | 289,1 | | | |
| | | 14,8 | 288,2 | | | |
| | | 28,2 | ~12,5 | 52,3 | 292,3 | |
| | | | | 45,7 | 291,8 | |
| | | | | 39,5 | 291,2 | |
| | | | | 33,6 | 290,7 | |
| | | | | 26,7 | 290,1 | |
| 20 | 289,1 | | | | | |
| 14,8 | 288,2 | | | | | |

Таблица 1 (продолжение)

| | | | | | | | |
|------------------------------------|-------|--|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) | 45 | | | 41,2 | 291,2 | ~12 | (Arjmandi et al., 2007) https://doi.org/10.1021/je700144p |
| | | | | 37,2 | 290,8 | | |
| Тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) | 5 | | Природный газ: CH ₄ /C ₂ H ₆ /C ₃ H ₈ /i- C ₄ H ₁₀ / n-C ₄ H ₁₀ /i- C ₅ H ₁₂ /N ₂ /CO ₂ / (87,32/5,67/1,68/0, 23/0,40/0,10/3,24/1 ,36) | 31,4 | 290,2 | (-1)-6 | |
| | | | | 24,5 | 289,3 | | |
| | | | | 19,1 | 288,6 | | |
| | | | | 13,4 | 287,4 | | |
| | | | | 95,1 | 290,9 | | |
| | | | | 54,2 | 286,9 | | |
| | | | | 34,8 | 284,5 | | |
| | | | | 28,5 | 283,5 | | |
| | | | | 20,7 | 282,3 | | |
| | | | | 9,8 | 280,3 | | |
| Тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) | 10 | | | 58,1 | 289,0 | 0,4-7,5 | |
| | | | | 36,9 | 286,9 | | |
| | | | | 17,2 | 284,1 | | |
| | | | | 11,4 | 283,1 | | |
| Тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) | 43 | | | 79,6 | 292,4 | 1,7-13,5 | |
| | | | | 49,7 | 290,6 | | |
| | | | | 8,3 | 286,1 | | |
| Тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) | 5 | | CH ₄ | 41,3 | 296,7 | (-1)-5,5 | (Arjmandi et al., 2007) https://doi.org/10.1021/je700144p |
| | | | | 21,1 | 292,6 | | |
| | | | | 15,8 | 291,6 | | |
| | | | | 10,9 | 290,1 | | |
| | | | | 35,8 | 298,1 | | |
| | | | | 24,9 | 296,1 | | |
| | | | | 16,3 | 294,1 | | |
| | | | | 11,3 | 292,6 | | |
| | | | | 15,4 | 295,6 | | |
| | | | | 12,0 | 294,7 | | |
| 8,0 | 293,3 | | | | | | |
| Тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) | 10 | | | 17,4 | 296,9 | 1,5-8 | |
| | | | | 12,1 | 295,6 | | |
| Тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) | 20 | | | 8,0 | 293,3 | 6,5-10 | |
| | | | | 17,4 | 296,9 | | |
| Тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) | 30 | | | 12,1 | 295,6 | 6-11 | |
| | | | | 8,1 | 294,2 | | |

Таблица 1 (продолжение)

| | | | | | | |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------|------|-------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Тetraбутиламмония бромид (ТБАБ) | 10 | $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ (90/7/3) | 52,2 | 289,2 | 0,3-3 | (S. Lee et al., 2013) https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.042 |
| | | | 42,9 | 288,5 | | |
| | | | 33,3 | 287,7 | | |
| Тetraбутиламмония фторид (ТБАФ) | 40 | $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ (90/7/3) | 24,2 | 286,5 | 3-6 | (S. Lee et al., 2013) https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.042 |
| | | | 16,5 | 285,1 | | |
| | | | 52,7 | 291,7 | | |
| Тetraбутиламмония фторид (ТБАФ) | 60 | $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ (90/7/3) | 42 | 290,8 | 0,5-4 | (S. Lee et al., 2013) https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.042 |
| | | | 35,8 | 290,4 | | |
| | | | 28,3 | 289,6 | | |
| Тetraбутиламмония фторид (ТБАФ) | 10 | $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ (90/7/3) | 18,9 | 288,1 | 7-14 | (S. Lee et al., 2013) https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.042 |
| | | | 52,1 | 289,6 | | |
| | | | 42,5 | 289,0 | | |
| Тetraбутиламмония фторид (ТБАФ) | 33 | $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ (90/7/3) | 33 | 288,3 | 14-21 | (S. Lee et al., 2013) https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.042 |
| | | | 24,5 | 287,0 | | |
| | | | 16,5 | 285,8 | | |
| Тetraбутиламмония фторид (ТБАФ) | 45 | $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ (90/7/3) | 61,4 | 297,2 | 11-18 | (Z.-G. Sun et al., 2002) https://doi.org/10.1021/jc0102199 |
| | | | 50,3 | 296,2 | | |
| | | | 38,6 | 295,7 | | |
| Цикло пентан | Не зависит от концентрации, гидрат образуется | C_5H_8 | 26 | 295,1 | ~19 | (Z.-G. Sun et al., 2002) https://doi.org/10.1021/jc0102199 |
| | | | 14 | 294 | | |
| | | | 64,8 | 303,5 | | |
| Цикло пентан | Не зависит от концентрации, гидрат образуется | C_5H_8 | 49,5 | 303,0 | ~19 | (Z.-G. Sun et al., 2002) https://doi.org/10.1021/jc0102199 |
| | | | 38 | 302,6 | | |
| | | | 25 | 302,1 | | |
| Цикло пентан | Не зависит от концентрации, гидрат образуется | C_5H_8 | 13,6 | 301,5 | ~19 | (Z.-G. Sun et al., 2002) https://doi.org/10.1021/jc0102199 |
| | | | 60,7 | 300,5 | | |
| | | | 49,1 | 299,8 | | |
| Цикло пентан | Не зависит от концентрации, гидрат образуется | C_5H_8 | 38,4 | 299,4 | ~19 | (Z.-G. Sun et al., 2002) https://doi.org/10.1021/jc0102199 |
| | | | 26,1 | 298,8 | | |
| | | | 13,9 | 298,4 | | |
| Цикло пентан | Не зависит от концентрации, гидрат образуется | C_5H_8 | 73,1 | 301,9 | ~19 | (Z.-G. Sun et al., 2002) https://doi.org/10.1021/jc0102199 |
| | | | 56,4 | 300,2 | | |
| | | | 38,2 | 297,8 | | |

Таблица 1 (продолжение)

| | | | | | | |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | стехиометрического состава (5,6% мол.) | | 25,5 16,8 10,3 | 295,2 292,7 289,8 | | |
| Циклопентан | Не зависит от концентрации, гидрат образуется стехиометрического состава (5,6% мол.) | CH ₄ /CO ₂ /N ₂ (50/40/10) | 70 58 45 31 17 | 298,4 297,0 294,3 295,5 292,2 | ~17 | (Zang et al., 2020) https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.1118566 |
| Циклогексан | Не зависит от концентрации, гидрат образуется стехиометрического состава (5,6% мол.) | CH ₄ | 94,86 80,21 72,82 49,6 34,36 22,12 | 291,6 290,6 289,8 287,5 285,0 282,0 | ~7,5 | (Z.-G. Sun et al., 2002) https://doi.org/10.1021/je0102199 |
| 1,3-диоксолан | 4,1 | CO ₂ | 34,5 29 24,2 19,8 14,8 | 283,6 282,1 280,8 279,2 277,2 | ~2 | (Torré et al., 2015) http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.01.018 |
| | 10,2 | | 35,8 31,4 25,9 21,3 16 | 285,4 284,0 283,2 282,2 280,4 | ~4 | |
| 1,4-диоксан | 11,1 | CH ₄ | 89,4 67,5 43,8 17,4 | 292,9 290,7 287,3 280,5 | ~11 | (Seo et al., 2001) https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00580-5 |
| Ацетон | 3,1 | CH ₄ /CO ₂ (29,9/70,1) | 52,8 41,6 32,2 | 282,85 281,1 279,35 | -1,7 | (Partoon et al., 2016) http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.12.02 |

Таблица 1 (продолжение)

| | | | | | | | |
|-----------------|------|---|------|-------|--------|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ацетон | 9 | | | 53,6 | 283,15 | -1,4 | (Маекава, 2011) http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2011.01.01 |
| | | | | 51,3 | 282,85 | | |
| | | | | 41,7 | 281,65 | | |
| | 14,5 | | | 37,1 | 280,75 | | |
| | | | | 31,9 | 279,85 | | |
| | | | | 26,8 | 279,25 | | |
| | 19,5 | | | 50,5 | 282,95 | -1,2 | |
| | | | | 41,8 | 282,05 | | |
| | | | | 33,2 | 280,65 | | |
| | 4 | 9 | | 50,3 | 283,35 | -0,8 | |
| | | | | 42,2 | 282,25 | | |
| | | | | 33,6 | 281,2 | | |
| 10 | | | | 39,8 | 281,4 | -1 | |
| | | | | 34,8 | 280,5 | | |
| | | | | 28,1 | 279,0 | | |
| | | | | 21,3 | 276,7 | | |
| | | | | 16,3 | 274,4 | | |
| | | | | 11,8 | 271,6 | | |
| | | | | 33,3 | 278,7 | | |
| 20 | | | 32,4 | 278,5 | -2 | | |
| | | | 29,4 | 277,8 | | | |
| | | | 26,8 | 277,2 | | | |
| 40 | | | 22,1 | 276,2 | -2 | | |
| | | | 16,4 | 274,5 | | | |
| | | | 11,5 | 272,5 | | | |
| CO ₂ | 10 | | 24,7 | 276,8 | -2 | | |
| | | | 20,9 | 276,0 | | | |
| | | | 15 | 274,1 | | | |
| CO ₂ | 20 | | 10 | 271,9 | -3 | | |
| | | | 13,4 | 271,0 | | | |
| | | | 12,2 | 270,4 | | | |
| CO ₂ | 40 | | 10,1 | 269,2 | -3 | | |
| | | | 13,4 | 271,0 | | | |
| | | | 12,2 | 270,4 | | | |

Таблица 1 (продолжение)

| | | | | | | |
|-------------|-----------------|-----------------|-------|-------|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ацетон | 8,8 | CH ₄ | 76,9 | 288,7 | ~7 | (Seo et al., 2001) https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00580-5 |
| | | | 41,1 | 284,5 | | |
| Изопропанол | 2 | CH ₄ | 19,2 | 279,1 | -0,8 | (Маекава, 2008) http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2008.02.00 |
| | | | 108 | 286,4 | | |
| | | | 99 | 285,7 | | |
| | | | 88 | 284,7 | | |
| | | | 77 | 283,5 | | |
| | | | 68 | 282,2 | | |
| | | | 59 | 280,9 | | |
| | | | 50 | 279,3 | | |
| | 43 | 277,9 | | | | |
| | 37 | 276,3 | ~0,2 | | | |
| | 30 | 274,3 | | | | |
| | 104 | 286,2 | | | | |
| | 89 | 285,0 | | | | |
| | 74 | 283,4 | | | | |
| | 60 | 281,5 | | | | |
| | 58 | 281,3 | | | | |
| 40 | 277,9 | | | | | |
| 33 | 276,3 | ~1 | | | | |
| 86 | 285,5 | | | | | |
| 73 | 284,2 | | | | | |
| 59 | 282,3 | | | | | |
| 16,4 | CH ₄ | 44 | 279,8 | ~2 | | |
| | | 33 | 277,2 | | | |
| | | 101 | 287,0 | | | |
| | | 96 | 286,5 | | | |
| | | 90 | 286,0 | | | |
| | | 80 | 285,1 | | | |
| | | 69 | 284,0 | | | |
| | | 65 | 283,5 | | | |
| 54 | 281,8 | | | | | |
| 44 | 280,0 | | | | | |

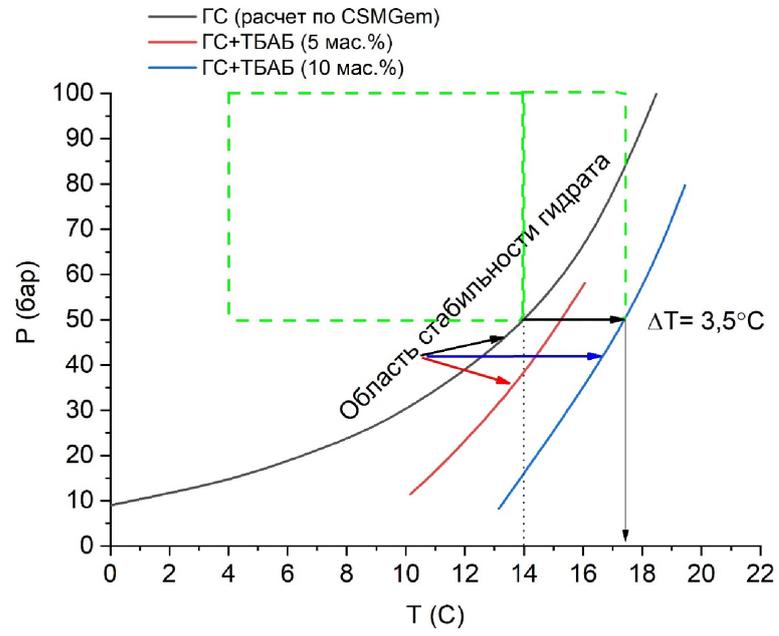
Таблица 1 (продолжение)

| | | | | | | |
|----------------|-------------------------------------------|-----------------|------|-------|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | 20 | СН ₄ | 35 | 278,1 | ~1,5 | |
| | | | 26 | 275,7 | | |
| Изопропанол | 10 | СН ₄ | 22 | 274,0 | 2-37 | (Sizikov & Manakov, 2014) http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.03.014 |
| | | | 104 | 286,8 | | |
| | | | 88 | 285,5 | | |
| | | | 71 | 283,9 | | |
| | | | 60 | 282,5 | | |
| | | | 49 | 280,8 | | |
| | | | 35 | 278,0 | | |
| | | | 31 | 276,9 | | |
| | | | 2,9 | 257,1 | | |
| | | | 4,2 | 259,9 | | |
| Изопропанол | 16,4 | СН ₄ | 6,7 | 263,7 | ~2 | (Ohmura et al., 2004) http://dx.doi.org/10.1021/ie0498089 |
| | | | 8,8 | 265,8 | | |
| | | | 14,6 | 269,9 | | |
| | | | 17,4 | 270,3 | | |
| | | | 21,9 | 272,6 | | |
| | | | 54,6 | 282,2 | | |
| | | | 46,8 | 280,9 | | |
| | | | 38,9 | 279,1 | | |
| | | | 29,9 | 276,8 | | |
| | | | 21,7 | 274,1 | | |
| γ-Бутиролактон | Стехиометрическое соотношение (5,6% мол.) | СН ₄ | 20,4 | 273,6 | ~2 | (J.-W. Lee et al., 2010) http://dx.doi.org/10.1021/jp106466s |
| | | | 51 | 281,6 | | |
| | | | 44,6 | 280,7 | | |
| | | | 39,7 | 280,0 | | |
| | | | 33,2 | 278,8 | | |
| | | | 27,2 | 276,8 | | |
| | | | 52,5 | 285 | | |
| | | | 48,2 | 284,2 | | |
| | | | 43,3 | 283,5 | | |
| | | | 38,3 | 282,7 | | |
| 33,5 | 281,8 | | | | | |
| Циклогексанон | | | | | | |

Таблица 2. Пример компонентного состава газовой смеси по Примеру 1.

| Компонент | C ₁ | C ₂ | C ₃ | i-C ₄ | i-C ₅ | n-C ₅ | N ₂ | CO ₂ |
|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|
| Содержание компонентов, моль % | 87,32 | 5,67 | 1,68 | 0,23 | 0,4 | 0,1 | 3,24 | 1,36 |

Фиг.2

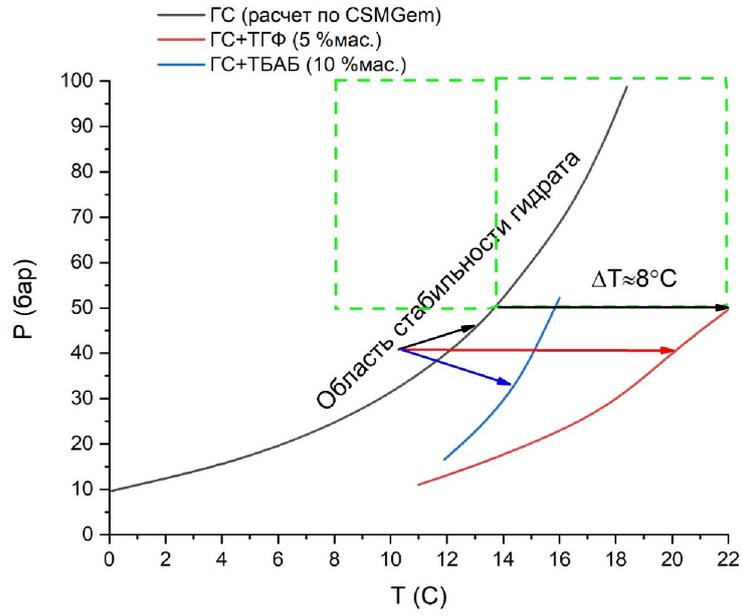


Фиг. 3

Таблица 3. Пример компонентного состава газовой смеси по Примеру 2.

| Компонент | C ₁ | C ₂ | C ₃ | i-C ₄ | i-C ₅ | n-C ₅ | N ₂ | CO ₂ |
|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|
| Содержание компонентов, моль % | 89,58 | 5,6 | 1,33 | 0,2 | 0,3 | 0,09 | 2,7 | 1,2 |

Фиг.4

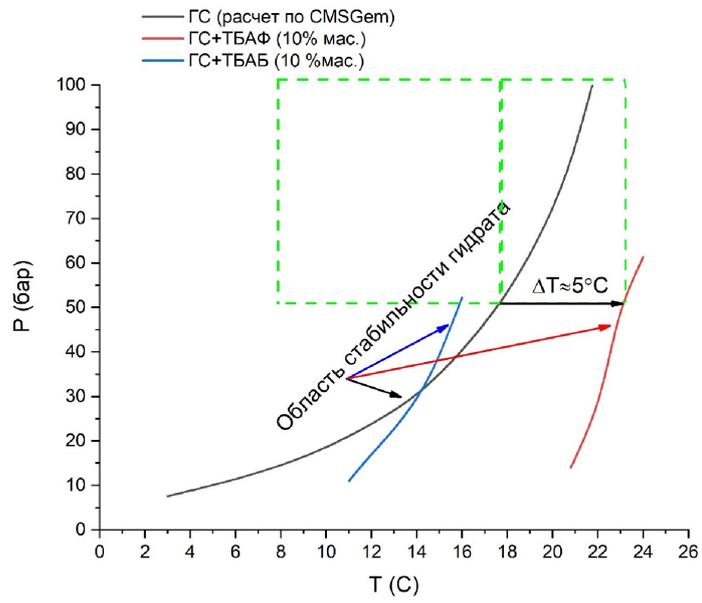


Фиг.5

Таблица 4. Пример компонентного состава газовой смеси по Примеру 3.

| Компонент | C ₁ | C ₂ | C ₃ | i-C ₄ | i-C ₅ | n-C ₅ | N ₂ | CO ₂ |
|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|
| Содержание компонентов, моль % | 78,8 | 12,7 | 5,4 | 2,1 | 0,86 | 0,1 | 0,01 | 0,03 |

Фиг.6



Фиг.7