

УДК 541.183.27 : 542.934.1

ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ

С. Ш. Бык и В. И. Фомина

В обзоре излагаются современные представления о газовых гидратах, как о нестехиометрических клатратах с общей формулой $M \cdot nH_2O$. Описаны известные типы гидратов, их кристаллическая структура. Рассмотрена термодинамика гидратообразования. Описаны методы определения состава гидратов. Подробно изложены фактические данные, касающиеся гидратов индивидуальных газов и органических жидкостей, смешанных гидратов (бинарных и многокомпонентных). Рассмотрен вопрос стабилизации гидратов вспомогательным газом. Представлены данные о плотности гидратных кристаллов и физической кинетике процесса гидратообразования. Приведены полученные методами статистической механики уравнения, основанные на использовании потенциалов Ленарда-Джонса и Кихара, позволяющие вычислять основные термодинамические свойства гидратов. Рассмотрены вопросы промышленного использования гидратов (опреснение морской воды, разделение газовых и жидких смесей и т. д.). Излагаются теоретические основы ингибирования процессов гидратообразования. Библиография — 180 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1097
II. Современные представления о газовых гидратах	1099
III. Условия образования гидратов	1100
IV. Методы получения и определения состава гидратов	1101
V. Термодинамика процессов гидратообразования	1104
VI. Стабилизирование гидратов с помощью «вспомогательного газа»	1106
VII. Гидраты индивидуальных газов и летучих органических жидкостей	1107
VIII. Смешанные гидраты	1116
IX. Вычисление условий гидратообразования и составов твердой и газовой фаз	1123
X. Использование принципов статистической механики при изучении газовых гидратов	1127
XI. Физическая кинетика образования гидратов	1129
XII. Плотность гидратных кристаллов	1130
XIII. Промышленное использование газовых гидратов	1131
XIV. Предотвращение процессов гидратообразования	1131

I. ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты представляют собой твердые кристаллические вещества, напоминающие своим внешним видом снег или рыхлый лед с общей формулой $M \cdot nH_2O$, где M — молекула гидратообразователя. Исследования газовых гидратов представляют значительный теоретический интерес, поскольку они позволяют сформулировать общие закономерности, описывающие своеобразные физические свойства обширной группы клатратных соединений*, у которых кристаллическая решетка построе-

* Современные представления о газовых гидратах как о нестехиометрических клатратах изложены в гл. II настоящего обзора.

на из молекул воды, но, тем не менее, заметно отличается от решетки обычного льда (стабильность при температурах $>0^\circ$, наличие полостей строго фиксированного диаметра и т. д.).

Практический интерес к газовым гидратам связан со следующими обстоятельствами. Ряд процессов, осуществляемых в нефтедобывающей, газовой и нефтехимической промышленности, сопровождается образованием углеводородных гидратов, забивающих трубопроводы и аппаратуру. Для предотвращения гидратообразования необходимо знать условия образования гидратов при различных составах газовой фазы, температурах, давлениях и других параметрах, определяющих этот процесс. Следует также отметить три перспективных направления промышленного использования газовых гидратов: 1) опреснение морской воды (в настоящее время уже известны работающие полупромышленные установки); 2) разделение бинарных и многокомпонентных газовых и жидких смесей; 3) хранение газов.

Впервые газовый гидрат хлора получен Дэви в 1811 г.¹ при охлаждении насыщенного хлором водного раствора до 9° . В первой половине XIX столетия таким же способом были получены гидраты Br_2 , SO_2 и H_2S .

В течение 50—90-х годов благодаря работам Кальете, Вроблевского, Вилларда, Форкрана и других исследователей¹ стали известны гидраты, образуемые CO_2 , CS_2 , C_2H_2 , PH_3 , AsH_3 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , N_2O , Ar , Kr , Xe .

Затем была изучена большая группа так называемых «двойных гидратов»*, образуемых H_2S или H_2Se с углеводородами и их галоидоприводными (преимущественно жирного ряда): CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ и др., а также гидратов, образуемых смесями: $\text{CO}_2 + \text{PH}_3$, $\text{CS}_2 + \text{PH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CCl}_4$ и гидратов, получаемых из галоидзамещенных углеводородов жирного ряда и таких соединений как C_2H_4 , CO_2 , SO_2 и ряд других.

В первой трети XX века исследования газовых гидратов были главным образом связаны с уточнением условий образования уже известных гидратов и получением некоторых новых (CF_4 , CHF_3 , SO_2Cl_2 , I_2 и др.)¹⁻³. Заметно возрос интерес к изучению газовых гидратов в 30—40-х годах после опубликования первой работы Гаммершмидта⁴, который, изучив гидраты индивидуальных углеводородов жирного ряда C_1 — C_4 , показал, что серьезные затруднения, возникшие при транспорте природного газа, связаны с образованием в газопроводах так называемых «смешанных гидратов». В эти годы появилось большое количество работ, посвященных уточнению равновесных условий гидратообразования отдельных углеводородов, их смесей, составу гидратов, методам ингибирования процессов гидратообразования. Все эти вопросы достаточно полно освещены в монографии Дитона и Фроста⁵. В результате фундаментальных исследований, проведенных Штапельбергом⁶⁻¹⁸, Клауссеном^{19, 20}, а также Полингом и Маршем²¹, в 50-х годах были определена структура гидратных кристаллов, значительно расширены представления о «смешанных гидратах», изучено стабилизирующее влияние посторонних газов, рассмотрена термодинамика процессов гидратообразования и ряд других вопросов.

В конце 50-х и начале 60-х годов появились теоретические работы, посвященные статистической механике газовых гидратов²²⁻²⁹. В 60—66-х годах было экспериментально доказано существование при высоких давлениях гидратов кислорода и азота^{30, 31} и получили дальнейшее развитие теоретические исследования³²⁻³⁷.

* Как будет показано ниже, «двойные гидраты» представляют собой один из частных случаев «смешанных гидратов».

II. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГАЗОВЫХ ГИДРАТАХ

В настоящее время в литературе³⁸, посвященной структуре газовых гидратов, получила признание точка зрения, впервые высказанная Никитиным³⁹⁻⁴³. Согласно этой точке зрения, газовые гидраты (образованные индивидуальными газами или их смесями) представляют собой нестехиометрические соединения включения, «газовые клатраты»,^{28, 44, 45} у которых «включенные» молекулы газа удерживаются метастабильной, построенной из молекул воды кристаллической решеткой «хозяина» с помощью ван-дер-ваальсовых сил.

Исследования Клауссена^{19, 20}, Полинга и Марша²¹, Штакельберга и Мюллера^{8, 9} и Манделькорна⁴⁶ однозначно показали, что газовые гидраты кристаллизуются в одной из двух кубических структур (I или II). При этом взаимодействие между молекулами воды, из которых построена решетка, осуществляется за счет водородной связи.

Гидраты структуры I описываются пространственной группой $Oh^3 = Pm\bar{3}n$ и характеризуются параметром кристаллической решетки 12 Å. Элементарная ячейка построена из 46 молекул воды, в ней расположено 8 полостей, доступных газовым молекулам, в том числе 2 «малых» полости и 6 «больших». «Малые» полости структуры I представляют собой правильные пентагональные додекаэдры со средним свободным диаметром $\sim 5,1$ Å; каждая из 6 «больших» полостей является тетрадекаэдром с величиной среднего свободного диаметра $\sim 5,8$ Å, образованным двумя противоположащими шестиугольниками и 12 пятиугольниками, расположенными между ними.

Гидраты структуры II описываются пространственной группой $Oh^7 = Fd\bar{3}n$ с параметром кристаллической решетки 17,4 Å. Элементарная ячейка построена из 136 молекул воды, содержит 24 полости, в том числе 16 «малых» и 8 «больших». «Малые» полости, так же как у структуры I, представляют собой пентагональные додекаэдры, но несколько деформированные, в результате чего средняя величина свободного диаметра ~ 5 Å. «Большие» полости структуры II представляют собой гексадекаэдры, каждый из которых построен из 4 шестиугольников и 12 пятиугольников. Средний свободный диаметр такой полости $\sim 6,7$ Å.

Если эффективный диаметр молекулы гидратообразователя ($d_{\text{эфф.}}^{M_1}$) $< 5,1$ Å, тогда в присутствии воды образуется гидрат структуры I, у которого, в принципе, могут быть заполнены все 8 полостей (гидраты Ag, CH₄, H₂S и др.) и, следовательно, идеальной формулой такого гидрата будет $8M_1 \cdot 46 \text{ H}_2\text{O}$ или $M_1 \cdot 5,75 \text{ H}_2\text{O}$, где M_1 может быть молекулой Ag, CH₄, H₂S и т. д. Если же $5,8 \text{ Å} > d_{\text{эфф.}}^{M_2} > 5,1 \text{ Å}$, тогда молекулами гидратообразователя заполняются только 6 больших полостей: в этом случае идеальной формулой гидрата будет $6M_2 \cdot 46 \text{ H}_2\text{O}$ или $M_2 \cdot 7\frac{2}{3} \text{ H}_2\text{O}$ ($M_2 = \text{C}_2\text{H}_6, \text{Cl}_2, \text{SO}_2$ и т. д.). При одновременном наличии в газовой смеси двух видов молекул (смесь $M_1 + M_2$) образуется так называемый «смешанный гидрат» с идеальной формулой $2M_1 \cdot 6M_2 \cdot 46 \text{ H}_2\text{O}$, который можно рассматривать как твердый раствор^{28, 40, 41, 42} с составом, изменяющимся при плавлении гидрата. Примером «смешанного гидрата» структуры I может служить $2\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 46 \text{ H}_2\text{O}$.

Для гидрата структуры II применимы аналогичные рассуждения. Если $5 \text{ Å} < d_{\text{эфф.}}^{M_3} < 6,7 \text{ Å}$ ($\text{C}_3\text{H}_8, i\text{-C}_4\text{H}_{10}, \text{CHCl}_3$ и др.), то идеальной формулой гидрата будет $8M_3 \cdot 136 \text{ H}_2\text{O}$ или $M_3 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$. Для смеси $M_3 + M_4$ (при условии: $d_{\text{эфф.}}^{M_4} < 5 \text{ Å}$) образующийся «смешанный гидрат» характеризуется идеальной формулой $16M_4 \cdot 8M_3 \cdot 136 \text{ H}_2\text{O}$ или $2M_4 \cdot M_3 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$; например, $2\text{H}_2\text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ или $2\text{CH}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$.

На рис. 1 и 2 представлены схематически гидраты структур I и II.

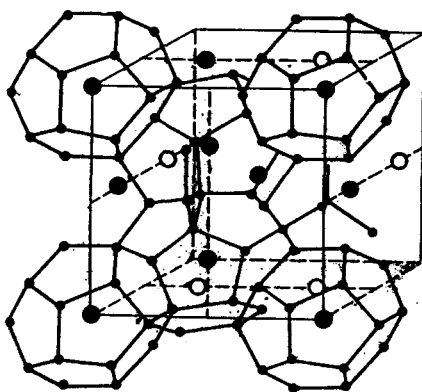


Рис. 1

Рис. 1. Кристаллическая решетка газового гидрата структуры (I)
Рис. 2. Кристаллическая решетка газового гидрата структуры (II)

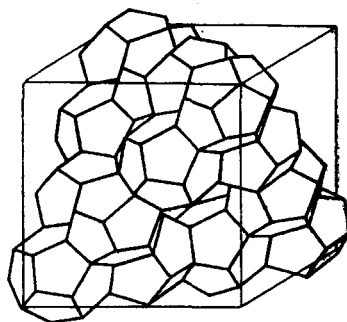


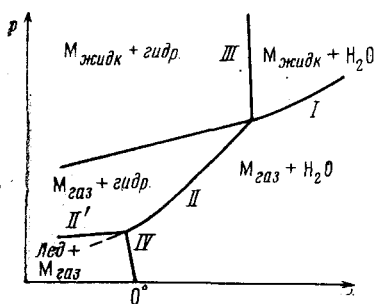
Рис. 2

III. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ

Наглядное представление об условиях образования гидратов согласно уравнению $M + nH_2O \rightleftharpoons M \cdot nH_2O$ может быть получено при рассмотрении диаграммы гетерогенного равновесия в координатах $P-t$, предложенной Роозебутом⁴⁷ и приведенной в одной из работ Штакельберга¹⁰. На этой диаграмме (рис. 3): а) кривая I — характеризует давление насыщенного пара гидратообразователя P_M , в свою очередь насыщенного парами воды; б) кривая II — давление пара гидратообразователя M над гидратом в присутствии жидкой воды; в) кривая II' — давление пара M над гидратом в присутствии льда. г) кривая III — зависимость температуры плавления гидрата от давления; д) кривая IV — снижение температуры замерзания воды при растворении в ней под давлением гидратообразователя M.

Как видно из диаграммы рис. 3, область существования гидратов расположена слева от кривых II и III. Пересечение этих кривых дает так называемую «критическую точку разложения гидрата» P_K , которая одновременно является верхней квадрупольной точкой системы; в этой точке существуют гидрат + $M_{газ}$ + $M_{жидк.}$ + вода. Следует отметить, что у гидратов, образуемых такими газами как Ar , CH_4 , C_2H_4 , Kr , He , N_2 , O_2 точка P_K отсутствует, поскольку из-за низких значений критической температуры кривая I для упомянутых выше газов обрывается еще до пересечения с кривой II. Пересечение кривых II' и II дает так называемую «нижнюю квадрупольную точку», в которой сосуществуют гидрат + лед + вода + $M_{газ}$. Если давление в системе ниже P_K , то гидрат при нагревании (при переходе через кривую II) разлагается на воду и газ.

Если давление в системе выше P_K , то при повышении температуры (переход через кривую III) гидрат разложится на две жидкие фазы H_2O и $M_{жидк.}$. Кривая III сама по себе характеризует зависимость $P-t_{плвл.}$ для конденсированных систем. У гидратов эта кривая практически вертикальна. Наклон

Рис. 3. Фазовая диаграмма $P-t$

кривой влево или вправо ($\frac{dt}{dp} < 0$ или $\frac{dt}{dp} > 0$) будет зависеть от того, насколько объем твердого гидрата больше или меньше образовавшейся при плавлении гидрата жидкой фазы *. Из приведенного выше уравнения образования гидрата вытекает представление о давлении диссоциации ($P_{\text{дисс.}}$). Очевидно, что каждый гидрат характеризуется при данной температуре определенной величиной $P_{\text{дисс.}}$. В принципе $P_{\text{дисс.}} = P'_M + P'_{\text{H}_2\text{O}}$, где P'_M — давление паров гидратообразователя М над гидратом и $P'_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление паров воды над кристаллической решеткой того же гидрата, построенной из молекул H_2O . Практически $P_{\text{дисс.}} \approx P'_M$ (поскольку $P'_M \gg P'_{\text{H}_2\text{O}}$).

Из указанных выше соображений следует, что при постоянной температуре существует два граничных условия ⁴⁸, определяющих возможность существования гидрата: 1) $P'_M < P_M$ и 2) $P'_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{H}_2\text{O}}$, т. е. равновесное давление паров М над твердым гидратом (P'_M) должно быть меньше, чем давление P_M в системе и одновременно равновесное давление паров воды над гидратным кристаллом ($P'_{\text{H}_2\text{O}}$) должно быть меньше, чем парциальное давление паров воды ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) в этой же системе. Исследования, проведенные многими авторами, показали ^{4, 5}, что это второе условие практически соблюдается только при наличии в системе капельно-жидкой воды (т. е. при 100%-ной влажности при данной температуре).

Зависимость между равновесным давлением гидратообразователя М над гидратом (обычно его в литературе обозначают просто символом P) и температурой описывается известным уравнением ⁴⁹⁻⁵¹ $\lg P = A - B/T$, где T в °К. Таманн и Криг ⁵² показали, что для большинства газовых гидратов связь между равновесным давлением и температурой может быть представлена уравнением типа

$$t = a(\lg P + B).$$

Диаграммы ⁵³, построенные в полулогарифмической шкале для метана, этана, пропана и изо-бутана хорошо отражают характер линейной зависимости между $\lg P$ и t и позволяют интерполяцией легко находить равновесные условия гидратообразования для каждого из этих углеводородов.

IV. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ГИДРАТОВ

Экспериментальные методы получения гидратов рассмотрены в работах Фроста и Дитона ⁵¹, Гаммершмидта ⁴, обзорах Чаплинского ^{2, 3}. Гидраты могут образовываться как в замкнутой системе (случай наиболее удобный для лабораторных исследований), так и в проточной (газопроводы, аппараты нефтехимических производств).

Процесс образования гидратов можно в принципе сравнивать с кристаллизацией из пересыщенного раствора или застыванием переохлажденного расплава ². Поэтому на процесс гидратообразования могут быть перенесены общие закономерности, сформулированные Эйкенем ⁵⁴ для явлений кристаллизации. Процесс гидратообразования заметно облегчается ⁴ при увеличении скорости газового потока, насыщенного парами воды, пульсации давления, внесения маленьких кристалликов гидрата или других зародышей кристаллизации (например, кристалликов AgI^{55}).

Из самого определения газовых гидратов как нестехиометрических клатратов следует, что в формуле $M \cdot n\text{H}_2\text{O}$ величина n является перемен-

* У гидратов структуры I $dt/dp > 0$; для структуры II $dt/dp < 0$ ¹⁰.

ной *, зависящей от степени заполнения полостей **. Минимального значения величина n достигает при полном заполнении всех полостей клатратного кристалла молекулами гидратообразователя.

В этом смысле можно говорить об «идеальной» формуле гидрата. Для гидратов структуры I идеальная формула $8M \cdot 46 H_2O$ или $M \cdot 5,75 H_2O$ (в случае заполнения только 6 больших полостей $6M \cdot 46 H_2O$ или $M \cdot 7\frac{2}{3} H_2O$). У гидратов структуры II чаще всего заполненными бывают 8 больших полостей ($d_{эф} < 6,7 \text{ \AA}$) идеальная формула такого гидрата $8M \cdot 136 H_2O$ или $M \cdot 17 H_2O$.

1. Прямое экспериментальное определение состава

Прямое определение состава гидрата производится следующим образом^{2, 51}: определенное количество жидкой воды и сжатого газа помещают в толстостенную стеклянную трубку при температуре около 0° и, периодически встряхивая, выдерживают эту систему несколько суток. После полного связывания воды в гидрат трубку охлаждают ниже той температуры, при которой $P_{дисс.} = 1 \text{ атм}$, и удаляют избыток газа, не связавшегося с водой. Затем гидрат разлагают при нагревании и измеряют объем выделившегося газа, после чего из соотношения между исходным количеством воды и объемом выделившегося газа вычисляют состав гидрата.

Следует отметить, что для одних и тех же гидратов многими авторами были получены весьма разноречивые данные^{51, 55}. Это объясняется, в первую очередь, несопоставимостью условий проведения эксперимента и серьезными методическими затруднениями, возникающими при его осуществлении. Из многочисленных работ, посвященных непосредственному экспериментальному определению состава гидратов, наиболее прецизионными являются работы Маршалла и сотр.⁵⁷ и Секотти⁵⁵. Первые определяли состав гидрата метана в интервале давлений $150\text{—}680 \text{ атм}$, при вычислениях учитывались сжимаемость метана и его растворимость в воде. Этими же авторами был обнаружен интересный факт: окклюзия воды образовавшейся решеткой гидрата препятствует проведению до конца реакции взаимодействия между газом и водой.

Секотти изучал процесс образования гидратов пропана непосредственно в газовой фазе в присутствии микрокристалликов AgI , которые, как это было им показано, служат эффективными катализаторами процесса гидратообразования. В этом случае результат эксперимента не искажался окклюзией жидкой фазы (водной или углеводородной) кристаллической решеткой гидрата. При температуре несколько выше нижней квадрупольной точки им был найден для пропанового гидрата состав $C_3H_8 \cdot 19,7 H_2O$ (что соответствует 86%-ному заполнению больших полостей). Секотти впервые высказал предположение, что гидрат пропана, по аналогии с гидратом брома⁵⁸, характеризуется тетрагональной структурой. К числу прямых экспериментальных методов определения состава гидратов относится метод, впервые предложенный Бигорне⁵⁹. Последний установил, что если гидрат образуется из водного раствора соли (например, $NiSO_4$), которая сама по себе не реагирует с гидратообразователем (ClO_2), то после образования гидрата количество «свободной» воды в системе уменьшится, поскольку часть ее превратится в гидратную

* Согласно Ван-дер-Ваальсу (внуку) и Платтеу^{28, 55} с ростом температуры вдоль кривых II и III на диаграмме $P\text{—}t$ степень заполнения полостей гидратной решетки возрастает, т. е. величина n уменьшается.

** Если гидрат образуется непосредственно из водного раствора, например, гидрат окиси этилена⁵⁶.

решетку, а концентрация соли в растворе соответственно возрастет. Зная убыль гидратообразователя в системе, легко вычислить состав гидрата. На изложенном выше принципе основана прецизионная работа Хаяно и Такаси⁶⁰, которые определили состав гидрата изобутана ($M \cdot 17,1H_2O$) с помощью серии растворов NaCl различной концентрации.

2. Полуэмпирический расчетный метод определения состава гидратов

Этот метод, впервые предложенный Форкраном⁶¹ и усовершенствованный Шеффером и Майером⁶², позволяет определять величину n в нижней квадрупольной точке, т. е. в точке пересечения двух кривых «лед — гидрат — газ» и «вода — гидрат — газ». Как указывалось выше, каждая из этих кривых описывается уравнением типа $\lg P = A - B/T$, в котором константы A и B находятся опытным путем. Число молекул воды, связанных с одной молекулой гидратообразователя, вычисляется по элементарной формуле

$$n = \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{Q}$$

где ΔH_1 и ΔH_2 — мольные теплоты образования гидрата из жидкой воды и льда, а Q — мольная теплота плавления льда (при $0^\circ Q = 1430 \text{ кал/моль}$). Величины ΔH_1 и ΔH_2 для конкретного гидрата вычисляют обычным методом, комбинируя приведенное выше уравнение с уравнением Клаузиуса — Клапейрона:

$$T \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta V}$$

Таким образом были определены для нижней квадрупольной точки составы гидратов метана, этана, пропана и природного газа⁴⁹⁻⁵¹.

Этим же методом Ван-Клифф и Диепен³¹ вычислили состав впервые полученных ими при высоких давлениях гидратов кислорода и азота. Вычисления были достаточно строгими: учитывалась плотность гидратных кристаллов, растворимость газа в воде и его коэффициент сжимаемости. Для гидрата азота в нижней квадрупольной точке ($t = -1,3^\circ$; $P = 141,5 \text{ атм}$) был найден состав $N_2(6,01 \pm 0,23)H_2O$, а для гидрата кислорода ($t = -1,0^\circ$; $P = 104,2 \text{ атм}$), величина $n = 6,06 \pm 0,21$.

Интересно при этом отметить, что даже при $P > 100 \text{ атм}$ не все полости гидратной решетки полностью заполнены.

К числу непрямых методов определения n следует отнести метод, предложенный Стронгом и Миллером⁴⁸.

Применяя закон действия масс к реакции образования гидрата пропана $C_3H_8 + nH_2O \rightleftharpoons C_3H_8 \cdot nH_2O$ (гидр.) в терминах активности:

$[a_{C_3H_8}][a_{H_2O}]^n = K[a_{C_3H_8 \cdot nH_2O}]$ и, перейдя затем к летучестям, авторы получили выражение $f_2(a)^n = f_1(a_1)^n = K$, где f_2 — летучесть пропана в равновесии с гидратом и чистой жидкой водой, f_1 — летучесть пропана в равновесии с гидратом и водным раствором, a — активность чистой жидкой воды ($a = 1$); a_1 — активность воды в растворе. Из приведенного выше уравнения следует:

$$n = \frac{\lg(f_2/f_1)}{\lg(a_1/a)} = \frac{\lg f_1 - \lg f_2}{-\lg a_1}$$

Используя в процессе гидратообразования водные 2M растворы метанола, этанола, ацетона и КОН, Стронг и Миллер при $1,9^\circ$ получили для

всех четырех растворов величину $n \approx 6$. Следует отметить, что этот результат не согласуется с величинами n для гидрата пропана, найденными другими исследователями⁵¹ ($n=17,95$).

V. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Вопросы, связанные с вычислением энергии образования гидратов, энтропии и энтальпии этого процесса, работы расширения кристаллической решетки гидрата подробно рассмотрены Штакельбергом¹³. На основании общей предпосылки, что простые газовые гидраты образуются из молекул воды и гидратообразователя с помощью ван-дер-ваальсовых сил и что в энергетическом отношении кристаллическая решетка газового гидрата очень мало отличается от решетки обыкновенного льда¹², Штакельберг высказал предположение, что энтропия реакции $M_{\text{газ.}} + n H_2O_{\text{тв.}} = M \cdot n H_2O_{\text{гидр.}}$ равна энтропии замерзания 1 моля газа (ΔS):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2.$$

В этом случае ΔS_1 (энтропия конденсации 1 моля газа) согласно Трутону равна -21 кал/град , а ΔS_2 (энтропия замерзания 1 моля сжиженного газа) составляла -1 кал/град , и, следовательно, $\Delta S = -22 \text{ кал/град}$. По аналогии с процессом физической адсорбции, согласно Эйкену⁵⁴, энергия образования гидрата $W_{\text{адс.}} = W_{\text{гидр.}} \approx -\sqrt{21 T_{\text{кип.}} \cdot 8000}$, где $T_{\text{кип.}}$ — температура кипения гидратообразователя при атмосферном давлении в °К, 8000 кал/моль — теплота парообразования воды, не входящей в псевдокристаллические группы; отсюда $W_{\text{гидр.}} \approx -400 \sqrt{T_{\text{кип.}}}$.

Изменение термодинамического потенциала (ΔG) в процессе гидратообразования описывается в этом случае уравнением (для 273° К)

$$\Delta G = W_{\text{гидр.}} - T \Delta S = -400 \sqrt{T_{\text{кип.}}} + 6000. \quad (1)$$

Одновременно

$$\Delta G = RT \ln P_{\text{дисс.}} \quad (2)$$

где $P_{\text{дисс.}}$ — давление диссоциации гидрата в атмосферах.

Комбинируя уравнения (1) и (2), легко получить зависимость

$$\lg P_{\text{дисс.}} = 4,8 - 0,32 \sqrt{T_{\text{кип.}}} \quad (3)$$

Уравнение (3), связывающее $P_{\text{дисс.}}$ с температурой кипения гидратообразователя, справедливо только при 0°. Для

$$t > 0^\circ (M_{\text{газ.}} + n H_2O_{\text{жидк.}} \rightarrow M \cdot n \cdot H_2O_{\text{гидр.}})$$

Штакельберг получил уравнение в общей форме:

$$4,57 \lg P_{\text{дисс.}} = -400 \sqrt{T_{\text{кип.}}} - n1437 + 22T + 1437T/273. \quad (4)$$

С помощью уравнения (3) он вычислил $P_{\text{дисс.}}$ при 0° для хорошо изученных гидратов и полученные величины сопоставил с опытными данными (табл. 1).

Как уже упоминалось выше, одним из основных условий существования гидрата является соотношение⁴⁸: $P'_M = P_{\text{дисс.}} < P_M$, где P_M — давление насыщенного пара гидратообразователя.

Пользуясь комбинированным уравнением Клаузиуса — Клапейрона и Трутона $\lg P_M = 4,60 - 0,0169 t_{\text{кип.}}$ и уравнением (3), можно получить граничное

ТАБЛИЦА 1

М	$T_{\text{кип.}}$ °К	Экспериментальные $P_{\text{дисс.}}$, атм	Вычисленные $P_{\text{дисс.}}$, атм
CH_4	112,0	26	26
C_2H_6	171,0	5,5	4,2
C_2H_4	180,0	5,2	3,2
C_2H_2	189,0	5,7	2,5
C_3H_8	228,0	1,0 (1,7)	0,9

условие образования гидрата ($P_M = P_{\text{дисс.}}$): $t_{\text{кип.}} = 60^\circ$. Таким образом, газы и летучие органические жидкости с $t_{\text{кип.}} > 60^\circ$ не могут образовывать гидратов. Обширный экспериментальный материал согласуется с этим утверждением (исключение составляет хлороформ, у которого $t_{\text{кип.}} = 61^\circ$).

Энтальпия образования гидратов

Штакельберг показал^{7, 13}, что для процесса $M_{\text{газ.}} + n H_2O_{\text{жидк.}} \rightleftharpoons M \cdot n H_2O_{\text{гидр.}}$ энтальпия, вычисленная на основании калориметрических и тензиметрических измерений для $n \approx 6$, колеблется в пределах от -14 до -17 ккал/моль; при $n \approx 9$ от -19 до -20 ккал/моль и при $n \approx 17$ от -29 до -32 ккал/моль. Для процесса $M_{\text{тв}} + n H_2O_{\text{тв}} \rightleftharpoons M \cdot n H_2O_{\text{гидр.}}$ практически равны нулю как энтальпия (± 2 ккал/моль), так и энтропия (± 5 кал/град). Одновременно с этим Штакельберг установил, что в случае образования «двойных гидратов»



энтальпии и энтропии довольно значительны ($\Delta H = 70$ ккал/моль и $\Delta S = -200 \div -250$ кал/град).

Работа расширения кристаллической решетки гидрата при увеличении диаметра молекул, внедряющихся в его внутренние полости, была вычислена Штакельбергом и Янсом¹⁴.

В результате тщательно проведенных рентгенографических измерений параметров кристаллической решетки гидратов структуры I и II они установили, что параметры a увеличиваются с ростом диаметра молекул гидратообразователя. Так, изменение $d_{\text{эфф.}}$ от 5,2 до 5,7 Å увеличивает параметр решетки структуры I на 1%. Такой же эффект обнаружен у структуры II в случае «двойных гидратов», где увеличение a становится заметным при $d_{\text{эфф.}} > 6,3$ Å. Очевидно, что величина работы расширения кристаллической решетки гидрата, производимая большими молекулами, позволяет оценить устойчивость гидрата.

Исходя из общего определения, работа расширения $-W_{\text{расш}} = \int_{v_0}^v p dv$, где P — давление диссоциации гидрата, и введя величину коэффициента сжимаемости гидрата, характеризующего силы, противостоящие процессу расширения решетки, $\chi = -\frac{1}{v_0} \cdot \frac{dv}{dp}$, авторы¹⁴ получили для работы расширения следующее выражение

$$-W_{\text{расш.}} = \frac{[9Na_0^4 (\Delta a)^2]}{8 \cdot 2 \cdot \chi \cdot a_0^3 \cdot 41} = \frac{8,3 \cdot 10^{21} \cdot a_0^3}{\chi} \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)^2 \text{ кал} \quad (5)$$

где a_0 — параметр нормальной решетки (до расширения); $a = a_0 + \Delta a$ — параметр расширенной решетки.

Переходя к численным значениям: $\chi = 4 \cdot 10^{-5}$, $a_0 = 12 \cdot 10^{-8}$ см (структура I) и $a_0 = 17,3 \cdot 10^{-8}$ см (структура II), можно получить в окончательном виде:

$$-W_I = 36 \left(100 \frac{\Delta a}{a_0} \right)^2 \text{ кал (структура I)} \quad (6)$$

$$-W_{II} = 107 \left(100 \frac{\Delta a}{a_0} \right)^2 \text{ кал (структура II).} \quad (7)$$

Выполненная работа расширения кристаллической решетки повышает химический потенциал молекулы гидратообразователя на величину $\Delta\mu$:

$$-W_{\text{расш.}} = \Delta\mu = RT \ln(P/P_0). \quad (8)$$

Из этого уравнения следует, что при повышении химического потенциала возрастает $P_{\text{дисс.}}$ гидрата и при этом, следовательно, «верхняя квадрупольная точка» гидрата смещается в сторону более низких температур. Это понижение критической температуры разложения гидрата ($\Delta T_{\text{крит.}}$) описывается уравнением

$$\Delta T = (-W_{\text{расш.}} T) / (\lambda_{\text{гидр.}} - \lambda_{\text{м}}) = -W_{\text{расш.}} T / \lambda \quad (9)$$

где $\lambda_{\text{гидр.}}$ — теплота реакции $M \cdot n H_2O \rightarrow M_{\text{газ.}} + n H_2O_{\text{жидк.}}$; $\lambda_{\text{м}}$ — теплота испарения гидратообразователя, λ — теплота реакции $M \cdot n H_2O \rightarrow M_{\text{жидк.}} + n H_2O$.

Для структуры I (при $n \approx 6$) $\lambda_I \approx 10\,000$ кал, λ_{II} (при $n \approx 17$) = 25 000 кал и, следовательно, после подстановки в (9) соответствующих значений $W_{\text{расш.}}^I$ и $W_{\text{расш.}}^{II}$ может быть получена приближенная формула

$$\Delta T = 1,1 \left(100 \frac{\Delta a}{a_0} \right)^2 \quad (10)$$

справедливая для структур I и II.

Из (10) следует, что увеличение решетки на 3% понижает температуру верхней квадрупольной точки на 10°. Этот вывод согласуется с опытными данными¹⁴.

VI. СТАБИЛИЗИРОВАНИЕ ГИДРАТОВ С ПОМОЩЬЮ «ВСПОМОГАТЕЛЬНОГО ГАЗА»

Стабилизирующее влияние на процесс гидратообразования так называемого «вспомогательного газа», т. е. газа, молекулы которого не задерживаются во внутренних полостях гидратной решетки, было впервые обнаружено Виллардом в 1897 г.⁶³ Виллард, изучая гидрат N_2O , установил, что в чистом сжиженном Na_2O при 14° давление разложения образовавшегося гидрата равно 250 атм.

Если опыт проводить при той же температуре, но в присутствии воздуха, то давление разложения гидрата снижается до 100 атм. В 1923 г. Виллард¹ обнаружил еще более интересный эффект: йод, который сам по себе не способен к гидратообразованию ($t_{\text{кип.}}$ 183°) в присутствии кислорода или азота, являющихся гидратообразователями только при очень высоких давлениях³¹, образует кристаллический гидрат кирпично-красного цвета, устойчивый при 3° ($P_{N_2} = 200$ атм) и даже при 8° ($P_{O_2} = 330$ атм). Дальнейшие исследования «эффекта стабилизации», проведенные Штакельбергом и Мейнхольдом¹¹, позволили установить общую опытную закономерность: некоторые газы (N_2 , O_2 , CO_2 и др.), заполняющие лишь незначительную часть полостей гидратной решетки, своим присутствием (как правило при $P > 1$ атм) заметно повышают критическую температуру разложения гидрата. Степень повышения температуры разложения гидрата зависит от природы газа. Так, изучая влияние CO_2 и N_2 на температуру разложения гидратов (CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2) * Штакельберг и Мейнхольд установили, что эффект, достигаемый присутствием CO_2 , вдвое превышает эффект, получающийся в присутствии

* Четыреххлористый углерод образует гидраты только в присутствии стабилизирующего газа.

N_2 ($\sim 10^\circ$ и 5°). Интересно также отметить стабилизирующее влияние *n*-бутана *, который, как это было однозначно установлено в последнее время ⁶⁰, сам по себе не образует гидратов, но тем не менее, присутствуя в качестве одного из компонентов газовой смеси, заметно изменяет величину равновесного давления над «смешанным гидратом». Обширные исследования стабилизирующего влияния «вспомогательных газов» были проведены Баррером и Ружичкой ⁶⁴. Авторы, изучая гидраты хлороформа, установили, что такие газы как H_2 , Ne, N_2 , Ar, O_2 , CH_4 , Kr, Xe, C_2H_4 , C_2H_6 и CO_2 не только заметно изменяют равновесные условия гидратообразования, но и заполняют частично малые полости структуры II, т. е. в этом случае можно говорить не об индивидуальном гидрате хлороформа, а о его «смешанных гидратах».

VIII. ГИДРАТЫ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ГАЗОВ И ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Наиболее полные сведения о гидратах индивидуальных газов и летучих органических жидкостях, отражающие экспериментальный материал, полученный вплоть до 1923 г., содержатся в монографии Шредера ¹. Данные, охватывающие период до 1945 г. и относящиеся в основном к гидратам углеводородных газов, содержатся в монографии Фроста и Дитона ⁵. Работы, охватывающие последнее двадцатилетие, отражены в обзорной части статей Штакельберга ^{10, 11}, фундаментальном справочнике под редакцией Катца ⁶⁵, а также в ряде статей, опубликованных в течение 1960—1966 гг.

Метан. Гидрат метана впервые получил Виллард ⁶⁶ при $t > 0^\circ$ и $P > 1$ атм: максимальная температура, при которой ему удавалось получать гидрат, была $21,5^\circ$. Исследования метанового гидрата затем провели Дитон и Фрост ⁶⁷ и Робертс ⁶⁸, которые изучали зависимость $P-t$ для интервала температур от $0,5$ до $12,8^\circ$. В работе ⁶⁸ исследован также участок диаграммы $P-t$ в области существования льда (от -10 до -5°). Создание аппаратуры, надежно работающей при высоких давлениях, позволило Кабаяси и Катцу ^{69, 70}, получить зависимость $P-t$ при давлениях от 333 атм ($22,5^\circ$) до 762 атм ($28,8^\circ$).

В этом же интервале давлений гидрат метана изучали Кемпбелл и Мак-Леод ⁷¹, которые получили результаты, совпадающие с данными Кабаяси и Катца. В 1964 г. была опубликована работа Маршалла, Сайто и Кабаяси ⁷², в который с помощью специально сконструированной камеры, используя оригинальную методику «скачка давления», изучены гидраты CH_4 в интервале давлений от 157 атм (17°) до 3915 атм (47°). В табл. 2 приведены полученные ими равновесные данные $P-t$.

Ван-дер-Ваальс и Платтеу ²⁸ приводят в своей монографии следующие физико-химические характеристики гидрата CH_4 (структура I):

ТАБЛИЦА 2

$t_{\text{равн.}} \cdot ^\circ C$	$P_{\text{равн.}} \cdot \text{атм}$	$t_{\text{равн.}} \cdot ^\circ C$	$P_{\text{равн.}} \cdot \text{атм}$
17,05	157	28,44	645,3
17,33	157,2	33,55	1093,1
22,05	295,8	37,16	1506,2
21,94	295,1	39,55	1847,2
22,61	332,8	40,5	2033,0
24,9	437,0	41,05	2208,3
25,0	431,8	43,66	2679,2
27,0	561,3	45,16	3152,8
28,4	645,3	46,44	3627,1
		46,88	3915,4

* В связи с этим следует рассматривать как крайне сомнительные указания на возможность образования гидратов *n*-бутана ^{3, 58}.

$P_{\text{дисс.}} = 26 \text{ атм}$ при 0° ; теплота образования из воды и газа равна $14,5 \text{ ккал/моль}$ при 0° ; температура разложения при $P=1 \text{ атм}$ $t=-29,0^\circ$.

Этан. Гидрат C_2H_6 впервые получил Виллард⁷³. Дитон и Фрост⁷⁴ получили зависимость $P-t$ у этанового гидрата в интервале давлений $5,4-54 \text{ атм}$ и температур $0-14,4^\circ$. Робертс⁶⁸ изучил этановый гидрат при давлениях до 64 атм (охватив при этом также область существования жидкой углеводородной фазы). В области отрицательных температур равновесные значения $P-t$ были получены Дитоном и Фростом⁵¹, которые исследовали интервал температур от $-9,6$ до $-1,1^\circ$ и давлений от $3,09$ до $4,51 \text{ атм}$. Полученные ими результаты представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$
$-9,6$	$3,09$
$-6,6$	$3,52$
$-3,5$	$3,99$
$-1,1$	$4,51$

ТАБЛИЦА 4

$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$
$6,73$	$9,6$
$9,66$	$16,42$
$11,52$	21
$14,2$	$32,5$

На основании приведенных выше и полученных ранее^{74,75} равновесных данных для $t>0^\circ$ и давлений до $P=68 \text{ атм}$. Дитон и Фрост вычислили теплоты разложения этанового гидрата при $t>0^\circ$ ($17\,796 \text{ ккал/моль}$) и $t<0^\circ$ (6069 ккал/моль) и определили по методу Форкрана состав гидрата в нижней квадрупольной точке: $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 8,25 \text{ H}_2\text{O}$. Наиболее поздние данные, характеризующие равновесные значения $P-t$ представлены в работе Ремера⁷⁶, выполненной на высоком экспериментальном уровне. Эти данные,

хорошо совпадающие с результатами, полученными другими авторами, представлены в табл. 4.

Ван-дер-Ваальс и Платтеу²⁸ приводят следующие константы этанового гидрата (структура I): $P_{\text{дисс.}} = 5,2 \text{ атм}$ при 0° , максимальная температура существования гидрата $14,5^\circ$, теплота гидратообразования при 0° $\Delta H = 16,3 \text{ ккал/моль}$.

У Штакельберга¹⁰ $\Delta H = 15,0 \text{ ккал/моль}$, т. разл. гидрата $t=15,8^\circ$ при $P=1 \text{ атм}$.

Этилен. Гидрат этилена впервые получил Виллард⁶⁶, который определил $P_{\text{дисс.}}$ гидрата при 0 и 17° ($5,5 \text{ атм}$ и $44,8 \text{ атм}$). Более обширные исследования в этой области проведены Дитоном и Фростом⁶⁷, Кабаяси и Катцем⁶⁹, а также Дипеном и Шеффером⁷⁷, исследовавшими гидрат этилена при давлениях до $50,5 \text{ атм}$. Тщательное определение равновесных значений $P-t$ было проведено Ремером, Селлеком и Сейджем⁷⁶. В табл. 5 приведены полученные ими данные.

Снелл, Отто и Робинсон⁷⁸ изучали условия образования гидрата этилена, а также смеси $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ при давлениях до 612 атм . Полученная ими зависимость $P-t$ представлена на рис. 4.

Для этиленового гидрата (структуры I) Штакельберг¹⁰ приводит следующие значения констант: $P_{\text{дисс.}} = 5,5 \text{ атм}$ при 0° ($5,44$ по данным Дипена), $\Delta H = 15,2 \text{ ккал/моль}$; т. разл. — $13,4^\circ$ при $P=1 \text{ атм}$, состав, найденный Клауссеном²⁰ рентгенографическим методом, $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 7,4 \text{ H}_2\text{O}$.

Ацетилен. Гидрат ацетилена впервые получил из сжиженного газа в 1877 г. Кальете¹. Виллард⁷³ измерил давление паров C_2H_2 над его гидра-

ТАБЛИЦА 5

$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$
$1,5$	$9,26$	$9,6$	$23,75$
$5,22$	$11,41$	$9,76$	$24,7$
$5,16$	$12,18$	$10,2$	$29,1$
$5,55$	$13,81$	$10,5^*$	$26,2^*$
$6,11$	$17,5$	$11,5$	$30,9$
$6,5$	$20,5$	$12,05$	$32,2$
$7,26^*$	$19,1^*$	$19,93$	$34,9$
$8,55$	$21,9$		

* Значения $P_{\text{равн.}}$ занижены.

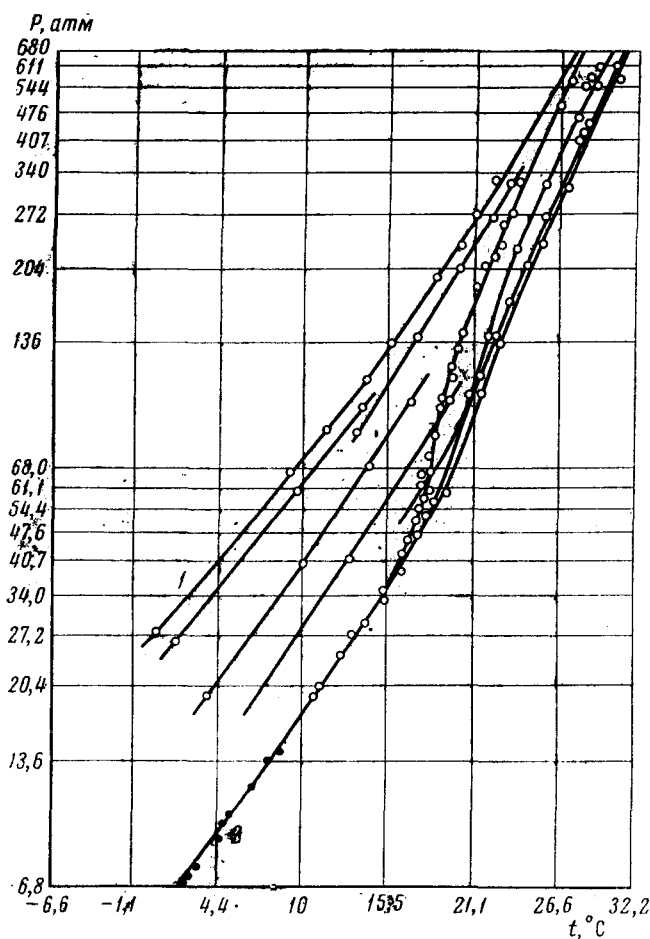


Рис. 4. Условия образования смешанного гидрата, CH_4 (1) и C_2H_4 (2)

том при 0° ($P=5,5 \text{ атм}$) и 17° ($P=44,8 \text{ атм}$). В обзорной таблице Штакельберга¹⁰ приведены: а) т. разл. гидрата $15,4^\circ$ при $P=1 \text{ атм}$.; б) температура верхней квадрупольной точки 16° ; в) теплота образования гидрата $15\,000 \text{ кал/моль}$.

Пропан. Гидрат пропана впервые получил Виллард⁷³. Равновесные значения $P-t$ для этого гидрата определены Дитоном и Фростом^{74, 75}.

Экспериментальные данные Дитона и Фроста представлены в табл. 6.

На основании приведенных выше данных $P-t$ вычислены⁷⁹ теплоты образования пропанового гидрата при $t>0^\circ$ и $t<0^\circ$ и его состав в нижней квадрупольной точке ($\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17,95 \text{ H}_2\text{O}$).

Условия образования пропанового гидрата при высоких давлениях (в области существования жидкой углеводородной фазы) изучали также Вилькокс, Карсон и Катц⁷⁹; Ремер, Селлек и Сейдж⁷⁶ (при температурах от $1,1$ до $5,7^\circ$ и давлениях от $2,4$ до 20 атм) и Теодорович⁸⁰.

Ван-дер-Ваальс и Платтеу²⁸ приводят следующие значения констант пропанового гидрата (структура II): $P_{\text{дисс.}}=1,74 \text{ атм}$ при 0° (у Штакельберга¹⁰ $P_{\text{дисс.}}=1 \text{ атм}$) максимальная температура существования гидрата $t=5,69^\circ$; теплота образования $32\,000 \text{ кал/моль}$ при 0° , параметр кристаллической решетки $17,4 \text{ \AA}$.

Пропилен. Первые сведения о гидрате пропилена содержатся в работе Ремера, Селлека и Сэйджа⁷⁶. Им удалось получить значения $P-t$ для интервала давлений 5—20 атм и температур от 0,5 до 1,7° (интервал давлений охватывает также область существования жидкой углеводородной фазы). Прецизионное исследование пропиленового гидрата, в процессе которого учитывалось даже давление паров воды в системе,

ТАБЛИЦА 6

$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$
—11,95	0,984	+0,222	1,787
— 9,0	1,137	+0,444	1,895
— 6,27	1,318	+0,611	1,901
— 5,56	1,328	+0,723	2,018
— 3,33	1,462	+2,388	2,875
— 0,278	1,698	+3,78	3,958

ТАБЛИЦА 7

$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$
—0,161	4,569	0,493	5,330
—0,134	—	0,558	5,404
—0,113	4,622	0,594	5,452
—0,064	4,674	0,798	5,709
+0,006	4,746	0,897	5,851
0,217	4,988	0,943	5,913
0,325	5,114	0,958	—
0,442	5,253		

провели Кларк, Форд и Глю⁸¹. Полученные ими равновесные данные представлены в табл. 7. Эти авторы получили следующее выражение для летучести (f) пропилена над его гидратом: $\lg f = 24,8309 \pm 0,0001 - (6610 \pm \pm 20) 1/T$ и вычислили теплоту разложения гидрата при $t=0^\circ$ ($\Delta H = 30\,230 \pm 90$ кал/моль). Значения $P-t$ в области отрицательных температур (от —3,7 до —14,7°) были найдены Быком, Фоминой и Скурьятом⁸², получившими для указанного выше температурного интервала уравнение $\lg f = 4,4853 - 1072/T$ и вычислившим для $t < 0^\circ$ теплоту разложения гидрата ($\Delta H = 4920$ кал/моль).

Согласно⁸¹ температура нижней квадрупольной точки пропиленового гидрата равна —0,134°; верхней 0,958°, состав гидрата $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

Изобутан. Первые надежные экспериментальные равновесные $P-t$ данные для гидрата изобутана получили Дитон и Фрост⁸³. Тщательное исследование гидрата изобутана, включающее определение его состава ($i\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) и квадрупольных точек (0° и 847 мм рт. ст. — нижняя точка; 1,8° и 1268 мм рт. ст. — верхняя) провели Хаяно и Усида⁶⁰, которые получили следующие уравнения:

$$\lg P_{\text{мм}} = 29,33 - 7210/T \quad (\text{при } t > 0^\circ)$$

$$\lg P_{\text{мм}} = 9,106 - 1638/T \quad (\text{при } t < 0^\circ)$$

Вычисленные ими теплоты разложения гидрата оказались соответственными равными $\Delta H = 32\,960$ кал/моль ($t > 0^\circ$) и $\Delta H = 7716$ ($t < 0^\circ$).

Сероводород. Гидрат H_2S впервые получил в 1840 г. Веллер¹. Систематические исследования этого гидрата были проведены Форкраном и Виллардом⁸⁴, которые измерили $P_{\text{дисс.}}$ гидрата при 0,5° (1,1 атм.) и 28,5° (16 атм.). Шеффер⁸⁵ определил квадрупольные точки гидрата (—0,389° и 0,917 атм — нижняя точка; 29,6° и 22 атм — верхняя), а Колвиц и Шеффер⁸⁶ его состав: $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Тщательные измерения равновесных значений $P-t$ (система вода — гидрат — $\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$ в области, близкой к температуре замерзания воды) были проведены Райтом и Маасом⁸⁷.

Наиболее обширное исследование системы $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ (в области существования гидратов) провели Селлек, Кармайкл и Сейдж⁸⁶, которые получили равновесные значения $P-t$ для интервала температур от —0,389 до 29,45° и давлений от 0,917 до 22,10 атм. Эти данные приведены в табл. 8.

Эти же авторы для системы гидрат $+H_2O_{\text{жидк.}} + H_2S_{\text{газ}}$ получили уравнение

$$\lg P_{\text{атм.}} = 15,11835 - \frac{6867,98}{T}$$

Двуокись серы. Гидрат SO_2 с т. пл. $4-5^\circ$ был получен в 1829 г.¹

Виллард⁷³, получивший гидрат из жидкого SO_2 , предложил формулу $SO_2 \cdot 6H_2O$. Роозебум⁴⁷ в запаянной стеклянной ампуле определил критическую температуру разложения гидрата SO_2 ($12,1^\circ$) и т. разл. $7,1^\circ$ при $P_{SO_2} = 1 \text{ атм.}$

Таманн и Криг⁵² предложили для гидрата SO_2 уравнения: $t = 16,75(\lg P + 0,4179)$ при $t > -2,6^\circ$ и $t = 41,60(\lg P + 0,4904)$ при $t < -2,6^\circ$, где t — температура гидратообразования; P — давление диссоциации, атм. Эти же авторы установили, что $t = -2,6^\circ$ является эвтектической точкой, в которой гидрат имеет состав $SO_2 \cdot 6H_2O$. Штакельберг¹⁰ приводит следующие значения констант гидрата SO_2 (структура I): $P_{\text{дисс.}} = 0,39 \text{ атм}$ при 0° ; теплота гидратообразования из газообразных SO_2 и $H_2O = 16,6 \text{ ккал/моль}$, параметр кристаллической решетки $11,94 \text{ \AA}$.

Двуокись углерода. Гидрат двуокиси углерода получил в 1882 г. Вроблевский⁸⁹ при температуре $\sim 0^\circ$ и давлении $CO_2 \sim 30 \text{ атм.}$ Для состава гидрата Виллард⁷⁶ предложил формулу $CO_2 \cdot 6H_2O$. Таманн и Криг⁵² измерили $P_{\text{дисс.}}$ гидрата в интервале температур от -20 до -43° ($106,4 \text{ см рт. ст.}$ и $9,2 \text{ см. рт. ст.}$) и получили уравнение $t = 22,0(\lg P - 1,0904)$, где $t, ^\circ\text{C}$ и $P, \text{см. рт. ст.}$

Вайб⁹⁰, изучавший систему $CO_2 + H_2O$ при давлениях до 700 атм. , получил для гидрата CO_2 формулу $CO_2 \cdot 7H_2O$. Дитон и Фрост⁷⁴ получили равновесные данные $P-t$ для широкого интервала температур (включая $t > 0^\circ$).

Унру и Катц⁹¹ изучали условия гидратообразования в системе $CO_2 + H_2O$, вплоть до верхней квадрупольной точки ($9,8^\circ$; $42,4 \text{ атм.}$). Полученные ими данные приведены в табл. 9.

Закись азота (N_2O). Гидрат закиси азота получил Виллард в 1888 г.¹⁷⁹ Он измерил $P_{\text{дисс.}}$ этого гидрата при $-9,1^\circ$ ($P_{\text{дисс.}} = 3,6 \text{ атм.}$) и $10,7^\circ$ ($P_{\text{дисс.}} = 34,7 \text{ атм.}$), а также предложил для него формулу $N_2O \cdot 6H_2O$. Таманн и Криг⁵² получили для гидрата закиси азота уравнение:

$$t = 1,9(\lg P - 0,9795), \text{ где } t, ^\circ\text{C} \text{ и } P_{\text{дисс.}}, ^\circ\text{атм.}$$

Штакельберг¹⁰ приводит следующие константы для гидрата N_2O (структуры I): $P_{\text{дисс.}} = 10 \text{ атм}$ при 0° , т. разл. равна $-19,3^\circ$ при $P_{N_2O} = 1 \text{ атм.}$ Критич. т. разл. $12,0^\circ$; теплота гидратообразования (из воды и газа) $14,7 \text{ ккал/моль}$. Параметр кристаллической решетки $12,03 \text{ \AA}$.

ТАБЛИЦА 8

Гидрат—вода—газ		Гидрат—лед—газ	
$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм.}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм.}$
$-0,389^*$	0,917	0	0,435
$+4,4$	1,55	-15	0,496
$+10$	2,75	$-12,2$	0,556
$+15,5$	5,925	$-9,45$	0,631
$+21,1$	8,79	$-6,6$	0,714
$+26,6$	15,7	$-3,89$	0,803
$+29,6^*$	22,0	$-1,11$	0,891
$-0,389$	0,917*	$-0,233^*$	0,917
$+1,8$	3,4	$-22,7$	0,340
$+18,6$	6,8	—	—
$+22,6$	10,2		
$+25,3$	13,6		
$+27,4$	17		
$+28,8$	20,4		
$+29,45$	22,10*		

* Квадрупольная точка.

Селенистый водород (H_2Se). Гидрат селенистого водорода получен Фокраном в 1902 г.¹ Экспериментальные значения $P-t$ в литературе отсутствуют. Штакельберг¹⁰ приводит следующие константы этого гидрата. $P_{\text{дисс.}} = 0,45 \text{ атм}$ при 0° , т. разл. гидрата $8,0^\circ$ при $P = 1 \text{ атм}$; $t_{\text{критич.}} = 30^\circ$; параметр решетки $12,06 \text{ \AA}$.

Шестифтористая сера (SF_6). Гидрат SF_6 был изучен Сортландом и Робинсоном³⁶. Авторы получили данные $P-t$ для температурного интервала от -9 до 15° , вычислили состав гидрата в нижней ($\approx 0^\circ$) квадрупольной точке: $\text{SF}_6 \cdot 17,02 \text{ H}_2\text{O}$, определили верхнюю квадрупольную точку ($14,0^\circ$ и $19,9 \text{ атм}$), а также вычислили теплоты образования гидрата при $t < 0^\circ$ (5140 кал/моль) и при $t > 0^\circ$ (29570 кал/моль).

ТАБЛИЦА 9

$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$
4,6	20,1
6,0	25,5
7,7	31,8
9,2	36,4
9,2	42,4

$\text{PH}_3, \text{AsH}_3, \text{SbH}_3$.

1. Гидрат PH_3 получил Скиннер¹ путем конденсации паров фосфористого водорода в присутствии воды. Этим же автором были измерены $P_{\text{дисс}}$ при 1° ($P = 2 \text{ атм}$) и $25,0^\circ$ ($P = 16 \text{ атм}$).

По данным Штакельберга¹⁰ $P_{\text{дисс.}} = 1,6 \text{ атм}$ при 0° , т. разл. гидрата $-6,4^\circ$ при $P_{\text{PH}_3} = 1 \text{ атм}$; критич. т. разл. $28,0^\circ$.

2. Гидрат мышьяковистого водорода, по данным Шредера¹, имеет состав $\text{AsH}_3 \cdot 6,14 \text{ H}_2\text{O}$ и характеризуется следующими значениями: $t = 0^\circ$ при $P = 613 \text{ мм рт. ст.}$; $t = 1,6^\circ$ при $P = 760 \text{ мм рт. ст.}$; $t = 21,0^\circ$ при $P = 8,85 \text{ атм}$.

Константы гидрата AsH_3 , согласно Штакельбергу¹⁰: т. разл. $-1,8^\circ$ при $P = 1 \text{ атм}$. Критич. т. разл. $28,3^\circ$.

3. Для гидрата сурьмянистого водорода SbH_3 Шредер¹ приводит величину $P_{\text{дисс.}} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ при $t = 10,9^\circ$.

Хлор. Гидрат хлора, как уже указывалось выше¹, получил в 1810 г. Дэви. Температура разложения этого гидрата (определяемая в запаянной стеклянной ампуле), по данным Шредера⁹², равна $28,7^\circ$.

Ван-дер-Ваальс и Платтеу²⁸ приводят данные для гидрата хлора: $P_{\text{дисс.}} = 252 \text{ мм рт. ст.}$ при 0° ; теплота образования $16,0 \text{ ккал/моль}$; параметр кристаллической решетки $12,03 \text{ \AA}$. Таманн и Криг⁴⁹ предложили для этого гидрата формулу $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и для $t < 0^\circ$ (система лед — гидрат — пар) получили уравнение: $t = 49,0 (\lg P + 0,4757)$, где: $t, ^\circ\text{C}$; $P, \text{мм рт. ст.}$. Тщательное рентгенографическое исследование гидрата хлора было проведено Полингом и Маршем^{21, 93}, а также Алленом⁹⁴. Последний установил, что в нижней квадрупольной точке молекулы Cl_2 (в случае образования гидрата из жидкого хлора) заполняют только 16% малых полостей кристаллической решетки, параметр которого равен $11,82 \text{ \AA}$. В этом случае состав гидрата $\text{Cl}_2 \cdot 7,27 \pm 0,17 \text{ H}_2\text{O}$. Исследования, проведенные Глю⁵⁶, показали, что если гидрат находится в равновесии с газообразным хлором, то в этом случае заполняется 81% малых полостей структуры I, и гидрат характеризуется составом $\text{Cl}_3 \cdot 6,04 \pm 0,13 \text{ H}_2\text{O}$.

Бром (Br_2). Впервые, как уже упоминалось выше, гидрат брома был получен Левигом¹. Роозебум⁴⁷ определил критическую температуру разложения гидрата (в запаянной ампуле) $\approx 6,2^\circ$ и предложил для гидрата формулу $\text{Br}_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$. Таманн и Криг⁵² для $\text{Br}_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ получили уравнение $t = 43,0 (\lg P + 0,2465)$ ($t < 0^\circ$), где $t, ^\circ\text{C}$ и $P, \text{мм рт. ст.}$. Мильдерс²⁸ определила $P_{\text{дисс.}} = 43,90 \text{ мм рт. ст.}$ при 0° , максимальную температуру существования гидрата $5,81^\circ$, теплоту гидратообразования $20,83 \text{ ккал/моль}$ при 0° и предложила для нижней квадрупольной точки состав $\text{Br}_2 \cdot 8,47 \text{ H}_2\text{O}$. Из обзора Штакельберга¹⁰ следует, что гидрат бро-

ма характеризуется структурой I с параметром решетки 12,0 Å. Вместе с тем, Джеффри и Мак-Миллан⁵⁸ предположили в 1963 г., что гидрат брома представляет собой кристалл тетрагональной структуры.

Иод (I₂). Гидрат иода может быть получен, как это экспериментально установил в 1923 г. Виллард¹, только в присутствии «стабилизирующих» газов (N₂, O₂, CO₂). Наиболее высокую положительную температуру 8,0°, при которой кристаллический гидрат иода еще стабилен, удалось получить в присутствии кислорода, находящегося под давлением 300 атм.

Инертные газы (Ar, Kr, Xe). Гидраты Ar, Kr и Xe получил Виллард в 1896 г.⁹⁵, а затем в 1925 г. Форкран⁹⁶. Никитин⁴³ в 1956 г. указал также на способность радона (Rn) к гидратообразованию.

Рентгенографическое исследование гидратов Ar, Kr и Xe было проведено Валлером⁹⁷, который установил, что все три гидрата характеризуются структурой I с идеальной формулой M·5,75 H₂O.

Годжот⁹⁸ получил гидраты Kr и Xe с тяжелой водой Kr·6D₂O и Xe·6D₂O.

Аргон. По данным Дипена, приведенным Ван-дер-Ваальсом и Платтеу²⁸, $P_{\text{дисс.}} = 95,5 \text{ атм}$ при 0° (у Штакельберга¹⁰ $P_{\text{дисс.}} = 105 \text{ атм}$, т. разл. гидрата = -42,8 при $P=1 \text{ атм}$. Таманн и Криг²² получили для аргонового гидрата (Ar·5~6 H₂O) уравнение: $t = 19,6 (\lg P - 2)$, где t , °C и P , атм. Равновесные значения $P-t$ для широкого интервала температур от 1,65 до 31,0° и давлений от 105 до 3780 атм были получены Маршаллом, Сайто и Кабаяси⁷², их данные представлены в табл. 10.

Криптон. По данным Форкрана⁹⁶ $P_{\text{дисс.}} = 14,5 \text{ атм}$ при 0°, и при $t = 12,5^\circ$ $P_{\text{дисс.}} = 47,5 \text{ атм}$. Таманн и Криг⁵² получили для криптонового гидрата уравнение: $t = 21,2 (\lg P - 1,1698)$, где t , °C и P , атм. Штакельберг¹⁰ приводит для (Kr·5~6 H₂O) следующие значения констант: т. разл. — 27,8° при $P=1 \text{ атм}$, теплота гидратообразования 13,9 ккал/моль.

Ксенон. Для ксенонового гидрата, являющегося, по данным Валлера⁹⁷, наиболее стабильным в ряду $\text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe}$, Форкран⁹⁷ измерил $P_{\text{дисс.}}$ при температурах 1,4° ($P=1,45 \text{ атм}$) и 23,5° ($P=17 \text{ атм}$). Штакельберг¹⁰ приводит для Xe ($n \approx 6 \text{ H}_2\text{O}$) следующие значения констант: $P_{\text{дисс.}} = 1,5 \text{ атм}$ при 0° (у Ван-дер-Ваальса и Платтеу²⁸ $P_{\text{дисс.}} = 1,15 \text{ атм}$). Т. разл. гидрата—3,4° при $P=1 \text{ атм}$. Теплота гидратообразования 16,7 ккал/моль; параметр кристаллической решетки 11,97 Å.

Азот. Гидрат азота, как уже указывалось выше, впервые получили Ван-Клифф и Дипен³⁰ в специально сконструированной аппаратуре, позволяющей изучать гидраты при очень высоких давлениях, ~1000 атм. На основании найденных ими экспериментально данных $P-t$ для интервала температур от 0 до 18,0° было получено приведенное ниже уравнение для системы гидрат—вода—газ и вычислена теплота образования гидрата:

$$\lg P_{\text{атм.}} = 14,1293 \pm 0,0006 - \frac{3257 \pm 23}{T};$$

$$\Delta H_1 = 12380 \pm 310 \text{ кал/моль.}$$

ТАБЛИЦА 10

$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$
1,16	105,0	25,6	1807,4
3,7	130,2	26,7	2040,6
2,9	121,2	26,8	2049,8
6,3	167,6	27,7	2204,1
11,8	316,5	28,9	2662,2
11,1	314,8	29,7	3031,4
15,3	494,0	30,4	3336,7
17,8	659,9	31,0	3717,2
19,3	807,5	31,1	3777,4
23,5	1400,1	30,9	3729,1

В дальнейшем эти же авторы³¹ определили равновесные значения $P-t$ при $t < 0^\circ$ для температурного интервала от $-1,17$ до $-4,45^\circ$ и получили уравнение: $\lg P_{\text{атм}} = 5,5598 \pm 0,0002 - (927 \pm 17)/T$, вычислили теплоту гидратообразования $\Delta H_2 = 3810 \pm 110$ кал/моль, а также определили в системе лед — гидрат — газ нижнюю квадрупольную точку гидрата $t = -1,3^\circ$;

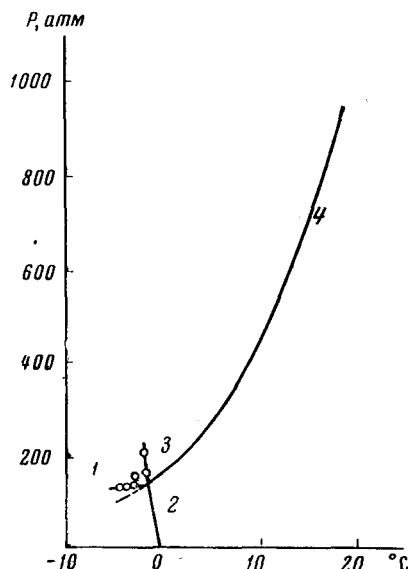


Рис. 5. Условия гидратообразования азота: 1 — гидрат — лед — газ; 2 — лед — вода — газ; 3 — гидрат — лед — вода; 4 — гидрат — вода — газ

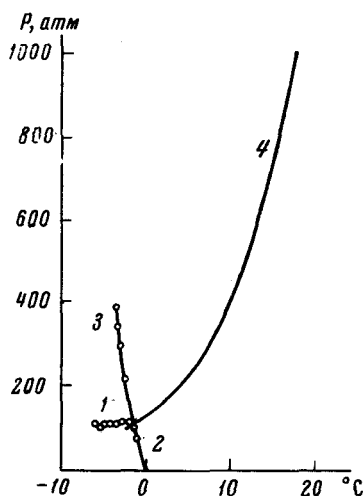


Рис. 6. Условия гидратообразования кислорода: 1 — гидрат — лед — газ; 2 — лед — вода — газ; 3 — гидрат — лед — вода; 4 — гидрат — вода — газ

$P = 141,5$ атм. Скореллированные Ван-Клиффом и Дипеном $P-t$ данные для $N_2 \cdot 6,01 \pm 0,23 H_2O$ * представлены на рис. 5.

Гидраты азота изучали также Маршалл, Сайто и Кабаяси⁵⁷ в широком интервале температур и давлений. Полученные ими экспериментальные значения $P-t$ представлены в табл. 11.

Кислород. Гидраты кислорода впервые получили Ван-Клифф и Дипен³¹ и опубликовали равновесные $P-t$ данные для гидрата кислорода, охватывающие широкий интервал температур от $-1,8$ до $+18,0^\circ$ и давлений от 100 до 938 атм. Этими же авторами предложены уравнения:

$$\lg P_{\text{атм}} = 14,3082 \pm 0,0005 - \frac{3340 \pm 21}{T}$$

(система гидрат — вода — газ)

$$\lg P_{\text{атм}} = 5,1168 + 0,0006 - \frac{838 \pm 38}{T}$$

(система гидрат — лед — газ)

и вычислены теплоты образования гидрата ($O_2 \cdot 6,06 \pm 0,21 H_2O$) — $\Delta H_1 = -11\,840 \pm 260$ кал/моль и $\Delta H_2 = 3190 \pm 160$ кал/моль, соответствующие участкам кривых $P-t$ выше и ниже квадрупольной точки ($t = -1,0^\circ$;

* Состав гидрата вычислен этими же авторами.

ТАБЛИЦА 11

$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$
4,4	245,2	24,6	1665
8,0	362,8	25,7	1825
13,6	628,0	26,0	2030
18,4	1005	27,4	2170
19,8	1135	29,4	2640
21,1	1270	31,6	3130
23,4	1520	32,9	3250

$P=109,2$ атм). Экспериментальные данные Ван-Клиффа и Дипена представлены в табл. 12 и на рис. 6.

ТАБЛИЦА 12

$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$
-1,8	100,5	1,5	139	10,1	373
-1,4	104,0	1,7	142	10,1	376
-1,2	106,2	2,0	147,5	10,3	381
-1,0	108,5	2,7	158	10,6	404
-1,0	108,7	3,6	175	11,0	438
-0,8	110,6	4,7	194	12,1	471
-0,6	113,5	5,0	208	13,1	520
-0,3	116,5	5,3	214	13,2	543
0,0	119,5	5,4	214	14,1	597
0,0	120,2	6,0	232	14,2	599
0,0	120,5	7,0	260	16,0	662
0,5	126,3	8,1	296	16,1	744
0,5	127,5	8,6	308	17,1	836
1,0	136,5	8,8	320	17,6	880
				18,0	938

Гидраты летучих органических жидкостей

В обзорной части работы Штакельберга¹⁰ и монографии Ван-дер-Ваальса и Платтеу²⁸ содержатся характеристики ряда гидратов, образуемых летучими органическими жидкостями. Все эти данные приведены в табл. 13, где содержатся также сведения о некоторых гидратах, взятые из более поздних оригинальных сообщений.

Имеются также указания¹ на существование гидратов таких соединений как CF_4 , CHF_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, C_2F_4 . Гидрат окиси этилена ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) исследовали Глю и Рат⁵⁶, а также Мак-Миллан и Джефрей⁵⁸. Глю и Рат

ТАБЛИЦА 13

Гидрато-образователь	Давление диссоц. при 0° , мм рт. ст.	Температура разложения гидрата, $^\circ\text{C}$ при $P=1$ атм	Максим. температура существования гидрата, $^\circ\text{C}$	Теплота гидратообразования при 0° из газа и воды, ккал/моль	Параметр кристаллическ. решетки, Å	Ссылки на литературу
CH_3Cl	311	7,5	21	18,1	12,00	1 104*
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	251	3,7	22,8	18,0	—	
CH_3Br	187	11,1	14,5	19,5	12,09	
CH_3SH	239	10 (8)	12	16,6	12,12	
ClO_2	160	15,0	18,2	6,5	—	
SO_2Cl_2	—	—	—	—	—	
BrCl	125	14	—	—	—	
CHCl_2F	115	—	8,61	32,7	—	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	201	0,78	4,8	31,9	17,30	
CH_2Cl_2	116	1,7	1,7	29	17,33	
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	555	1,5	0,09	29,4	—	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	152	1,4	0,22	—	—	
CH_3I	74	—	14,3	31,4	17,14	
CHCl_3	50	—	1,6	31	17,33	
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	—	—	—	—	17,44	
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	—	—	—	—	17,53	

* $\text{CHCl}_2\text{F} \cdot 17 \pm 0,5 \text{ H}_2\text{O}$

установили, что гидрат C_2H_4O относится к структуре I. В зависимости от концентрации C_2H_4O в водном растворе, который находится в равновесии с гидратом, имеет место различная степень заполнения полостей гидратной решетки. При температуре конгруэнтного плавления гидрата ($11,1^\circ$) на 100% заполнены все шесть больших полостей кристалла и на 34% — малые полости. Этой степени заполнения отвечает состав $C_2H_4O \cdot 6,89 \pm \pm 0,06 H_2O$.

Гидрат бромхлордифторметана ($CBгClF_2$) изучил Глю⁹⁹, который установил, что этот гидрат относится к структуре II. Гидрат тетрагидрофурана $[(CH_2)_4O \cdot 17H_2O]$ был получен Штакельбергом¹⁸, который определил температуру его плавления $5,1^\circ$.

Исследования этого же гидрата, проведенные Пиндером¹⁰⁰, показали, что температура плавления $(CH_2)_4O \cdot 17H_2O$ зависит от концентрации ТГФ в равновесном растворе.

Гидрат *n*-пропиламина получил Понье¹⁰¹. Структура гидрата диэтиламина изучена Джорданом и Маком¹⁰².

Гидрат третичного бутиламина исследовали Мак-Миллан, Джордан и Джефрей¹⁰³.

VIII. СМЕШАННЫЕ ГИДРАТЫ

Как уже указывалось выше, если гидратообразователем является не индивидуальный газ, а смесь газов или летучих органических жидкостей, то образовавшийся гидрат представляет собой раствор, состав которого изменяется при его плавлении. Такой гидрат обычно называют «смешанным».

Простейшим случаем «смешанного гидрата» являются так называемые «двойные гидраты», образуемые смесью двух видов молекул: $M_1 + M_2$ или $M_3 + M_4$ *.

1. Двойные гидраты, образуемые H_2S и H_2Se

Форкран¹ впервые обнаружил способность к образованию «двойных» гидратов у сероводорода в смеси с другими газами. Несколько позже¹ были получены двойные гидраты селенистого водорода. Форкран установил экспериментальный факт, что H_2S образует гидраты с галоидопроизводными углеводородов жирного ряда. Эти гидраты легко получаются при пропускании влажного H_2S через соответствующую органическую жидкость при $t \sim 0^\circ$.

ТАБЛИЦА 14

1. CH_3Cl	8. $C(NO_2)Cl_3$	15. C_2H_5I	22. C_3H_5Br
2. CH_2Cl_2	9. C_2H_5Cl	16. C_2H_5I	23. <i>i</i> - C_4H_9Cl
3. $CHCl_3$	10. $C_2H_4Cl_2$	17. C_2HCl_3	24. <i>i</i> - C_4H_9Br
4. CCl_4	11. $C_2H_3Cl_3$	18. C_3H_7Cl	
5. CH_3Br	12. $C_2H_2Cl_2$	19. C_3H_7Br	
6. CH_2Br_2	13. C_2H_5Br	20. <i>i</i> - C_3H_7Br	
	14. $C_2H_4Br_2$	21. C_3H_5Cl	

Ниже, в табл. 14, перечислены органические соединения, которые по данным Форкрана легко образуют двойные гидраты.

Наиболее тщательно Форкран изучил систему $H_2S + CHCl_3$, показав, что гидраты, образуемые этой смесью, относятся к структуре II.

* См. разд. I настоящего обзора.

Группа двойных гидратов, образуемых H_2Se и галоидопроизводными углеводородов, была изучена Луи¹. Последний установил, что гидраты типа $M \cdot 2H_2Se \cdot 17H_2O$ образуются из следующих соединений: CCl_4 , $CHCl_3$, CH_3Br , CH_3I , C_2H_5Cl , C_2H_5Br , C_2H_5I , $C_2H_2Cl_2$; $i-C_3H_7Br$; $i-C_4H_9Cl$. Как уже сказано, CCl_4 сам по себе гидратов не образует.

В конце 90-х годов было показано¹, что ацетилен образует двойные гидраты с CCl_4 , $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, CH_3I , $CHBr_3$, C_2H_5Br , CH_2Cl_2 , CH_2I_2 .

Галоидзамещенные углеводороды дают двойные гидраты также с C_2H_4 ; CO_2 ; SO_2 . Известны¹ гидраты таких смесей как $PH_3 + CS_2$, $PH_3 + CO_2$, $(C_2H_5)_2O + CO_2$. Представляет интерес смешанный гидрат¹⁰⁵: $Cl_2 \cdot Br_2 \cdot 7^{2/3} H_2O$ с т. разл. 14° .

Двойные гидраты, образуемые H_2S с углеводородами CH_4 и C_3H_8 , были изучены сравнительно недавно (40—50-е годы). Гидрат смеси $CH_4 + H_2S$ был получен Ноакером и Катцем¹⁰⁶, одновременно с получением равновесных $P-t$ значений ($15-19^\circ$; $47-60$ атм) авторы определили составы сосуществующих равновесных фаз у гидрата $2H_2S \cdot 6CH_4 \cdot 46H_2O$.

Результаты изучения гидрата $2H_2S \cdot C_3H_8 \cdot 17H_2O$, которое провели в 1959 г. Ван-дер-Ваальс и Платтеу²⁹, представляют самостоятельный интерес по следующей причине. До 1959 г. в литературе, посвященной «двойным гидратам», господствовала точка зрения Штакельберга¹², согласно которой образованные сероводородом (или H_2Se) «двойные гидраты» отличаются от других бинарных смешанных гидратов тем, что они являются соединениями постоянного состава с определенной, стабильной величиной давления диссоциации при данной температуре, в то время как все другие двойные гидраты характеризуются переменным составом и соответственно различными значениями $F_{\text{дисс}}$. Ван-дер-Ваальс и Платтеу показали, что гидрат $2H_2S \cdot C_3H_8 \cdot 17H_2O$ ничем, в принципе, не отличается от других двойных гидратов, в которых отсутствует H_2S или H_2Se и представляет собой обычный нестехиометрический бинарный клатрат.

2. Двойные гидраты, образуемые углеводородами

Гидраты, образованные смесью парафинов

Гидратообразование в бинарных системах: (а) $CH_4 + C_2H_6$, (б) $CH_4 + C_3H_8$; (в) $CH_4 + i-C_4H_{10}$ изучали Мак-Леод и Кембел⁷¹; в системах: (г) $CH_4 + C_3H_8$ и (д) $CH_4 + C_2H_6$ — Дитон и Фрост⁵.

Система (а) исследовалась в интервале температур от $11,6$ до $31,0^\circ$ и давлений от 68 до 680 атм (при содержании этана $5,4$ и $19,1\%$).

Для системы (б), содержащей $3,5$ и $5,5\%$ C_3H_8 , равновесные значения $P-t$ были найдены в интервале температур $17,2-31,0^\circ$ и давлении от 68 до 680 атм.

Система (в), содержащая $1,4$ и $4,6\%$ $i-C_4H_{10}$, исследовалась при $15,5-32,2^\circ$ и давлениях $68-680$ атм. Этими же авторами было установлено, что равновесные $P-t$ значения для системы: $CH_4 + n-C_4H_{10}$ (содержащей $0,5$; $2,0$; и $5,3\%$ $n-C_4H_{10}$) совпадают, в пределах ошибок опыта, со значениями $P-t$ для чистого CH_4 . Экспериментальные данные $P-t$ для смеси (г) и (д) приведены в монографии Дитона и Фроста⁵. Система $CH_4 + C_3H_8$ изучалась ими при температурах от 0 до $+6^\circ$ и давлениях от 1 до 50 атм, а система $CH_4 + C_2H_6$ при температурах от 2 до 10° и давлениях от 2 до 60 атм.

Экспериментальные данные $P-t$ Мак-Леода и Кембелла для смесей (а) (газы № 2 и № 3); (б) (газы № 5) и (в) (газы № 8 и № 9) представлены в сводной табл. 15.

ТАБЛИЦА 15

$P_{\text{равн.}}, \text{ атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{ атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{ атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$
Газ № 2		Газ № 3		Газ № 4	
675	28,8	676	30,9	70,4	17,4
612,5	28,02	611	29,9	61,6	19,4
475	25,8	480	281	680	30,7
339	23,4	351	25,8	340	26
239	20,4	137	20,1	476	28,3
137	16,5	103	18,5	612,5	30,5
103	14,6	69	15,6	137	21,4
71,4	11,7			103	20,1
				71,4	17,5
Газ № 5		Газ № 8		Газ № 9	
73	19,9	470	26,8	66,3	21,1
73	19,6	340	24,6	66,3	20,6
341	27,4	332	24,4	137	24,4
476	29,4	207	22,0	138	23,8
615	31,7	485	26,7	229	25
232	25,4	67	15,4	342	27,3
137	23	615	28,9	476	29,3
				624	31,8
				484	29,9
				235	25,1
				138	24,5
				104	22,1

Керзон и Катц¹⁰⁷ получили равновесные $P-t$ данные для 4-фазной, 3-компонентной системы $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_{8\text{жидк.}} + \text{C}_3\text{H}_{8\text{газ.}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{жидк.}}$ в температурном интервале $12,3^\circ \div 22,5^\circ$ и давлениях от 12 до 71,5 атм. Их результаты представлены в табл. 16.

ТАБЛИЦА 16

$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{ атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{ атм}$
22,5	71,5	12,8	15,6
20,9	52,6	16,6	27,7
18,6	35,4	18	34,5
16,6	27,4	21	56,5
14,7	21,0	20,4	50,9
18,5	36,3	21,8	53,6
10,6	12,0	13,6	17,4
17,8	32,5	12,2	17,8
10,8	12,7		

Гидраты, образованные парафино-олефиновыми смесями

Гидратообразование в бинарных системах: (а) $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$, (б) $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$ и (в) $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6$ изучили Снелл, Отто и Робинсон⁷⁸ (а); Отто и Робинсон¹⁰⁸ — (б), а также Ремер, Селлек и Сейдж⁷⁶, Теодорovich⁸⁰, Бык, Фомина и Скурят⁸² (в).

Для системы (а), содержащей от 1,9 до 92,4% C_2H_4 , были получены равновесные $P-t$ данные в интервале температур от $1,1$ до $21,0^\circ$ и давлениях до 600 атм. Несколько значений $P-t$ было также получено⁸²

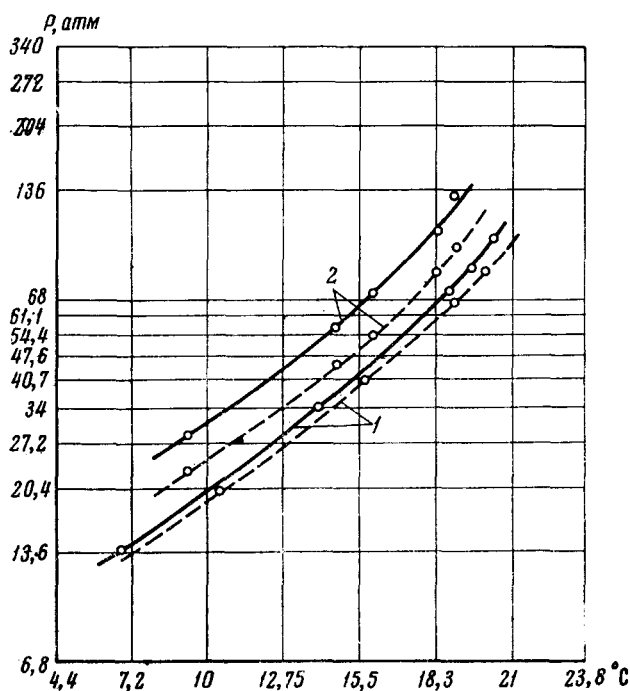


Рис. 7. Условия образования гидратов в смесях, содержащих CH_4 , C_2H_4 и C_3H_6 . 1 — CH_4 —0,326; C_2H_4 —0,606; C_3H_6 —0,068; 2 — CH_4 —0,604; C_2H_4 —0,347; C_3H_6 —0,049. Сплошные кривые—экспериментальные, пунктир—предсказанные

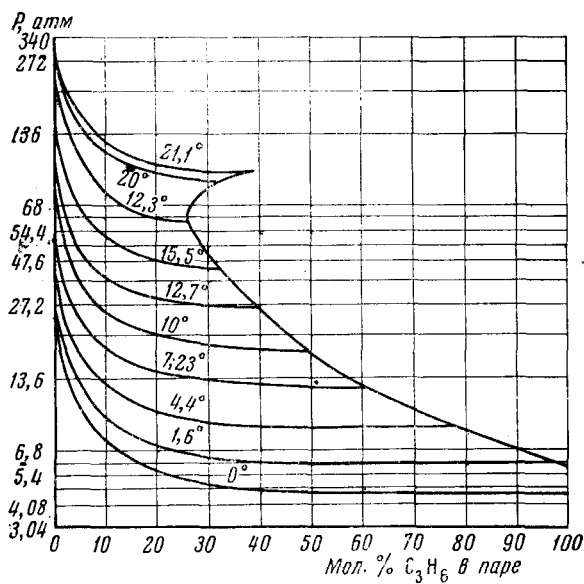


Рис. 8. Влияние состава на условия образования смешанного гидрата, содержащего CH_4 и C_3H_6 .

для тройной смеси, содержащей 32,6% CH_4 , 60,6% C_2H_4 и 6,8% C_3H_6 (рис. 7). Система (б), содержащая от 0,5 до 23,0% C_3H_6 изучалась также при давлениях до 130 атм в температурном интервале от 0 до 21,1° (рис. 8).

Условия гидратообразования в системе (в) изучались⁷⁶ для двух пропан-пропиленовых смесей различного состава ($C=0,3148$ и $C=0,5246$, где: $C = \frac{X_{\text{C}_3\text{H}_6}}{X_{\text{C}_3\text{H}_6} + X_{\text{C}_3\text{H}_8}}$ при давлениях от 2,9 до 26 атм (включая область существования жидкой углеводородной фазы) и температурах от 0,55 до 3,8° (табл. 17). Теодорович⁸⁰ на основании полученных

ТАБЛИЦА 17

$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$
$C = 0,5246$			
0,55	2,96	3,50	7,94
1,27	3,49	3,50	8,41
1,46	3,65	3,56	9,36
1,22	3,66	3,56	12,46
1,44	3,92	3,78	18,00
2,00	4,27	3,78	18,82
1,83	4,44	3,78	19,61
1,83	4,52	3,84	27,00
3,00	4,92		
2,78	4,95	$C = 0,3148$	
2,44	4,95		
2,94	4,98	0,67	3,88
3,50	6,68	1,33	4,39
		1,89	4,90
		2,00	5,09
		2,06	5,26

ТАБЛИЦА 18

$C = 2,87$		$C = 0,67$	
$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$
0	3,4	0,2	2,4
0,1	3,5	1,1	2,75
0,5	3,75	1,5	3
1	4,2	1,9	3,05
1,85	4,93	2,15	3,24
2,2	5,05	2,2	3,57
2,5	5,35	3,3	4,21
		3,4	4,25
		4,2	5,18
		4,3	5,21
		4,35	5,24

им значений $P-t$ сделал вывод (противоречащий результатам других авторов) о том, что пропилен не входит в состав гидрата. В работе Быка, Фоминой и Скурят⁸² были получены равновесные $P-t$ данные для двух газовых смесей, характеризующихся соотношением: $X_{\text{C}_3\text{H}_6}/X_{\text{C}_3\text{H}_8}=2,87$ и 0,67. Экспериментальные данные, относящиеся к этой системе, представлены в табл. 18.

Двойные гидраты, образованные метаном, углекислым газом, азотом, аргоном

Условия гидратообразования в системе CH_4+CO_2 изучали Унру и Катц⁹¹. Ими получены равновесные $P-t$ данные для давлений от 27 до 68 атм и температурах от 1,1 до 11,0°.

Система CH_4+N_2 была изучена Ихавери и Робинсоном¹⁰⁹. Авторы экспериментально определили $P-t$ значения для смесей с различным содержанием N_2 от 18 до 90% при температурах от 0° до 22° и давлениях до 350 атм.

Равновесные $P-t$ значения для систем: (1) CH_4+Ar и (2) $\text{Ar}+\text{N}_2$ экспериментально получены Сайто и Кабаяси³⁴ в специально сконструированной аппаратуре методом «скачка давления». Система (1) исследовалась при температурах от 2,7 до 25,7° и давлениях от 56 до 1120 атм, (2) — при температурах от 2,2 до 17° и давлениях от 142 до 605 атм

Смешанные гидраты, образованные инертными газами

Гидраты, образованные молекулами инертного газа (Ar, Kr, Xe) с молекулами органических жидкостей (ацетон, метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод), впервые получил Валлер⁹⁷. При идеальном заполнении всех полостей структуры II эти гидраты можно охарактеризовать общей формулой $A \cdot 2B \cdot 17 H_2O$, где A — органический компонент; B — инертный газ.

Как показал Валлер, аргон образует гидраты указанного выше типа при давлениях 200—400 атм, криптон — при $P \sim 30$ атм, а ксенон — при $P \sim 1$ атм. Относительная стабильность гидратов $A \cdot 2B \cdot 17 H_2O$ видна из табл. 19.

ТАБЛИЦА 19

Газ	Температура, °С, при которой $P_{\text{дисс.}}$ смешанного гидрата равна 1 атм			
	Органическая жидкость			
	ацетон	метиленхлорид	хлороформ	четырёххлористый углерод
Ar	—8,0	—7,0	— 4,8	— 1,6
Kr	—5,0	+6,2	+ 9,0	+11,3
Xe	+3,0	+8,6	+10,9	+13,7

Из табл. 19 следует, что наиболее стабильные гидраты с органическими растворителями дает Xe. Этот гидрат удается получить при простом барботаже влажного газа через органическую жидкость при $P = 1$ атм и $t \sim 0^\circ$. В работе Валлера имеются также указания на то, что O_2 образует смешанные гидраты с ацетоном, а N_2 — с ацетоном и четыреххлористым углеродом.

Смешанные гидраты, образованные органическими жидкостями

Бинарные гидраты $A \cdot B \cdot 17 H_2O$, где A и B — органические жидкости (например, $A = C_2H_5Cl$; $B = CH_3CHCl_2$, или: $A = C_2H_5Cl$; $B = CHCl_3$) изучали Штакельберг и Мейнхольд¹¹.

Значительный интерес представляет изученная Баррером и Ружичкой⁶⁴ большая группа смешанных (бинарных) гидратов, образованных хлороформом (или иодистым метилом) с такими газами, как H_2 , Ne, N_2 , Ar, O_2 , CH_4 , Kr, Xe, C_2H_4 , C_2H_6 , CO_2 . Баррер и Ружичка показали, что даже такие газы, как водород и неон, сами по себе не способные к гидратообразованию, удерживаются малыми полостями структуры II в количествах значительно больших (в 34 раза H_2 и в 220 раз Ne), чем при обычном физическом растворении H_2 и Ne в жидкой воде при 0° .

Гидраты многокомпонентных газовых смесей

Природный газ. Первое систематическое изучение условий образования гидратов было проведено Гаммершмидтом⁴, который показал, что так называемое «замораживание» газопроводов, в которых природный газ находится при высоких ($P \gg 1$ атм) давлениях и температурах $\approx 0^\circ$, связано с образованием твердых кристаллических гидратных «пробок». Исследованный Гаммершмидтом природный газ имел состав (в об. %): CH_4 82,5; C_2H_6 5,99; C_3H_8 3,26; $n\text{-}C_4H_{10}$ 0,49; $i\text{-}C_4H_{10}$ 0,30; CO_2 0,20; C_5 0,07, N_2 (остаток) 7,19.

На основании обработки экспериментальных значений $P-t$ им было получено соотношение: $y = 8,9(x)^{0,285}$ (где y в $^{\circ}\text{F}$ и x в фнт/дм^2 .)

В этой же работе, как уже указывалось выше, были рассмотрены общие предпосылки процесса гидратообразования (термодинамические, гидродинамические и др.). После появления работы Гаммершмидта, которую применительно к природному газу можно рассматривать в качестве классической, было опубликовано большое количество работ зарубежных и отечественных исследователей, посвященных различным аспектам процессов гидратообразования в природном газе. Карсон и Катц⁷³ изучали зависимость между условиями образования гидратов природного газа и его плотностью (фактически составом). Они показали, что увеличение содержания в природном газе углеводородов C_2 и C_3 заметно повышает (при постоянном давлении) равновесную температуру гидратообразования или снижает давление гидратообразования (при $t = \text{const}$). Этому же вопросу была посвящена работа Катца¹¹⁰, изучавшего различные образцы природного газа, плотность которых изменялась в широких пределах (от 0,55 до 1,0). Влияние плотности природного газа

на равновесные значения $P-t$ представлено на рис. 9.

Присутствие в природном газе в виде примесей N_2 , CO_2 , H_2S значительно повышает температуру гидратообразования (влияние примесей N_2 видно из рис. 10).

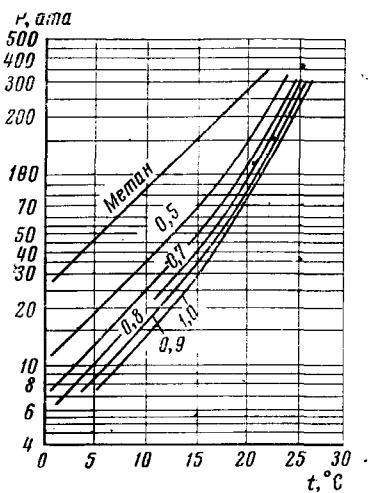


Рис. 9. Условия гидратообразования для природных газов различного относительного удельного веса по воздуху

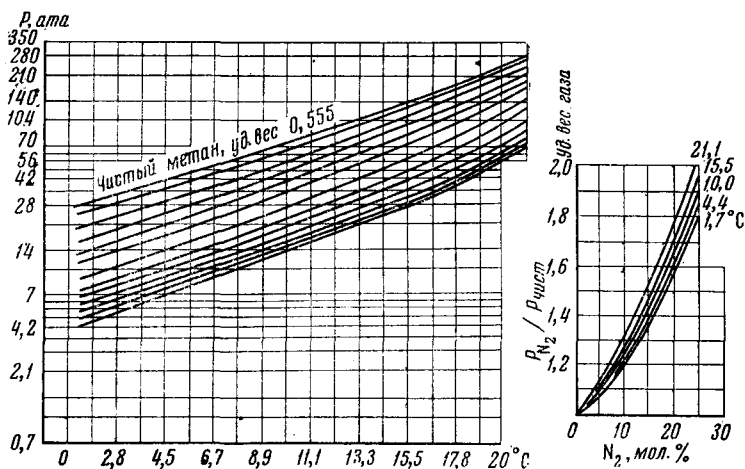


Рис. 10. Условия гидратообразования при наличии азота в природном газе. Уд. вес газа (сверху вниз): 1 — чистый метан 0,555; 2 — 0,56; 3 — 0,57; 4 — 0,58; 5 — 0,59; 6 — 0,60; 7 — 0,62; 8 — 0,64; 9 — 0,66; 10 — 0,68; 11 — 0,70; 12 — 0,80; 13 — 0,90

Особенно эффективно на равновесных значениях $P-t$, как это показал Молинеро¹¹¹, сказывается присутствие H_2S .

Условия образования гидратов природного газа при высоких давлениях (до 700 атм) изучали Кэмпбелл и Мак-Леод⁶⁷. Из отечественных исследований, посвященных гидратам природного газа, следует в первую очередь указать на серию работ Требина и Макагона¹¹²⁻¹¹⁷.

Значительный интерес в этой серии работ представляет исследование, посвященное вопросу образования и разложения гидратов природного газа при отрицательных температурах¹¹⁵. Требиным и Макагоном было показано, что во время разложения гидрата при $t < 0^\circ$ (путем снижения давления) происходит перегруппировка кристаллической решетки гидрата в решетку льда по схеме: гидрат \rightarrow вода \rightarrow лед.

При переходе гидрата из области положительных в область отрицательных температур перегруппировка гидратной решетки не происходит. В приведенных выше работах детально рассмотрены методы расчета и приложены соответствующие номограммы, позволяющие определить условия и место образования гидратов в газопроводах.

Одновременно с этим рассматривалось¹¹⁵ влияние стабилизирующих газов.

В работах Пономарева^{118, 119} рассмотрены вопросы образования гидратов природного газа различного состава, а также попутных газов, содержащих относительно большие количества пропана. Для природного газа Пономарев получил численные значения констант K и B в уравнениях типа $t = K \lg P - B$, где t и P — соответственно температура и давление гидратообразования.

Методам расчета равновесных параметров процесса гидратообразования у природного газа посвящены работы Хорошилова¹²⁰⁻¹²².

Сжиженные углеводородные газы

Процесс гидратообразования в смесях жидких углеводородных газов ($C_3H_8 + n-C_4H_{10}$) рассмотрен в работах Мусаева^{123, 124, 125}.

Этим же автором были исследованы гидраты, образованные жидкими продуктами термической переработки нефти, имеющие следующий фракционный состав (вес. %): C_2 4,3; C_3 16,9; $i-C_4$ 8,2; $n-C_4$ 18; $i-C_5$ 18,4; $n-C_5$ 17,0; C_6 17,3. Представляют интерес выводы, сделанные Мусаевым относительно влияния $n-C_4H_{10}$ на гидратообразование в смеси $C_3H_8 + n-C_4H_{10}$, а также влияния скорости охлаждения на температуру образования гидрата жидкого пропана. Согласно Мусаеву, $n-C_4H_{10}$ не участвует в процессе гидратообразования.

Углеводородные смеси, образующиеся при пиролизе нефтепродуктов

Условия образования гидратов пирогаза изучал Бык¹²⁶. В качестве объекта изучения был избран промышленный газ пиролиза бензинов следующего состава: (об. %) H_2 14,8; CH_4 45,1; C_2H_4 21,9; C_2H_6 10,0; C_3H_6 5,3; C_3H_8 0,9; $\Sigma C_4, C_5$ 5,0. Для двух интервалов давлений (20—35 и 35—50 атм) получены эмпирические уравнения, связывающие температуру гидратообразования ($^\circ C$) и соответствующее ей равновесное давление (атм): 1) $t = 0,27P + 2,4$ и 2) $t = 0,105P + 8,5$.

IX. ВЫЧИСЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ И СОСТАВОВ ТВЕРДОЙ (ГИДРАТНОЙ) И ГАЗОВОЙ ФАЗ

Как уже указывалось выше, смешанные гидраты, образуемые бинарными и многокомпонентными смесями, в настоящее время рассматриваются как твердые растворы, состав которых изменяется при разло-

жении гидрата. На основании аналогии между твердым и жидким растворами (с точки зрения находящихся с ними в равновесии газовой или паровой фаз) Вилькоккс, Карсон и Катц⁷⁹ предложили метод вычисления условий образования гидратов из газовых смесей. Метод основан на использовании численных значений «констант равновесия» — $K_{п/г} = y_i/x_i$, где: y_i — мольная доля компонента i в газовой (паровой) фазе, x_i — мольная доля этого же компонента в твердой гидратной фазе. Величина $K_{п/г}$ точно так же, как у жидких растворов, зависит от температуры, давления и состава смеси. Условие образования смешанного гидрата из i -компонентной газовой смеси определяется равенством

$$\sum_{i=1}^{i=n} \frac{y_i}{K_{п/г}} = \sum_{i=1}^{i=n} x_i = 1$$

Таким образом, если для всех компонентов газовой смеси (авторы рассматривали природный газ) известен характер зависимости $K = f(t, P)$, то, проведя простейшую линейную интерполяцию, можно для заданного давления определить температуру, при которой соблюдается

условие $\sum_{i=1}^{i=n} x_i = 1$ (или, наоборот, для заданной температуры вычис-

лить соответствующее равновесное давление).

В ряде последующих работ Карсона и Катца^{107, 127, 128} этот метод получил дальнейшее развитие, авторами были построены диаграммы $K_{п/г} = f(P)$ и $K_{п/г} = f(t)$ для индивидуальных компонентов природного

ТАБЛИЦА 20

Компонент	Состав газовой фазы, об. %	Состав гидрата, об. %
CH ₄	82,5	56,95
C ₂ H ₆	5,99	5,66
C ₃ H ₈	3,26	24,97
i-C ₄ H ₁₀	0,30	4,69
n-C ₄ H ₁₀	0,49	0,83
C ₅ H ₁₂	0,07	0,00
CO ₂	0,20	0,44
N ₂	7,19	0,46

газа: метана, этана, пропана, изобутана. При построении таких диаграмм, естественно, необходимо располагать экспериментальными данными по составам сосуществующих твердой (гидратной) и газовой фаз.

Эти данные были взяты из работ Гаммершмидта⁴ (газовая фаза — природный газ при давлении 41 атм, табл. 20) и из публикаций Дитона и Фроста⁸³, изучивших составы сосуществующих фаз в системах: 1) CH₄ + C₂H₆, 2) CH₄ + C₃H₈; 3) CH₄ + i-C₄H₁₀. Для

природного газа, содержащего примеси сероводорода и двуокиси углерода, при проведении расчета по методу Вилькоккса, Карсона и Катца, необходимо учитывать величины $K_{п/г}$ для H₂S и CO₂.

Характер зависимости $K_{п/г} = f(P, t)$ для этих двух газов исследовал Ноакер и Катц¹⁰⁶ (система H₂S + CH₄) и Унру и Катц⁹¹ (система CO₂ + CH₄). В справочнике⁶⁵, вышедшем под редакцией Катца, приводятся диаграммы $K = f(P, t)$ для CH₄, C₂H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀, CO₂ и H₂S.

Следует отметить, что на всех этих диаграммах максимальное давление ~ 280 атм. Следовательно, вычислять условия гидратообразования для смесей типа природного газа по методике Вилькоккса, Карсона и Катца можно лишь при $P_{\text{дисс.}} \leq 280$ атм.

В связи с этим представляет интерес работа Мак-Леода и Кемпбелла⁷¹, которые предложили метод вычисления температур гидратообразования для природного газа в интервале давлений 400—680 атм.

Авторы, используя модернизированную форму уравнения Клаузиуса — Клапейрона $\frac{d \ln P}{dT} = m$, получили в общей форме уравнение $C = mT^2$, где $C = \frac{\Delta H}{zR}$.

Установив, что у парафиновых смесей C_1-C_4 (не содержащих $n-C_4H_{10}$) в интервале давлений 400—680 атм $m = \text{const} = 0,066$, Мак-Леод и Кемпбелл получили формулу $C = 0,066 T^2$, где температура выражена в градусах Ренкина.

Для вычисления температуры гидратообразования необходимо, пользуясь правилом аддитивности $\left(\sum_{i=1}^n C_i = C \right)$, найти для заданного

давления величину C . Естественно, что для проведения таких вычислений необходимо для каждого углеводорода знать величину C при различных давлениях. Эти значения

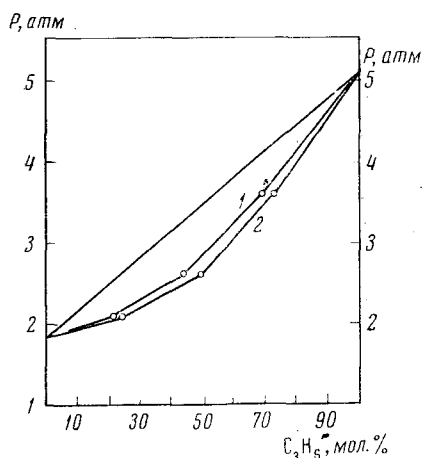


Рис. 11. Изотермическая равновесная диаграмма $P-X$ для систем $C_3H_8-H_2O$. 1 — гидрат, 2 — газ

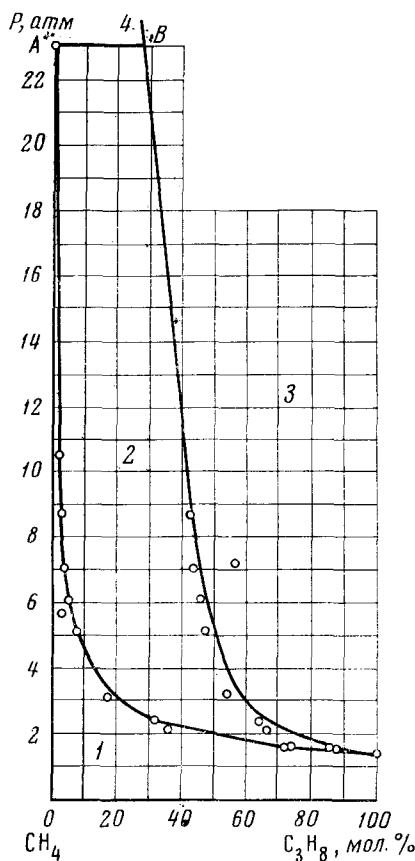


Рис. 12. Изотермическая равновесная диаграмма $P-X$ для системы $C_3H_8-CH_4-H_2O$. 1 — газ — лед, 2 — гидрат_I — газ — лед, 3 — гидрат_{II} — лед, 4 — гидрат_I — гидрат_{II} — лед

были получены Мак-Леодом и Кемпбеллом опытным путем для метана, этана, пропана и изобутана и представлены в виде таблицы ⁷.

Следует отметить, что количество работ, в которых приведены данные о составах сосуществующих твердой (гидратной) и газовой фаз, найденные непосредственно из эксперимента, сравнительно невелико.

Кроме упомянутых выше, к их числу относятся.

1. Исследование Отто, Робинсона ¹⁰⁸, определивших составы равновесных фаз в системе $CH_4 + C_3H_8$ в интервале температур от 0 до 21° и давлениях от 7 до 204 атм.

2. Исследования составов сосуществующих фаз в системе $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$, проведенные при температурах от 0 до 29° и давлениях от 6,8 до 612 атм Снеллом, Отто и Робинсоном⁷⁸.

3. Равновесные составы в системе $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8^*$, определенные при $0,3^\circ$ Форминой и Быком¹²⁹, представлены в виде диаграмм $P-X$ на рис. 11.

4. Этими же авторами¹³⁰ при $0,65$ и $1,2^\circ$ определены составы сосуществующих фаз в двух системах, содержащих изобутилен:

а) $\text{C}_3\text{H}_8 + i\text{-C}_4\text{H}_{10} + i\text{-C}_4\text{H}_8$;

б) $\text{C}_3\text{H}_8 + i\text{-C}_4\text{H}_{10} + i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6$.

В ходе исследований удалось получить смешанный гидрат, содержащий до 82,5 об. % изобутилена, и экстраполяцией для температурного

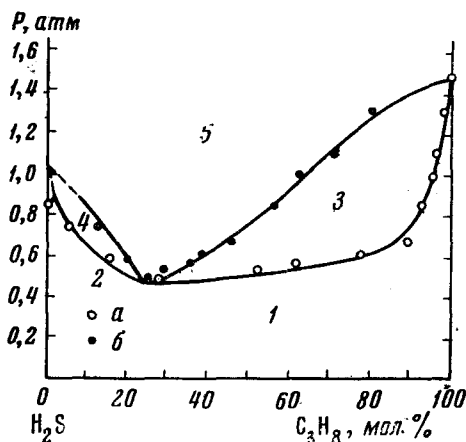


Рис. 13. Изотермическая равновесная диаграмма $P-X$ для системы: $\text{H}_2\text{S}-\text{C}_3\text{H}_8-\text{H}_2\text{O}$. а — состав газовой фазы, б — состав гидрата, 1 — газ — лед, 2 — гидрат_I — газ — лед, 3 — гидрат_{II} — газ — лед, 4 — гидрат_I — газ — лед, 5 — гидрат_{II} — лед

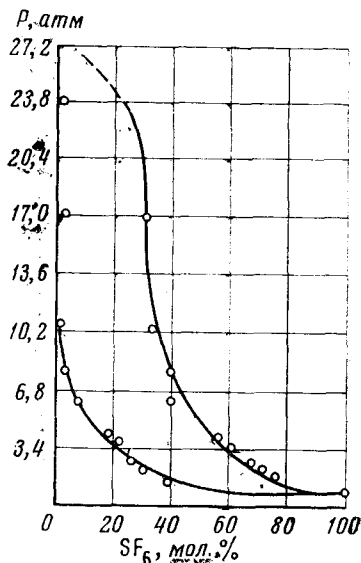


Рис. 14. Изотермическая равновесная диаграмма $P-X$ для системы $\text{CH}_4-\text{CF}_6-\text{H}_2\text{O}$. Сплошные кривые — экспериментальные, пунктир — вычисленная кривая

интервала $0,66-1,2^\circ$ найти уравнение $\lg P = 27,9298 - 7629/T$, где P — давление диссоциации предположительного гидрата чистого изобутилена.

5. Изотермическое равновесие (при $t = -3^\circ$) «гидрат — газовая фаза» в системах $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ и $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{S}$, включающее в себя определение составов сосуществующих фаз, было исследовано Ван-дер-Ваальсом и Платтеу^{28, 29}. Полученные ими равновесные диаграммы $P-X$ представлены на рис. 12 и 13. В системе $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{S}$ авторы обнаружили интересное явление, аналогичное азеотропизму в жидких растворах: при $t = -3^\circ$ и $P_{\text{дисс}} = 0,48$ атм составы гидратной и газовой фаз совпадают (~ 75 мол. % H_2S).

* Первая попытка определить составы равновесных фаз в системе $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$ была предпринята Ремером⁷⁶, но найденные коэффициенты относительной летучести (α) были практически равны 1.

Таким образом, постоянство величины $P_{\text{дисс.}}$ у такого гидрата, обнаруженное Штакельбергом и Фрюбуссом¹², связано с наличием азеотропа.

6. Составы сосуществующих газовой и гидратной фаз в системе $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ изучены Иховери и Робинсоном¹⁰⁹ при температурах $-0,1^\circ$ и $6,6^\circ$.

В исследованной системе метан является менее летучим компонентом ($K_{\text{п/г}} < 1$).

Составы равновесных газовой и гидратной фаз в системе $\text{CH}_4 + \text{SF}_6$ были изучены при $t = -3^\circ$ во всем интервале концентраций и давлениях от 0,72 до 23,2 атм Сортландом и Робинсоном³⁶. Полученные ими экспериментальные данные представлены в виде диаграммы $P-X$ на рис. 14

Х. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИНЦИПОВ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Возможность применения принципов статистической механики при изучении твердых нестехиометрических клатратов и, следовательно, гидратов, показана в работах Баррера, Ван-дер-Ваальса (внука) и Платтеу²²⁻²⁸. Наиболее полно этот вопрос отражен в монографии последних двух авторов²⁸.

Применяя методы статистической механики к трехмерной модели Лэнгмюра для случая идеально-локализованной адсорбции сферических молекул в полостях клатратной (гидратной) решетки и рассматривая гидратную фазу как твердый раствор, подчиняющийся закону Рауля, Ван-дер-Ваальс и Платтеу получили уравнения, которые позволяют вычислять ряд фундаментальных (в первую очередь термодинамических) свойств газовых гидратов (давление диссоциации гидратов при различных температурах, теплоты их образования, составы сосуществующих равновесных фаз и т. д.). Основные уравнения Ван-дер-Ваальса и Платтеу имеют вид:

$$(I) \Delta\mu = kT \sum v_i \ln(1 + \sum C_{K_i} f_K)$$

$$(II) y_{K_i} = C_{K_i} f_K / (1 + \sum C_{K_i} f_K)$$

$-\Delta\mu = \mu^\beta - \mu^\alpha$, разность химических потенциалов незаполненной кристаллической решетки, гидрата (μ^β) и стабильного льда (μ^α), f_K — летучесть адсорбированного вещества (K), v_i — кристаллографическая константа полостей гидратной решетки с радиусом a_i характеризует число молекул K, приходящихся на одну молекулу воды. Для структуры I $v_1 = 1/23$ и $v_2 = 3/23$. Для структуры II $v_1 = 2/17$ и $v_2 = 1/17$. y_{K_i} — вероятность нахождения молекулы газа K в полости гидратной решетки типа i ; C_{K_i} — константа Лэнгмюра для молекул K в полостях i

$$(III) C_{K_i} = \frac{4\pi}{kT} \int \exp[-\omega(r)/kT] r^2 dr.$$

Здесь $\omega(r)$ — сферический симметричный потенциал молекулы K на расстоянии r от ее центра до стенки полости. В общем виде для характеристики взаимодействия между стенками полости и молекулой K авторами использован потенциал Ленарда — Джонса — Девоншира (12—6): $\{\omega(r) = 4\epsilon\{(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6\}\}$. На основе приведенных выше уравнений (I), (II), (III) Ван-дер-Ваальс и Платтеу²⁸ вычислили давления диссоциации ряда гидратов при 0° (табл. 21).

Как видно из табл. 21, хорошее совпадение между опытными и расчетными значениями $P_{\text{дисс.}}$ наблюдается у гидратов Kг и Хе (одноатом-

ные молекулы), в меньшей степени у почти сферических молекул (C_2H_4 , C_2H_6).

Приведенные выше основные уравнения (I), (II), (III) позволяют вычислить состав твердой гидратной фазы, находящейся в равновесии с газовой фазой. Такой расчет был проведен Ван-дер-Ваальсом и Платтеу^{28, 29} для систем $CH_4 + C_3H_8 + H_2O$ и $C_3H_8 + H_2S + H_2O$ с помощью уравнений:

$$(a) y_{A_1} = C_{A_1} P_A / (1 + C_{A_1} P_A); \quad y_{A_2} = C_{A_2} P_A / (1 + C_{A_2} P_A)$$

$$(б) v_1 \ln(1 - y_{A_1}) + v_2 \ln(1 - y_{A_2}) = \frac{-\Delta\mu}{kT}$$

$$(в) Y_A = v_1 y_{A_1} + v_2 y_{A_2},$$

где y_{A_1} — доля малых полостей гидратной решетки, заполненных молекулами А; y_{A_2} — доля больших полостей гидратной решетки, заполненных молеку-

лами А; P_A — парциальное давление компонента А в равновесной газовой фазе; C_{A_1} — константа Лэнгмюра компонента А для случая заполнения им малых полостей, C_{A_2} — то же для случая больших полостей, Y_A — концентрация компонента А в равновесном гидрате.

Как показали авторы, для смешанного гидрата структуры I $-\Delta\mu = 0,167$ ккал/моль (модель гидрата Bg_2). У гидрата структуры II $-\Delta\mu = 0,196$ ккал/моль (модель гидрата SF_6). Результаты вычислений для $t = -3^\circ$ показали хорошее совпадение с опытными данными, как это видно из диа-

грамм $P-X$ для обеих систем (рис. 12, 13).

Теория твердых гидратных растворов, использующая принципы статистической механики, получила свое дальнейшее развитие в работах Сайто, Маршалла и Кабаяси³² и Сайто и Кабаяси³⁴, которые несколько модифицировав уравнения Ван-дер-Ваальса и Платтеу²⁸, предложили методики вычисления ряда свойств газовых гидратов при температурах выше нижней квадрупольной точки (практически при $t > 0^\circ$). Объектом их исследований являлись гидраты метана, аргона и азота, а также смешанные гидраты в системах $CH_4 + Ar + H_2O$; $Ar + N_2 + H_2O$. Для индивидуальных гидратов CH_4 , Ar и N_2 ³² были вычислены $P_{\text{дисс.}}$ как функции температуры при давлениях до 3000 атм, хорошо совпадающие с опытными данными, теплоты образования гидратов, а также число молекул воды (n).

При установлении характера зависимости $n = f(P)$ Сайто, Маршалл и Кабаяси³² показали, что у гидратов Ar и N_2 полное заполнение малых и больших полостей гидратной решетки ($n = 5,75$) достигается только при очень высоких равновесных давлениях порядка 3400 атм. У $CH_4 \cdot nH_2O$ полное заполнение достигается при $P = 1300$ атм. Вычисленные ими значения теплот образования этих (Ar , N_2 и CH_4) гидратов хорошо совпали со значениями, полученными из $P-t$ данных с помощью уравнения Клаузиуса — Клапейрона. Для смесей $CH_4 + Ar$ и $Ar + N_2$ Сайто и Кабаяси³⁴ вычислили условия гидратообразования в широких интер-

ТАБЛИЦА 21

Гидро- образователь	$P_{\text{дисс.}}$, эксперим., при 0° , атм	$P_{\text{дисс.}}$, вычислен., при 0° , атм
Ar	95,5*	95,5*
Kr	14,5	15,4
Xe	1,15	1,0
CH_4	26	19
CF_4	1	1,6
C_2H_6	5,2	1,1
C_2H_4	5,44	0,5

* Экспериментальное значение $P_{\text{дисс.}}$ для аргонового гидрата было заложено в расчет. Найденные при этом константы использовались при вычислении $P_{\text{дисс.}}$ у остальных гидратов.

валах температур и давлений, которые также хорошо совпали с полученными ими же экспериментальными данными. Этими авторами был вычислен состав смешанного аргон-метанового гидрата, сосуществующего в равновесии с газовой фазой при температурах 4,4; 10,0; 15,5 и 21°.

Все приведенные выше вычисления свойств гидратов основывались на использовании потенциала Ленарда-Джонса — Девоншира, который, как известно, не учитывает форму и размер молекул газа. Первая удачная попытка использования при вычислении $P_{\text{дисс.}}$ гидратов значения потенциала Кихара, величина которого, в принципе, зависит от формы и размеров взаимодействующих молекул, принадлежит Мак-Кею и Синаноглу³³. Авторы вычислили $P_{\text{дисс.}}$ ряда гидратов, пользуясь при этом потенциалом Ленарда-Джонса (28—7), потенциалом Ленарда-Джонса (12—6) и потенциалом Кихара. Ими было показано, что наименее удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными дает использование потенциала Ленарда-Джонса (28—7). Потенциалы (12—6) дают, как и следовало ожидать, удовлетворительные результаты для молекул одноатомных газов и CH_4 , но малоудовлетворительные для молекул C_2H_6 , CO_2 , N_2 , O_2 , C_2H_4 . Вместе с тем, использование потенциала Кихара позволяет получать для указанных выше палочкообразных молекул достаточно хорошее совпадение с опытными значениями $P_{\text{дисс.}}$. Дальнейшее применение потенциала Кихара нашло отражение в работах Нагата и Кабаяси^{35, 37}. В первой из этих работ для бинарной системы $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ были вычислены давления гидратообразования для смеси, содержащей 55% CH_4 , а также составы сосуществующих при температурах —0,1 и 6,6° равновесных гидратной и газовой фаз. Сопоставление с опубликованными ранее экспериментальными P — X данными¹⁰⁹ показало удовлетворительную сходимость. Во второй работе авторы, пользуясь только известными из литературы константами, характеризующими индивидуальные гидраты CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 , вычислили $P_{\text{дисс.}}$ смешанных гидратов, образуемых в системах $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ и $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$. Полученные ими результаты также хорошо совпали с опытными данными.

Применение методов статистической механики позволило Барреру и Стюарту²³, а затем Барреру и Ружичке⁶⁴ провести количественную оценку стабилизирующего влияния вспомогательного газа на температуру гидратообразования. Проведенный ими примерный расчет для смешанного гидрата, образованного хлороформом и азотом, показал, что в том случае, если N_2 проникает в малые полости структуры II и, частично, в большие, то $\Delta\mu = \mu^\beta - \mu^\alpha = -115,2$ ккал/моль. В отсутствие же азота величина $= -112$ ккал/моль и, следовательно, разница в 3,2 ккал/моль и обуславливает эффект повышения температуры образования гидрата CHCl_3 в присутствии азота.

ХІ. ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ

Вопросы зависимости скорости образования газовых гидратов от различных факторов в той или другой форме затрагиваются в большом количестве работ, посвященных определению условий их образования. К их числу относятся исследования Гаммершмидта⁴⁵, Кекотти⁵⁵, Теснера¹³¹, Мусаева¹²⁵ и др. Указания на промотирующее влияние некоторых добавок (которые сами по себе не входят в состав гидрата) содержатся в работах Ван-дер-Ваальса и Платтеу²⁸, а также Ван-Клиффа и Дипена³¹. Работ, специально посвященных физической кинетике гидратообразования, нам известно всего пять, причем за исключением работы¹³², рассматривающей кинетику гидратообразования, все они касаются только гидратов органических жидкостей, и сделанные в этих работах выво-

ды не могут, по утверждению самих авторов, быть распространены на чисто газовые гидраты. Пиндер¹⁰⁰ изучил зависимость скорости образования гидрата тетрагидрофурана $(\text{CH}_2)_4\text{O} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ от процессов взаимной диффузии двух существующих в исходном растворе комплексов с водородной связью. В работе Кеннета и Пиндера¹³³ исследуются реологические свойства гидратной системы тетрагидрофуран + сероводород. Исследованный этими авторами гидрат обладает высокой стабильностью (при $P=1$ атм $\text{TГФ} \cdot 2\text{H}_2\text{S} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ разрушается при $t > 21^\circ$). Ими также изучалась вязкость гидратного шлама как функция времени, скорости роста отдельных кристаллов и т. д.

Сусуму и Кадзуо¹³⁴ изучили процесс образования гидрата дихлормонофторметана $(\text{CHCl}_2 \cdot \text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O})$ и получили ряд эмпирических уравнений, связывающих скорость образования кристаллических гидратных ядер со степенью переохлаждения раствора и числом оборотов мешалки.

Наиболее фундаментальным исследованием по физической кинетике процесса гидратообразования является, пожалуй, работа Баррера и Ружички¹³⁵. Авторы при различных температурах (-78 и $\sim 0^\circ$) измеряли скорость образования двойных гидратов, образуемых хлороформом или ТГФ с Ag , Kg , Xe и CH_4 .

Применяемая Баррером и Ружичкой методика исследования (измерение количества поглощенного газа через определенные промежутки времени) позволила им получить при постоянных P , t серию однозначных кривых (практически прямых), характеризующих скорость образования указанных выше гидратов. На примере двойного гидрата ТГФ + аргон эти авторы также подробно рассмотрели факторы, обуславливающие рост ядер кристаллизации в процессе гидратообразования.

ХИ. ПЛОТНОСТЬ ГИДРАТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Плотность кристаллов гидратов впервые была определена Штакельбергом^{7, 11} для следующих органических соединений (табл. 22).

ТАБЛИЦА 22

Гидрат	Плотность, г/см^3
SO_2	1,23
CHCl_3	1,11
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$< 1,0$
$\text{CCl}_4 + \text{H}_2\text{S}$	$1,272 \pm 0,01$
$\text{CHCl}_3 + \text{H}_2\text{S}$	$1,216 \pm 0,01$
Cl_2^*	$1,29 \pm 0,1$

* Расчетным путем, по наклону кривой (dT/dP)

Прецизионные измерения плотности гидратных кристаллов были проведены Сусуму и Кадзуо¹³⁶. Авторы в специально оборудованном помещении, с температурой 0° , поплавковым методом измерили плотность гидратов пропана, а также нескольких хлорфторпроизводных метана (CHF_2Cl ; CHFCl_2 ; CF_2Cl_2 ; CFCl_3).

У пропанового гидрата $d=0,88 \text{ г/см}^3$, для гидратов указанных выше хлорфторметанов величины плотности колеблются в пределах $1,04-1,24 \text{ г/см}^3$.

Сусуму и Кадзуо предложили также формулы для вычисления плотности гидратов

структур I и II:

$$d_I = \frac{(46 \text{ H}_2\text{O} + 6 M \cdot \alpha_1) 1/N}{a^3}; \quad d_{II} = \frac{(136 \text{ H}_2\text{O} + 8 M \alpha_2) 1/N}{a^3},$$

где M — молекулярный вес гидратообразователя, α_1 и α_2 — степень заполнения полостей в кристаллической решетке гидрата ($1 \geq \alpha > 0$), N — число Авогадро; a — постоянная кристаллической решетки гидрата, Å. Авторы установили хорошее совпадение между опытными и вычисленными значениями плотности указанных выше гидратов.

Ван-Клифф и Диепен³¹ приводят найденные ими плотности гидратов кислорода ($d=1,03 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$) и азота ($d=1,02 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$).

ХIII. ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

1. Опреснение морской воды

Процесс, впервые предложенный Донатом ¹³⁷ для опреснения морской воды, основан на использовании углеводородных гидратов (этана, пропана, изобутана), а также гидратов, образуемых галоидопроизводными метана, главным образом фреонами и некоторыми другими (Cl_2) газами.

Наиболее подробно принцип метода, а также технологическая схема процесса, основанного на образовании и последующем разложении гидрата пропана, изложены в работе Куоха ¹³⁸.

Согласно предложенной им схеме, нарабатывание гидрата ($\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) осуществляется в специальном реакторе при $1,1^\circ$ и давлении $3,9 \text{ атм}$. Во втором реакторе, куда с помощью транспортной ленты подается гидратный шлам, происходит при $7,2^\circ$ и давлении $4,7 \text{ атм}$ разложение гидрата с выделением чистой пресной воды (растворенные в морской воде соли в гидратную решетку, как известно, не проникают). Этим способом удается опреснить 40% загруженной в первый реактор морской воды.

Процесс опреснения морской воды с помощью гидратов отражен в ряде зарубежных патентов ^{139, 140}, а также в работах Кариовски ¹⁴¹, Бардуна ¹⁴² и Медведева ¹⁴³.

2. Использование гидратов для хранения газов

Хранение природного газа в виде гидратов рассмотрено в нескольких патентах и публикациях ^{48, 49, 144}. Представляет интерес предложенный Моком ¹⁴⁵ способ хранения инертных газов (Ar , Kr , Xe).

3. Разделение газовых и жидких смесей с помощью гидратов

Разделение этих смесей с помощью гидратов рассмотрено подробно в работе Баррера и Ружички ⁶⁴, в которой излагаются принципы метода и рассматривается несколько конкретных разделяемых газовых и жидких смесей ($\text{O}_2 + \text{N}_2$, $\text{Kr} + \text{Ar}$, $\text{Xe} + \text{Kr}$, $\text{CH}_3\text{I} + \text{CHCl}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{CHCl}_3$, $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CHCl}_3$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CHCl}_3$). Эти вопросы отражены также в патентной литературе. Так, Кроузер ¹⁴⁶ предложил метод разделения газовой смеси $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$. Патент Глю ¹⁴⁷ касается разделения путем гидратообразования жидкой углеводородной смеси $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$. Кинней и Каре ¹⁴⁸ предложили метод выделения гелия из природного газа. Патент предусматривает, что в последней стадии процесса смесь $\text{N}_2 + \text{He}$ разделяется путем прибавления пропана, который образует с азотом смешанный гидрат. Разделение газовых смесей: $n\text{C}_4\text{H}_{10} + i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ и $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$ рассмотрено в патенте Быка и Фоминой ¹⁴⁹.

ХIV. ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Методы предотвращения процессов гидратообразования прямо вытекают из равновесных условий их существования, изложенных выше ($P_{\text{газа}}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и t°): 1) повышение температуры в системе, где уже образовался или может образоваться гидрат; 2) снижение давления газа-гидратообразователя; 3) снижение содержания воды в газе путем его осушки или применения специальных ингибиторов, снижающих парциальное давление паров воды в системе.

Подробному рассмотрению всех методов предотвращения процесса гидратообразования посвящена обширная отечественная и зарубежная литература, касающаяся, в основном, вопросов осушки газов¹⁵⁰⁻¹⁵⁵, и применения различных ингибиторов^{117, 156-174}.

Борьба с гидратообразованием рассматривается в отечественных монографиях Саркисянца и Макагона^{175, 176}, а также в монографии Дитона и Фроста⁵.

Теоретические основы ингибирования процесса гидратообразования, представляющие самостоятельный интерес, а также конкретные возможности использования отдельных ингибиторов (метилловый, этиловый, изопропиловый спирты, растворы гликолей, этилкарбинол, водные растворы CaCl_2 , NaCl , LiCl , AlCl_3 , NH_3 и др.) рассмотрены в работах¹⁷⁷⁻¹⁸⁰.

Наиболее полно теория ингибирующего воздействия «третьего» компонента изложена в работе Пьерона¹⁸⁰, который, пользуясь представлениями о химических потенциалах компонентов, участвующих в процессе гидратообразования, и «активностях» водных растворов получил уравнение:

$$\Delta T = - \frac{nRT_0^2}{\Delta H} X_{\text{тр. к.}},$$

где ΔH — теплота образования одного моля гидрата, содержащего n молей воды при T_0 ; $\Delta T = T_0 - T$. T_0 — равновесная температура (°К) образования гидрата в отсутствие ингибитора, T — в присутствии ингибитора $X_{\text{тр. к.}}$ — мольная доля ингибирующего третьего компонента в воде. Для системы природный газ — вода приведенное выше уравнение приобретает вид

$$\Delta T = - \frac{nRT_0^2}{\Delta H} \frac{18w}{(100-w)M} (1 - X_{\text{тр. к.}}).$$

поскольку $X_{\text{тр. к.}} \ll 1$, то: $\Delta T \approx - \frac{nRT_0^2}{\Delta H} \frac{18w}{(100-w)M}$, где w — вес. % ингибитора в воде, M — молекулярный вес ингибитора при $T = 280^\circ \text{K}$ и $\Delta H \approx -41 \text{ ккал/моль}$ и, следовательно: $\Delta T \approx 1240 \frac{w}{M(100-w)}$. Ранее¹⁷⁸ Гаммершмидтом для ингибирующих водных растворов неэлектролитов была получена аналогичная формула с численным коэффициентом 1297.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Schroeder, Die Geschichte der Gashydrate, Monograph., Stuttg., 1925.
2. A. Czaplinski, Wiadom chem., 8, 122 (1957).
3. A. Czaplinski, Nafta, 12, 155 (1956).
4. G. Hammerschmidt, Ind. Eng. Chem., 26, 851 (1934).
5. E. M. Frost, W. N. Deaton, Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural Gas Pipe Lines, U. S. Bur. Mines Monograph., N. Y., 1946, 8.
6. M. Stackelberg, Naturwiss., 36, 327 (1949).
7. M. Stackelberg, Fortschr. Mineralog., 26, 122 (1947).
8. M. Stackelberg, H. Müller, J. Chem. Phys., 19, 1319 (1951).
9. H. G. Müller, M. Stackelberg, Naturwiss., 39, 20 (1952).
10. M. Stackelberg, H. G. Müller, Ztschr. Elektrochem., 58, 25 (1954).
11. M. Stackelberg, P. Meinhold, Там же, 58, 40 (1954).
12. M. Stackelberg, H. Frühbuss, Там же, 58, 89 (1954).
13. M. Stackelberg, Там же, 58, 104 (1954).
14. M. Stackelberg, W. Jahns, Там же, 58, 161 (1954).
15. O. J. Werhann, M. Stackelberg, Naturwiss., 41, 358 (1954).
16. M. Stackelberg, Proc. intern confer. of coordinate compounds, N. Y., 1955, стр. 408.
17. M. Stackelberg, Rec. trav. chim., 75, 902 (1956).

18. M. Stackelberg, *Ztschr. Elektrochem.*, **62**, 130 (1958).
19. W. F. Claussen, *J. Chem. Phys.*, **19**, 259 (1951).
20. W. F. Claussen, Там же, **19**, 1425 (1951).
21. L. Pauling, R. E. Marsch, *Proc. Nat. Acad. Sci., U. S.*, **38**, 112 (1952).
22. J. H. van der Waals, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 184 (1956).
23. R. M. Barrer, W. J. Stuart, *Proc. Roy. Soc.*, **A242**, 172 (1957).
24. J. H. van der Waals, J. C. Platteeuw, *Rec. trav. chim.*, **75**, 912 (1956).
25. R. M. Barrer, XVI Intern. congr. of pure and appl. Chem., *Experientia Supplement Paris*, **1957**, VII, 113.
26. J. H. van der Waals, J. C. Platteeuw, *Molecular. Phys.*, **1**, 91 (1958).
27. J. C. Platteeuw, *Rec. trav. chim.*, **77**, 403 (1958).
28. J. H. Van der Waals, J. C. Platteeuw, *Adv. in Chem. Phys.*, **2**, 41 (1959).
29. J. C. Platteeuw, J. H. van der Waals, *Rec. trav. chim.*, **78**, 126 (1959).
30. Van Cleef, G. A. M. Diepen, Там же, **79**, 582 (1960).
31. Van Cleef, G. A. M. Diepen, Там же, **84**, 1085 (1965).
32. S. H. Saito, D. R. Marshall, R. Kobayashi, *J. Am. Inst. Chem. Eng.*, **10**, 734 (1964).
33. V. McKoy, O. Sinanoglu, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2946 (1963).
34. S. H. Saito, R. Kobayashi, *J. Am. Inst. Chem. Eng.*, **11**, 96 (1965).
35. I. Nagata, R. Kobayashi, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **5**, 344 (1966).
36. L. D. Sortland, D. B. Robinson, *Canad. J. Chem. Eng.*, **42**, 38 (1964).
37. I. Nagata, R. Kobayashi, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **5**, 466 (1966).
38. У. Д. Шеффер, У. С. Дорсей, Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки, «Химия», М., **1965**, т. 5—6, стр. 123.
39. Б. А. Никитин, *Ztschr. anorg. algem. Chem.*, **227**, 81 (1936).
40. Б. А. Никитин, *ЖОХ*, **9**, 1167 (1939).
41. Б. А. Никитин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1940**, 39.
42. Б. А. Никитин, М. Г. Ковалевская, Там же, **1952**, 23.
43. Б. А. Никитин, Избранные труды, Изд. АН СССР, М., 1956.
44. L. Mandelcorn, *Non-Stoichiometric compounds*, N.-Y.—London, 1964.
45. М. Хаган, Клатратные соединения включения, «Химия», М., 1966.
46. L. Mandelcorn, *Chem. Rev.*, **59**, 827 (1959).
47. H. W. Roozeboom, *Die Geterogene Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre*, Braunschweig, **1918**, 2, 191—206.
48. B. Miller, E. K. Strong, *Amer. Gas. Assoc., Montly*, **28**, N 2, 63 (1946).
49. J. D. Parent, *Inst. Gas. Technol. Research Bull.*, **1948**, N 1.
50. O. L. Roberts, *J. Oil and Gas*, **39**, 30 (1940).
51. E. M. Frost, W. H. Deaton, Там же, **45**, 170 (1946).
52. G. Tamman, G. I. Kriege, *Ztschr. anorg. Chem.*, **146**, 191 (1925).
53. G. Brancer-Brown, *J. Petrol. Eng.*, **18**, 253 (1946).
54. A. Eucken, *Lehrbuch den Chem. Phys.*, 1930, стр. 483.
55. P. J. Ceccoti, *Ind. Eng. Chem. Fundament.*, **5**, 106 (1966).
56. D. N. Glew, N. S. Rath, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1710 (1966).
57. D. K. Marshall, S. Saito, R. Kobayashi, *J. Am. Inst. Chem., Eng.*, **10**, 202 (1964).
58. G. A. Jeffrey, R. R. McMullan, Division of wather and waste chemistry 144th meeting. A. C. S. Californ., march — april, 1963.
59. M. Bigorné, *C. r.*, **236**, 1966 (1953).
60. Итиро Хаяно, Такаси Утида, Корё караку джасси, кодоу кадаки zasshi, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. chem. Sect.*, **67**, 997A, 61 (1964).
61. R. Forcrand, *C. r.*, **134**, 835, 991 (1902); **135**, 950 (1902).
62. F. E. C. Scheffer, G. Meyer, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **21**, 1204, 1338 (1919).
63. M. Villard, *Ann. Chim. Phys.*, **7**, 11 (1897).
64. R. M. Barrer, D. J. Ružicka, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2239 (1962).
65. D. L. Katz, *Handbook Natural Gas. Eng.*, N.-Y., 1959. (русск. перевод, 1965).
66. M. Villard, *C. r.*, **107**, 395 (1888).
67. W. M. Deaton, E. M. Frost, *Gas*, **16**, № 6, 28 (1940).
68. O. L. Roberts, E. R. Brownscombe, L. S. Howe, *Petrol. Eng.*, **12**, № 6, 56 (1941).
69. R. Kobayashi, D. L. Katz, *Trans. AIME*, **186**, 66 (1949).
70. R. Kobayashi, D. L. Katz, *J. Petrol. Techn.*, **1**, № 3, 66 (1949).
71. J. M. Campbell, H. O. McLeod, *Trans. AIME*, **222**, 590 (1961).
72. D. R. Marshall, S. H. Saito, R. Kobayashi, *Am. Inst. Chem. Eng.*, **10**, 22 (1964).
73. M. Villard, *C. r.*, **106**, 1602 (1888).
74. W. M. Deaton, E. M. Frost, *Amer. Gas. Assoc. Dallas (Texas)*, 1940. Цит. по ⁷⁹.
75. W. M. Deaton, E. M. Frost, Там же, 1941 (цит. по ⁵¹).
76. H. H. Reamer, F. T. Selleck, B. H. Sage, *Petrol. Trans. AIME*, **195**, 197 (1952).

77. G. A. M. Diepen, F. E. C. Scheffer, *Rec. trav. chim.*, **69**, 593 (1950).
78. L. E. Snell, F. D. Otto, D. B. Robinson, *J. AICHE*, **7**, 482 (1961).
79. W. I. Wilcox, D. B. Carson, D. L. Katz, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 662 (1941).
80. В. М. Теодорович, *Газовая промышл.*, 1957, № 5, 32.
81. E. C. Clarke, R. M. Ford, D. N. Glew, *Canad. J. Chem.*, **42**, 2027 (1964).
82. С. Ш. Бык, В. И. Фомина, Э. Н. Скурят, *Газовая промышл.*, 1955, № 8, 30.
83. W. M. Deaton, E. M. Frost, *Amer. Gas. Ass., Nat. Gas. Dept., Proc.*, may, 122, 1940.
84. R. Forcrand, M. Villard, *C. r.*, **106**, 849 (1888).
85. F. E. C. Scheffer, *Ztschr. Phys. Chem.*, **84**, 734 (1913).
86. A. E. Kolvezce, F. E. C. Scheffer, *Rec. trav. chim.*, **50**, 256 (1931).
87. R. H. Wright, O. Maas, *Canad. J. Res.*, **16**, 94 (1932).
88. F. T. Selleck, L. T. Carmichael, B. H. Sage, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2219 (1952).
89. Z. Wroblewsky, *Ann. Phys. Chem.*, **17**, 118 (1882).
90. R. Wiebe, *Chem. Rev.*, **29**, 475 (1941).
91. C. H. Unruch, D. L. Katz, *Trans. AIME, Petrol. Dev. and Technol.*, **186**, 83 (1949).
92. W. Schroeder, *Sammlung Chem. und Chem. Techn. Vortr.*, **29**, 1 (1927).
93. L. Pauling, *Science*, **134**, 15 (1961).
94. K. W. Allen, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 4131.
95. M. Villard, *C. r.*, **123**, 377 (1896).
96. C. R. Forcrand, *C. r.*, **181**, 15 (1925).
97. J. G. Waller, *Nature*, **186**, 429 (1960).
98. M. Godhot, *Hebd Séances Acad. Sci.*, **202**, 7591 (1936).
99. D. N. Glew, *J. Phys. Chem.*, **66**, 605 (1962).
100. K. Z. Pinder, *Canad. J. Chem. Eng.*, **43**, 271 (1965).
101. B. Ponyet, P. Meallier, *C. r.*, **250**, N 15, 24 (1964).
102. T. H. Jordan, T. C. Mac, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1222 (1967).
103. R. R. Mc Mullan, T. H. Jordan, G. A. Jeffrey, *Там же*, **47**, 1218 (1967).
104. W. P. Banks, B. O. Heston, E. F. Blankenship, *J. Phys. Chem.*, **58**, 962 (1954).
105. S. Anwar-Ullah, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 1176.
106. L. J. Noaker, D. L. Katz, *Trans. AIME*, **201**, 237 (1954).
107. D. B. Carson, D. L. Katz, *Gas. Assoc.*, **26**, 15 (1942).
108. E. D. Otto, D. B. Robinson, *JAICHE*, **6**, 602 (1960).
109. J. Ichaveri, R. R. Robinson, *Canad. J. Chem. Eng.*, **43**, 75 (1965).
110. D. L. Katz, *JAICHE*, **7**, № 4, 76 (1944).
111. R. Molinero, *World Petrol. Congress Rome Precedings sect 11/g 549* (1955).
112. Ю. Ф. Макогон, *НТС по газовой технике, серия: Газовые промыслы и подземное хранение газа, ГОСИНТИ, М.*, **1960**, № 3, 10.
113. Ю. Ф. Макогон, *Газовое дело, Новости нефтяной и газовой техники*, **1960**, № 12, 9.
114. Ю. Ф. Макогон, *Кристаллогидраты природных газов и борьба с ними, ГОСИНТИ, М.*, 1960.
115. Ф. А. Требин, Ю. Ф. Макогон, *Тр. Моск. ин-та нефти и газов. пром. им. Губкина*, 1962, вып. 42, 196.
116. Ф. А. Требин, Ю. Ф. Макогон, *Газовая промышл.*, **1962**, № 10, 39.
117. Ф. А. Требин, Ю. Ф. Макогон, *Материалы республиканской конференции по газификации Узбекистана*, **1963**, 155.
118. Г. В. Пономарев, *Нефтепромысловое дело*, **1960**, 13, 97.
119. Г. В. Пономарев, *Тр. Куйбышевского НИИП*, **1960**, вып. 2, 97.
120. В. А. Хорошилов, *Газовая промышл.*, **1959**, 10.
121. В. А. Хорошилов, *НТС по газовой технике, серия: Газовые промыслы и подземное хранение газов, ГОСИНТИ*, **1960**, вып. 3, 45.
122. В. А. Хорошилов, *Газовая промышл.*, **1964**, № 9, 10.
123. Ю. П. Коротаев, Р. М. Мусаев, *НТС по геологии, разраб., транспорту и использованию природ. газа*, 1965, вып. 5, 120.
124. Р. М. Мусаев, В. П. Черникин, *Газовая промышл.*, **1965**, № 5.
125. Р. М. Мусаев, *Кандид. диссерт., ВНИИГаз, М.*, 1966.
126. С. Ш. Бык, *Газовая промышл.*, **1957**, № 4, 33.
127. D. B. Carson, D. L. Katz, *Trans. AIME*, **146**, 150 (1942).
128. D. B. Carson, D. L. Katz, *Там же*, **160**, 140 (1945).
129. В. И. Фомина, С. Ш. Бык, *Газовая промышл.*, **1967**, № 3, 50.
130. В. И. Фомина, С. Ш. Бык, *Химия и технол. топлив и масел*, **1967**, № 10, 1.
131. П. А. Теснер, И. Н. Богаевский, *Отчет ВНИИГаза, М.*, **1949**, цит. по кн. Ю. Ф. Макогон, Г. А. Саркисянц, *Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газа, «Недра»*, 1966.

132. Ф. А. Требин, В. А. Хорошилов, А. В. Демченко, Газовая промышл., 1966, № 6, 10.
133. Z. Keneth, K. L. Pinder, Canad. J. Chem. Eng., 42, 132 (1964).
134. С. Сайто, К. Саданага, Нихон кайсуй каккайси, Bull. Soc. Sea water Sci. Japan, 20, 146 (1966).
135. R. M. Barrer, D. J. Ružicka, Trans. Faraday Soc., 58, 479, 2262 (1962).
136. С. Сайто, К. Саданага, Bull. Soc. Salt. Sci., Japan, 18, 180 (1964).
137. W. E. Donath, Ам. пат. 2904511, С. А., 54, 1779h (1960).
138. W. G. Kuoch, M. Hess, G. E. Jones, H. B. Smith, J. Chem. Eng. Progr., 57, № 2, 66 (1961).
139. V. C. Williams, Ам. пат. 2974102; С. А., 55, 17964 g (1961).
140. D. N. Glew, Ам. пат. 3058832, С. А., 57, 16340 e (1962).
141. G. Caryofsky, Chem. Eng. Progr., 57, N 1, 42 (1961).
142. A. I. Barduhn, H. E. Towlson, H. Geshien, AIChE J., 8, 176 (1962).
143. К. П. Медведев, Труды ВОДГЭО, 1964, № 8, 17.
144. М. Е. Бенесч, Ам. пат. 2270016, С. А., 36, 3346^s (1942).
145. J. E. E. A. Mock, J. E. Trabant, Purdue university Eng. Exper. Station Research, Bull. № 145 (1961).
146. J. F. Crowther, Ам. пат. 2399723; С. А., 40, 4196² (1946).
147. D. N. Glew, Ам. пат. 3231630; 64, 11082 H (1966).
148. P. J. Kinney, U. C. Kahre, Ам. пат. 3097924; 59, 11164 e (1963).
149. С. III. Бык, В. И. Фомина, Авт. свид. СССР 1082829/23—4 от 31.V—1967.
150. R. B. Derr, Drying of gases, monograph. London, 1947.
151. R. H. Kobayashi, H. J. Withrow, G. Brimmer, D. L. Katz, Proc. NGAA, 1951, 27.
152. А. Д. Коуль, Ф. С. Ризенфельд, Очистка газов, Гостоптехиздат, М., 1962, стр. 280.
153. Н. В. Жданова, А. Л. Халиф, Осушка природных и попутных газов, Гостоптехиздат, М., 1962.
154. H. M. Barry, J. Chem. Eng., 67, 105 (1960).
155. В. А. Соколов, Н. С. Торочешников, Н. В. Кельцев, Синтетические цеолиты, «Химия», М., 1964.
156. D. C. Bond, G. A. Russel, Trans. AIME, 179, 192 (1949).
157. J. M. Campbell, W. Scinner, Z. Laurence, Petrol. Ref., 31, N 10, 107 (1952).
158. R. M. Woolfolk, Oil and Gas J., 50, 124 (1952).
159. R. H. Jacoby, Gas, February, 1955, стр. 7.
160. F. R. Scauzillo, Chem. Eng. Progr., 52, 324 (1956).
161. В. А. Хорошилов, Газовая промышл., 1959, № 10, 4.
162. Ю. П. Коротаев, Ю. Ф. Макагон, НТС Эксплуатация газовых промыслов, ГОСИНТИ, 1960, № 1.
163. С. К. Иванов, П. В. Левков, Газовая промышл., 1961, № 1, 6.
164. И. Е. Ходанович, Б. Н. Гвоздев, В. А. Мамаев, Труды ВНИИГаз, 13, 21 (1961).
165. K. D. Robins, J. C. Martin, Oil and Gas J., 60, № 18, 85 (1962).
166. Ф. К. Андрющенко, Труды ХПИ им. Ленина, 1962, вып. 1, 39, 47.
167. Т. А. Сайфеев, НТС Газовое дело, 1963, № 8, 10.
168. Н. П. Михайлов, Там же, стр. 14.
169. Ф. К. Андрющенко, В. П. Насильченко, Сб. нефт. и газов. промышл., 1963, № 4.
170. В. А. Хорошилов, В. И. Селин, Газовая промышл., 1964, № 5, 12.
171. Л. И. Кокорина, Бюлл. техн. информ. средневолжск. экономического района, Уфа, 1964.
172. И. В. Бережной, НТС Газовое дело, 1964, № 12, 6.
173. Т. А. Сайфеев, А. М. Лобков, Там же, 1965, № 4, 9.
174. Т. А. Сайфеев, Газовая промышл., 1966, № 6, 14.
175. Г. А. Саркисянц, Предупреждение образования гидратов, М., Гостоптехиздат, 1958.
176. Ю. Ф. Макагон, Г. А. Саркисянц, Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газа, «Недра», М., 1966.
177. E. G. Hammerschmidt, Oil and Gas J., 37, 66 (1939).
178. E. G. Hammerschmidt, Gas, 83, № 9, 45 (1939).
179. E. G. Hammerschmidt, Proc. N. G. A. A., 1940, 80.
180. A. P. Pieteren, Rec. trav. chem., 74, 995 (1955).

Институт
синтетических спиртов
и органических продуктов,
Москва