

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 гидратов . . . . .	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 построена

\* 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 промышленностях, 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) охлаждение морской воды (в настоящее время уже известны работающие полупромышленные установки); 2) разделение бинарных и многокомпонентных газовых и жидким смесей; 3) хранение газов.

Впервые газовый гидрат хлора получен Дэви в 1811 г.<sup>1</sup> при охлаждении насыщенного хлором водного раствора до  $9^\circ$ . В первой половине XIX столетия таким же способом были получены гидраты  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

В течение 50—90-х годов благодаря работам Кальете, Броблевского, Вилларда, Форкрана и других исследователей<sup>1</sup> стали известны гидраты, образуемые  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ .

Затем была изучена большая группа так называемых «двойных гидратов»\*, образуемых  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{H}_2\text{Se}$  с углеводородами и их галоидопроизводными (преимущественно жирного ряда):  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  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  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  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 ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_2$  и др.)<sup>1-3</sup>. Заметно возрос интерес к изучению газовых гидратов в 30—40-х годах после опубликования первой работы Гаммершмидта<sup>4</sup>, который, изучив гидраты индивидуальных углеводородов жирного ряда  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ , 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 ингибиции процессов гидратообразования. Все эти вопросы достаточно полно освещены в монографии Дитона и Фроста<sup>5</sup>. В результате фундаментальных исследований, проведенных Штакельбергом<sup>6-18</sup>, Клауссеном<sup>19, 20</sup>, а также Полингом и Маршем<sup>21</sup>, в 50-х годах были определены 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 гидратов<sup>22-29</sup>. В 60—66-х годах было экспериментально доказано существование при высоких давлениях гидратов кислорода и азота<sup>30, 31</sup> и получили дальнейшее развитие теоретические исследования<sup>32-37</sup>.

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

## II. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГАЗОВЫХ ГИДРАТАХ

В настоящее время в литературе<sup>38</sup>, посвященной структуре газовых гидратов, получила признание точка зрения, впервые высказанная Никитиным<sup>39-43</sup>. Согласно этой точке зрения, газовые гидраты (образованные индивидуальными газами или их смесями) представляют собой нестехиометрические соединения включения, «газовые клатраты»,<sup>28, 44, 45</sup>, у которых «включенные» молекулы газа удерживаются метастабильной, построенной из молекул воды кристаллической решеткой «хозяина» с помощью ван-дер-ваальсовых сил.

Исследования Клауссена<sup>19, 20</sup>, Полинга и Марша<sup>21</sup>, Штакельберга и Мюллера<sup>8, 9</sup> и Манделькорна<sup>46</sup> 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  $O\bar{h}$ <sup>3</sup> =  $=Pm\bar{3}n$  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 противолежащими шестиугольниками и 12 пятиугольниками, расположеннымными между ними.

Гидраты структуры II описываются пространственной группой  $O\bar{h}^7$  =  $=Fd\bar{3}n$  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  $\sim 5$  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 Ar, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S и др.) и, следовательно, идеальной формулой такого гидрата будет  $8M_1 \cdot 46H_2O$  или  $M_1 \cdot 5,75H_2O$ , где  $M_1$  может быть молекулой Ar, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S и т. д. Если же  $5,8\text{ Å} > d_{\text{эфф.}}^{M_2} > 5,1$  Å, тогда молекулами гидратообразователя заполняются только 6 больших полостей: в этом случае идеальной формулой гидрата будет  $6M_2 \cdot 46H_2O$  или  $M_2 \cdot 7^{2/3}H_2O$  ( $M_2 = C_2H_6, Cl_2, SO_2$  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  $2M_1 \cdot 6M_2 \cdot 46H_2O$ , который можно рассматривать как твердый раствор<sup>28, 40, 41, 42</sup> с составом, изменяющимся при плавлении гидрата. Примером «смешанного гидрата» структуры I может служить  $2H_2S \cdot 6C_2H_6 \cdot 46H_2O$ .

Для гидрата структуры II применимы аналогичные рассуждения. Если  $5\text{ Å} < d_{\text{эфф.}}^{M_3} < 6,7$  Å ( $C_3H_8, i-C_4H_{10}, CHCl_3$  и др.), то идеальной формулой гидрата будет  $8M_3 \cdot 136H_2O$  или  $M_3 \cdot 17H_2O$ . Для смеси  $M_3 + M_4$  (при условии:  $d_{\text{эфф.}}^{M_4} < 5$  Å) образующийся «смешанный гидрат» характеризуется идеальной формулой  $16M_4 \cdot 8M_3 \cdot 136H_2O$  или  $2M_4 \cdot M_3 \cdot 17H_2O$ ; например,  $2H_2S \cdot C_3H_8 \cdot 17H_2O$  или  $2CH_4 \cdot C_3H_8 \cdot 17H_2O$ .

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

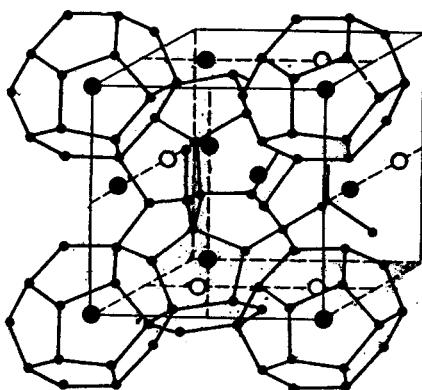


Рис. 1

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

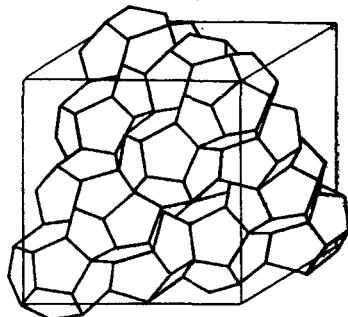


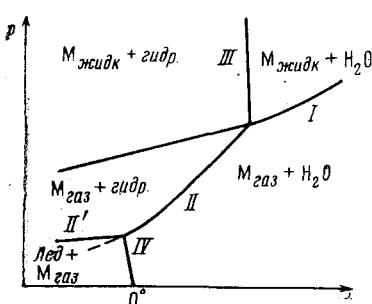
Рис. 2

### 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 Роозебумом<sup>47</sup> и приведенной в одной из работ Штакельберга<sup>10</sup>. На этой диаграмме (рис. 3): а) кривая I — характеризует давление насыщенного пара гидратообразователя  $M_M$ , 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 +  $+M_{\text{газ}}$  +  $M_{\text{жидк.}}$  + вода. Следует отметить, что у гидратов, образуемых такими газами как  $\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  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 +  $M_{\text{газ}}$ . 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 разлагается на две жидкие фазы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $M_{\text{жидк.}}$  Кривая III сама по себе характеризует зависимость  $P - t_{\text{плав.}}$  для конденсированных систем. У гидратов эта кривая практически вертикальна. Наклон

Рис. 3. Фазовая диаграмма  $P-t$ 

давление в системе выше  $P_k$ , 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 разлагается на две жидкие фазы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $M_{\text{жидк.}}$  Кривая III сама по себе характеризует зависимость  $P - t_{\text{плав.}}$  для конденсированных систем. У гидратов эта кривая практически вертикальна. Наклон

кривой влево или вправо  $\left(\frac{dt}{dp} < 0 \text{ или } \frac{dt}{dp} > 0\right)$  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  $P_{\text{дисс.}} = P_M' + P_{H_2O}'$ , где  $P_M'$  — давление паров гидратообразователя  $M$  над гидратом и  $P_{H_2O}'$  — давление паров воды над кристаллической решеткой того же гидрата, построенной из молекул  $H_2O$ . Практически  $P_{\text{дисс.}} \approx P_M'$  (поскольку  $P_M' \gg P_{H_2O}'$ ).

Из указанных выше соображений следует, что при постоянной температуре существует два граничных условия<sup>48</sup>, определяющих возможность существования гидрата: 1)  $P_M' < P_M$  и 2)  $P_{H_2O}' < P_{H_2O}$ , т. е. равновесное давление паров  $M$  над твердым гидратом ( $P_M'$ ) должно быть меньше, чем давление  $P_M$  в системе и одновременно равновесное давление паров воды над гидратным кристаллом ( $P_{H_2O}'$ ) должно быть меньше, чем парциальное давление паров воды ( $P_{H_2O}$ ) в этой же системе. Исследования, проведенные многими авторами, показали<sup>4, 5</sup>, 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  $M$  над гидратом (обычно его в литературе обозначают просто символом  $P$ ) и температурой описывается известным уравнением<sup>49-51</sup>  $\lg P = A - B/T$ , где  $T$  в °К. Таманн и Криг<sup>52</sup> показали, что для большинства газовых гидратов связь между равновесным давлением и температурой может быть представлена уравнением типа

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

Диаграммы<sup>53</sup>, 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<sup>51</sup>, Гаммершмидта<sup>4</sup>, обзорах Чаплинского<sup>2, 3</sup>. 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<sup>2</sup>. Поэтому на процесс гидратообразования могут быть перенесены общие закономерности, сформулированные Эйкеном<sup>54</sup> для явлений кристаллизации. Процесс гидратообразования заметно облегчается<sup>4</sup> при увеличении скорости газового потока, насыщенного парами воды, пульсации давления, внесения маленьких кристалликсов гидрата или других зародышей кристаллизации (например, кристалликсов  $AgI^{55}$ ).

Из самого определения газовых гидратов как нестехиометрических клатратов следует, что в формуле  $M \cdot nH_2O$  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  $8M \cdot 46H_2O$  или  $M \cdot 5,75H_2O$  (в случае заполнения только 6 больших полостей  $6M \cdot 46H_2O$  или  $M \cdot 7\frac{2}{3}H_2O$ ). У гидратов структуры II чаще всего заполненными бывают 8 больших полостей ( $d_{\text{эфф}} < 6,7 \text{ \AA}$ ) идеальная формула такого гидрата  $8M \cdot 136H_2O$  или  $M \cdot 17H_2O$ .

### 1. Прямое экспериментальное определение состава

Прямое определение состава гидрата производится следующим образом<sup>2, 51</sup>: определенное количество жидкой воды и сжатого газа помещают в толстостенную стеклянную трубку при температуре около  $0^\circ$  и, периодически встряхивая, выдерживают эту систему несколько суток. После полного связывания воды в гидрат трубку охлаждают ниже той температуры, при которой  $P_{\text{дисс.}} = 1 \text{ atm}$ , и удаляют избыток газа, не связавшегося с водой. Затем гидрат разлагают при нагревании и замеряют 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<sup>51, 55</sup>. 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.<sup>57</sup> и Секкотти<sup>55</sup>. Первые определяли состав гидрата метана в интервале давлений 150—680 atm, 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.

Секкотти изучал процесс образования гидратов пропана непосредственно в газовой фазе в присутствии микрокристаллов AgI, которые, как это было им показано, служат эффективными катализаторами процесса гидратообразования. В этом случае результат эксперимента неискажался окклюзией жидкой фазы (водной или углеводородной) кристаллической решеткой гидрата. При температуре несколько выше нижней квадрупольной точки им был найден для пропанового гидрата состав  $C_3H_8 \cdot 19,7H_2O$  (что соответствует 86%-ному заполнению больших полостей). Секкотти впервые высказал предположение, что гидрат пропана, по аналогии с гидратом брома<sup>58</sup>, характеризуется тетрагональной структурой. К числу прямых экспериментальных методов определения состава гидратов относится метод, впервые предложенный Бигорне<sup>59</sup>. 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<sup>28, 55</sup> с ростом температуры вдоль кривых II и III на диаграмме  $P-t$  степень заполнения полостей гидратной решетки возрастает, т. е. величина  $n$  уменьшается.

\*\* Если гидрат образуется непосредственно из водного раствора, например, гидрат окиси этилена<sup>56</sup>.

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 Такаси<sup>60</sup>, 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 Форкраном<sup>61</sup> и усовершенствованный Шеффером и Майером<sup>62</sup>, 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  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  — мольные теплоты образования гидрата из жидкой воды и льда, а  $Q$  — мольная теплота плавления льда (при  $0^\circ Q = 1430$  кал/моль). Величины  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  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 газа<sup>49—51</sup>.

Этим же методом Ван-Клифф и Диепен<sup>31</sup> 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 ( $t = -1,3^\circ$ ;  $P = 141,5$  атм) был найден состав  $N_2(6,01 \pm 0,23)H_2O$ , а для гидрата кислорода ( $t = -1,0^\circ$ ;  $P = 104,2$  атм), величина  $n = 6,06 \pm 0,21$ .

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

К числу непрямых методов определения  $n$  следует отнести метод, предложенный Стронгом и Миллером<sup>48</sup>.

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 2М растворы метанола, этанола, ацетона и KOH, 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 исследователями<sup>51</sup> ( $n=17,95$ ).

## V. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Вопросы, связанные с вычислением энергии образования гидратов, энтропии и энталпии этого процесса, работы расширения кристаллической решетки гидрата подробно рассмотрены Штакельбергом<sup>13</sup>. 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 обычного льда<sup>12</sup>, Штакельберг высказал предположение, что энтропия реакции  $M_{\text{газ.}} + n H_2O_{\text{тв.}} \rightarrow M \cdot n H_2O_{\text{гидр.}}$  равна энтропии замерзания 1 моля газа ( $\Delta S$ ):

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

В этом случае  $\Delta S_1$  (энтропия конденсации 1 моля газа) согласно Трутону равна — 21 кал/град, а  $\Delta S_2$  (энтропия замерзания 1 моля сжиженного газа) составляла — 1 кал/град, и, следовательно,  $\Delta S = -22$  кал/град. По аналогии с процессом физической адсорбции, согласно Эйкену<sup>54</sup>, 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 ( $\Delta G$ ) 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.

ТАБЛИЦА I

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

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

Штакельберг получил уравнение в общей форме:

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

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 соотношение<sup>48</sup>:  $P_M' = P_{\text{дисс.}} < P_M$ , где  $P_M$  — давление насыщенного пара гидратообразователя.

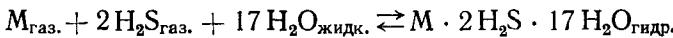
Пользуясь комбинированным уравнением Клаузиуса — Клапейрона и Трутоном  $\lg P_M = 4,60 - 0,0169t_{\text{кип.}}$  и уравнением (3), можно получить граничное

$M$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{K}$	Экспериментальные $P_{\text{дисс.}}, \text{атм}$	Вычисленные $P_{\text{дисс.}}, \text{атм}$
$\text{CH}_4$	112,0	26	26
$\text{C}_2\text{H}_4$	171,0	5,5	4,2
$\text{C}_2\text{H}_6$	180,0	5,2	3,2
$\text{C}_2\text{H}_2$	189,0	5,7	2,5
$\text{C}_3\text{H}_8$	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  $t_{\text{кип.}} = 61^\circ$ ).

### Энталпия образования гидратов

Штакельберг показал<sup>7, 13</sup>, что для процесса  $M_{\text{газ.}} + n H_2O_{\text{жидк.}} \rightleftharpoons M \cdot n H_2O_{\text{гидр.}}$  энталпия, 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 энталпия ( $\pm 2$  ккал/моль), так и энтропия ( $\pm 5$  кал/град). Одновременно с этим Штакельберг установил, что в случае образования «двойных гидратов»



энталпии 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 Янсом<sup>14</sup>.

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  $-W_{\text{расш.}} = \int_{v_0}^v pdv$ , где  $P$  — давление диссоциации гидрата, и введя величину коэффициента сжимаемости гидрата, характеризующего силы, противостоящие процессу расширения решетки,  $\chi = -\frac{1}{v_0} \cdot \frac{dv}{dp}$ , авторы<sup>14</sup> 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 (структуре I) и  $a_0 = 17,3 \cdot 10^{-8}$  см (структуре II), можно получить в окончательном виде:

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

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

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  $\Delta\mu$  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

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

где  $\lambda_{\text{гидр.}}$  — теплота реакции  $M \cdot n H_2O \rightarrow M_{\text{газ.}} + n H_2O_{\text{жидк.}}$ ;  $\lambda_M$  — теплота испарения гидратообразователя,  $\lambda$  — 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,  $\lambda_{II}$  (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 данными<sup>14</sup>.

## 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 гидратного кристалла, было впервые обнаружено Виллардом в 1897 г.<sup>63</sup> 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. Виллард<sup>1</sup> обнаружил еще более интересный эффект: йод, который сам по себе не способен к гидратообразованию ( $t_{\text{кип.}} 183^\circ$ ) в присутствии кислорода или азота, являющихся гидратообразователями только при очень высоких давлениях<sup>31</sup>, 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 Мейнхольдом<sup>11</sup>, 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  $5^\circ$ ). Интересно также отметить стабилизирующее влияние *n*-бутана \*, который, как это было однозначно установлено в последнее время<sup>60</sup>, 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<sup>64</sup>. 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».

## VII. 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<sup>1</sup>. Данные, охватывающие период до 1945 г. и относящиеся в основном к гидратам углеводородных газов, содержатся в монографии Фроста и Дитона<sup>5</sup>. Работы, охватывающие последнее двадцатилетие, отражены в обзорной части статей Штакельберга<sup>10, 11</sup>, фундаментальном справочнике под редакцией Катца<sup>65</sup>, а также в ряде статей, опубликованных в течение 1960—1966 гг.

**Метан.** Гидрат метана первые получил Виллард<sup>66</sup> 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<sup>67</sup> и Робертс<sup>68</sup>, которые изучали зависимость  $P-t$  для интервала температур от 0,5 до  $12,8^\circ$ . В работе<sup>68</sup> исследован также участок диаграммы  $P-t$  в области существования льда (от  $-10$  до  $-5^\circ$ ). Создание аппаратуры, надежно работающей при высоких давлениях, позволило Кабаяси и Катцу<sup>69, 70</sup>, 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<sup>71</sup>, которые получили результаты, совпадающие с данными Кабаяси и Катца. В 1964 г. была опубликована работа Маршалла, Сайто и Кабаяси<sup>72</sup>, в который с помощью специально сконструированной камеры, используя оригинальную методику «скакка давления», изучены гидраты  $CH_4$  в интервале давлений от 157 атм ( $17^\circ$ ) до 3915 атм ( $47^\circ$ ). В табл. 2 приведены полученные ими равновесные данные  $P-t$ .

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

ТАБЛИЦА 2

$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$
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<sup>3, 53</sup>.

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

**Этан.** Гидрат  $C_2H_6$  впервые получил Виллард<sup>73</sup>. Дитон и Фрост<sup>74</sup> получили зависимость  $P-t$  у этанового гидрата в интервале давлений  $5,4-54 \text{ атм}$  и температур  $0-14,4^\circ$ . Робертс<sup>68</sup> изучил этановый гидрат при давлениях до  $64 \text{ атм}$  (охватив при этом также область существования жидкой углеводородной фазы). В области отрицательных температур равновесные значения  $P-t$  были получены Дитоном и Фростом<sup>51</sup>, 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

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

Ван-дер-Ваальс и Платтеу<sup>28</sup> приводят следующие константы этанового гидрата (структура I):  $P_{\text{дисс.}} = 5,2 \text{ атм}$  при  $0^\circ$ , максимальная температура существования гидрата  $14,5^\circ$ , теплота гидратообразования при  $0^\circ \Delta H = 16,3 \text{ ккал/моль}$ .

У Штакельберга<sup>10</sup>  $\Delta H = 15,0 \text{ ккал/моль}$ , т. разл. гидрата  $t = 15,8^\circ$  при  $P = 1 \text{ атм}$ .

**Этилен.** Гидрат этилена впервые получил Виллард<sup>66</sup>, который определил  $P_{\text{дисс.}}$  гидрата при  $0$  и  $17^\circ$  ( $5,5 \text{ атм}$  и  $44,8 \text{ атм}$ ). Более обширные исследования в этой области проведены Дитоном и Фростом<sup>67</sup>, Кабаяси и Катцем<sup>69</sup>, а также Дипеном и Шеффером<sup>77</sup>, исследовавшими гидрат этилена при давлениях до  $50,5 \text{ атм}$ . Тщательное определение равновесных значений  $P-t$  было проведено Ремером, Селлеком и Сейджем<sup>76</sup>. В табл. 5 приведены полученные ими данные.

Снелл, Отто и Робинсон<sup>78</sup> изучали условия образования гидрата этилена, а также смеси  $CH_4 + C_2H_4$  при давлениях до  $612 \text{ атм}$ . Полученная ими зависимость  $P-t$  представлена на рис. 4.

Для этиленового гидрата (структурой I) Штакельберг<sup>10</sup> приводит следующие значения констант:  $P_{\text{дисс.}} = 5,5 \text{ атм}$  при  $0^\circ$  ( $5,44$  по данным Дипена),  $\Delta H = 15,2 \text{ ккал/моль}$ ; т. разл. —  $13,4^\circ$  при  $P = 1 \text{ атм}$ , состав, найденный Клауссеном<sup>20</sup> рентгенографическим методом,  $C_2H_4 \cdot 7,4 \text{ H}_2O$ .

**Ацетилен.** Гидрат ацетиленова впервые получил из сжиженного газа в 1877 г. Кальете<sup>1</sup>. Виллард<sup>73</sup> 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
5,46	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.

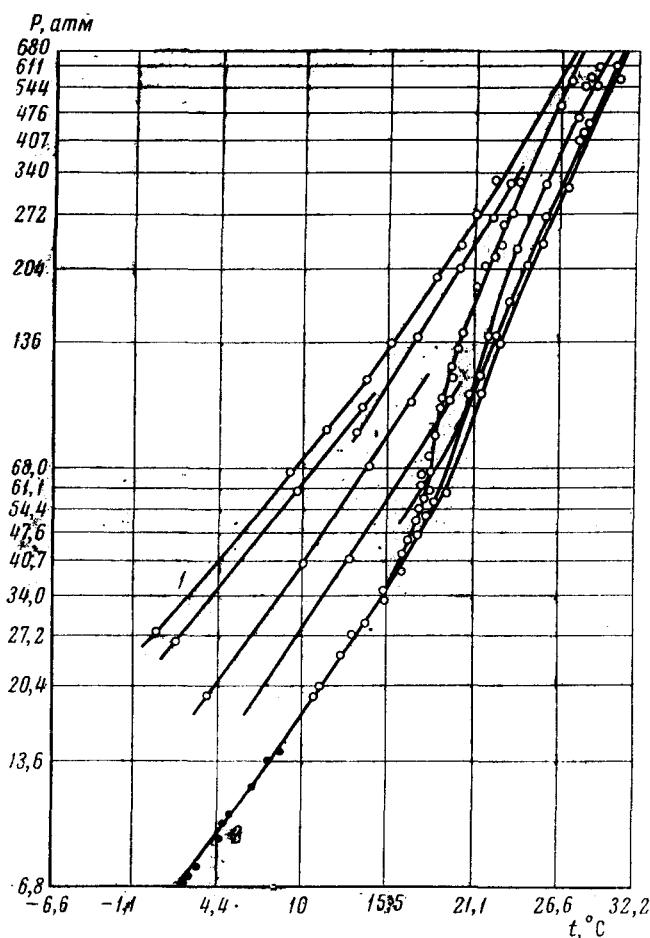


Рис. 4. Условия образования смешанного гидрата,  
CH<sub>4</sub> (1) и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (2)

том при 0° ( $P=5,5$  атм) и 17° ( $P=44,8$  атм). В обзорной таблице Штакельберга<sup>10</sup> приведены: а) т. разл. гидрата 15,4° при  $P=1$  атм.; б) температура верхней квадрупольной точки 16°; в) теплота образования гидрата 15 000 кал/моль.

**Пропан.** Гидрат пропана впервые получил Виллард<sup>73</sup>. Равновесные значения  $P-t$  для этого гидрата определены Дитоном и Фростом<sup>74, 75</sup>.

Экспериментальные данные Дитона и Фроста представлены в табл. 6.

На основании приведенных выше данных  $P-t$  вычислены<sup>79</sup> теплоты образования пропанового гидрата при  $t>0$  и  $t<0$  и его состав в нижней квадрупольной точке ( $C_3H_8 \cdot 17,95 H_2O$ ).

Условия образования пропанового гидрата при высоких давлениях (в области существования жидкой углеводородной фазы) изучали также Вилько克斯, Карсон и Катц<sup>79</sup>; Ремер, Селлек и Сейдж<sup>76</sup> (при температурах от 1,1 до 5,7° и давлениях от 2,4 до 20 атм) и Теодорович<sup>80</sup>.

Ван-дер-Ваальс и Платтеу<sup>28</sup> приводят следующие значения констант пропанового гидрата (структура II):  $P_{\text{дисс.}}=1,74$  атм при 0° (у Штакельберга<sup>10</sup>  $P_{\text{дисс.}}=1$  атм) максимальная температура существования гидрата  $t=5,69$ °: теплота образования 32 000 кал/моль при 0°, параметр кристаллической решетки 17,4 Å.

**Пропилен.** Первые сведения о гидрате пропилена содержатся в работе Ремера, Селлека и Сэйджа<sup>76</sup>. 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	5,414	0,958	—
0,442	5,253		

провели Кларк, Форд и Глю<sup>81</sup>. Полученные ими равновесные данные представлены в табл. 7. Эти авторы получили следующее выражение для летучести ( $f$ ) пропилена над его гидратом:  $\lg f = 24,8309 \pm 0,0001 - (6610 \pm 20) / T$  и вычислили теплоту разложения гидрата при  $t = 0^\circ$  ( $\Delta H = -30230 \pm 90$  кал/моль). Значения  $P - t$  в области отрицательных температур (от -3,7 до -14,7°) были найдены Быком, Фоминой и Скуряевым<sup>82</sup>, 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).

Согласно<sup>81</sup> температура нижней квадрупольной точки пропиленового гидрата равна -0,134°; верхней 0,958°, состав гидрата  $C_3H_8 \cdot 17H_2O$ .

**Изобутан.** Первые надежные экспериментальные равновесные  $P - t$  данные для гидрата изобутана получили Дитон и Фрост<sup>83</sup>. Тщательное исследование гидрата изобутана, включающее определение его состава ( $i-C_4H_{10} \cdot 17H_2O$ ) и квадрупольных точек (0° и 847 мм рт. ст.—нижняя точка; 1,8° и 1268 мм рт. ст.—верхняя) провели Хаяно и Усида<sup>60</sup>, 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 соответственно равными  $\Delta H = 32960$  кал/моль ( $t > 0^\circ$ ) и  $\Delta H = 7716$  ( $t < 0^\circ$ ).

**Сероводород.** Гидрат  $H_2S$  впервые получил в 1840 г. Веллер<sup>1</sup>. Систематические исследования этого гидрата были проведены Форкраном и Виллардом<sup>84</sup>, которые измерили  $P_{\text{дисс.}}$  гидрата при 0,5° (1,1 атм.) и 28,5° (16 атм.). Шеффер<sup>85</sup> определил квадрупольные точки гидрата (-0,389° и 0,917 атм—нижняя точка; 29,6° и 22 атм—верхняя), а Колвиц и Шеффер<sup>86</sup> его состав:  $H_2S \cdot 6H_2O$ .

Тщательные измерения равновесных значений  $P - t$  (система вода—гидрат— $H_2S_{\text{газ}}$  в области, близкой к температуре замерзания воды) были проведены Райтом и Маасом<sup>87</sup>.

Наиболее обширное исследование системы  $H_2S - H_2O$  (в области существования гидратов) провели Селлек, Кармайл и Сейдж<sup>88</sup>, 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 +  $\text{H}_2\text{O}$  жидк. +  $\text{H}_2\text{S}$  газ получили уравнение

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

*Двуокись серы.* Гидрат  $\text{SO}_2$  с т. пл.  $4-5^\circ$  был получен в 1829 г.<sup>1</sup>.

Виллард<sup>73</sup>, получивший гидрат из жидкого  $\text{SO}_2$ , предложил формулу  $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Роозебум<sup>47</sup> в запаянной стеклянной ампуле определил критическую температуру разложения гидрата  $\text{SO}_2$  ( $12,1^\circ$ ) и т. разл.  $7,1^\circ$  при  $P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ атм.}$

Таманн и Криг<sup>52</sup> предложили для гидрата  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Штакельберг<sup>10</sup> приводит следующие значения констант гидрата  $\text{SO}_2$  (структура I):  $P_{\text{дисс.}} = 0,39 \text{ атм}$  при  $0^\circ$ ; теплота гидратообразования из газообразных  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O} = -16,6 \text{ ккал/моль}$ , параметр кристаллической решетки  $11,94 \text{ \AA}$ .

*Двуокись углерода.* Гидрат двуокиси углерода получил в 1882 г. Броблевский<sup>89</sup> при температуре  $\sim 0^\circ$  и давлении  $\text{CO}_2 \sim 30 \text{ атм}$ . Для состава гидрата Виллард<sup>76</sup> предложил формулу  $\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Таманн и Криг<sup>52</sup> измерили  $P_{\text{дисс.}}$  гидрата в интервале температур от  $-20$  до  $-43^\circ$  ( $106,4 \text{ см рт. ст. и } 9,2 \text{ см. рт. ст.}$ ) и получили уравнение  $t = 22,0 (\lg P - 1,0904)$ , где  $t$ ,  $^\circ\text{C}$  и  $P$ , см. рт. ст.

Вайб<sup>90</sup>, изучавший систему  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  при давлениях до  $700 \text{ атм}$ , получил для гидрата  $\text{CO}_2$  формулу  $\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Дитон и Фрост<sup>74</sup> получили равновесные данные  $P - t$  для широкого интервала температур (включая  $t > 0^\circ$ ).

Унру и Катц<sup>91</sup> изучали условия гидратообразования в системе  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , вплоть до верхней квадрупольной точки ( $9,8^\circ$ ;  $42,4 \text{ атм}$ ). Полученные ими данные приведены в табл. 9.

*Закись азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ).* Гидрат закиси азота получил Виллард в 1888 г.<sup>79</sup> 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  $\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Таманн и Криг<sup>52</sup> получили для гидрата закиси азота уравнение:

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

Штакельберг<sup>10</sup> приводит следующие константы для гидрата  $\text{N}_2\text{O}$  (структуры I):  $P_{\text{дисс.}} = 10 \text{ атм}$  при  $0^\circ$ , т. разл. равна  $-19,3^\circ$  при  $P_{\text{N}_2\text{O}} = 1 \text{ атм}$ . 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	-45	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 Форкраном в 1902 г.<sup>1</sup>. Экспериментальные значения  $P-t$  в литературе отсутствуют. Штакельберг<sup>10</sup> приводит следующие константы этого гидрата.  $P_{\text{дисс.}} = 0,45 \text{ атм}$  при  $0^\circ$ , 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 Робинсоном<sup>36</sup>. Авторы получили данные  $P-t$  для температурного интервала от  $-9$  до  $15^\circ$ , вычислили состав гидрата в нижней ( $\approx 0^\circ$ ) квадрупольной точке:  $SF_6 \cdot 17,02 H_2O$ , определили верхнюю квадрупольную точку ( $14,0^\circ$  и  $19,9 \text{ атм}$ ), а также вычислили теплоты образования гидрата при  $t < 0^\circ$  ( $5140 \text{ ккал/моль}$ ) и при  $t > 0^\circ$  ( $29570 \text{ ккал/моль}$ ).

ТАБЛИЦА 9

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

 $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$ .

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

По данным Штакельберга<sup>10</sup>  $P_{\text{дисс.}} = 1,6 \text{ атм}$  при  $0^\circ$ , т. разл. гидрата  $= -6,4^\circ$  при  $P_{PH_3} = 1 \text{ атм}$ ; критич. т. разл.  $28,0^\circ$ .

2. Гидрат мышьяковистого водорода, по данным Шредера<sup>1</sup>, имеет состав  $AsH_3 \cdot 6,14 H_2O$  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 Штакельбергу<sup>10</sup>: т. разл.  $= -1,8^\circ$  при  $P = 1 \text{ атм}$ . Критич. т. разл.  $28,3^\circ$ .

3. Для гидрата сурьмянистого водорода  $SbH_3$  Шредер<sup>1</sup> приводит величину  $P_{\text{дисс.}} = 760 \text{ мм рт. ст.}$  при  $t = 10,9^\circ$ .

**Хлор.** Гидрат хлора, как уже указывалось выше<sup>1</sup>, получил в 1810 г. Дэви. Температура разложения этого гидрата (определенная в запаянной стеклянной ампуле), по данным Шредера<sup>92</sup>, равна  $28,7^\circ$ .

Ван-дер-Ваальс и Платтеу<sup>28</sup> приводят данные для гидрата хлора  $P_{\text{дисс.}} = 252 \text{ мм рт. ст.}$  при  $0^\circ$ ; теплота образования  $16,0 \text{ ккал/моль}$ ; параметр кристаллической решетки  $12,03 \text{ \AA}$ . Тамани и Криг<sup>49</sup> предложили для этого гидрата формулу  $Cl_2 \cdot 8H_2O$  и для  $t < 0^\circ$  (система лед — гидрат — пар) получили уравнение:  $t = 49,0(\lg P + 0,4757)$ , где:  $t$ ,  $^\circ C$ ;  $P$ ,  $\text{мм рт. ст.}$  Тщательное рентгенографическое исследование гидрата хлора было проведено Полингом и Маршем<sup>21, 93</sup>, а также Алленном<sup>94</sup>. 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  $Cl_2 \cdot 7,27 \pm 0,17 H_2O$ . Исследования, проведенные Глю<sup>56</sup>, показали, что если гидрат находится в равновесии с газообразным хлором, то в этом случае заполняется  $81\%$  малых полостей структуры I, и гидрат характеризуется составом  $Cl_3 \cdot 6,04 \pm 0,13 H_2O$ .

**Бром ( $Br_2$ ).** Впервые, как уже упоминалось выше, гидрат брома был получен Левигом<sup>1</sup>. Роозебум<sup>47</sup> определил критическую температуру разложения гидрата (в запаянной ампуле)  $\approx 6,2^\circ$  и предложил для гидрата формулу  $Br_2 \cdot 10 H_2O$ . Тамани и Криг<sup>52</sup> для  $Br_2 \cdot 10 H_2O$  получили уравнение  $t = 43,0(\lg P + 0,2465)$  ( $t < 0^\circ$ ), где  $t$ ,  $^\circ C$  и  $P$ ,  $\text{мм рт. ст.}$  Мильдерс<sup>28</sup> определила  $P_{\text{дисс.}} = 43,90 \text{ мм рт. ст.}$  при  $0^\circ$ , максимальную температуру существования гидрата  $5,81^\circ$ , теплоту гидратообразования  $20,83 \text{ ккал/моль}$  при  $0^\circ$  и предложила для нижней квадрупольной точки состав  $Br_2 \cdot 8,47 H_2O$ . Из обзора Штакельберга<sup>10</sup> следует, что гидрат бро-

ма характеризуется структурой I с параметром решетки 12,0 Å. Вместе с тем, Джейфри и Мак-Миллан<sup>58</sup> предположили в 1963 г., что гидрат брома представляет собой кристалл тетрагональной структуры.

*Иод (I<sub>2</sub>).* Гидрат иода может быть получен, как это экспериментально установил в 1923 г. Виллард<sup>1</sup>, только в присутствии «стабилизирующих» газов (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>). 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.<sup>95</sup>, а затем в 1925 г. Форкран<sup>96</sup>. Никитин<sup>43</sup> в 1956 г. указал также на способность радона (Rn) к гидратообразованию.

Рентгенографическое исследование гидратов Ar, Kr и Xe было проведено Валлером<sup>97</sup>, который установил, что все три гидрата характеризуются структурой I с идеальной формулой M·5,75 H<sub>2</sub>O.

Годхот<sup>98</sup> получил гидраты Kr и Xe с тяжелой водой Kr·6D<sub>2</sub>O и Xe·6D<sub>2</sub>O.

*Аргон.* По данным Дипена, приведенным Ван-дер-Ваальсом и Платтеу<sup>28</sup>,  $P_{\text{дисс.}} = 95,5 \text{ атм}$  при 0° (у Штакельберга<sup>10</sup>  $P_{\text{дисс.}} = 105 \text{ атм}$ , т. разл. гидрата = —42,8 при  $P=1 \text{ атм}$ ). Таманн и Криг<sup>22</sup> получили для аргонового гидрата (Ar·5~6 H<sub>2</sub>O) 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 Кабаяси<sup>72</sup>, их данные представлены в табл. 10.

*Криpton.* По данным Форкрана<sup>96</sup>  $P_{\text{дисс.}} = 14,5 \text{ атм}$  при 0°, и при  $t = 12,5^\circ$   $P_{\text{дисс.}} = 47,5 \text{ атм}$ . Таманн и Криг<sup>52</sup> получили для криптонового гидрата уравнение:  $t = 21,2 (\lg P - 1,1698)$ , где  $t$ , °C и  $P$ , атм. Штакельберг<sup>10</sup> приводит для (Kr·5~6 H<sub>2</sub>O) 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 Валлера<sup>97</sup>, наиболее стабильным в ряду Ar<Kr<Xe, Форкран<sup>97</sup> измерил  $P_{\text{дисс.}}$  при температурах 1,4° ( $P=1,45 \text{ атм}$ ) и 23,5° ( $P=17 \text{ атм}$ ). Штакельберг<sup>10</sup> 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 Платтеу<sup>28</sup>  $P_{\text{дисс.}} = 1,15 \text{ атм}$ ). 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 Дипен<sup>30</sup> 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 авторы<sup>31</sup> 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  $t = -1,3^\circ$ :

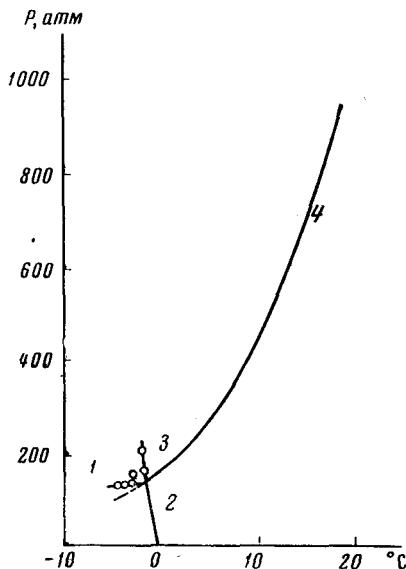


Рис. 5. Условия гидратообразования азота: 1 — гидрат — лед — газ; 2 — лед — вода — газ; 3 — гидрат — лед — вода; 4 — гидрат — вода — газ

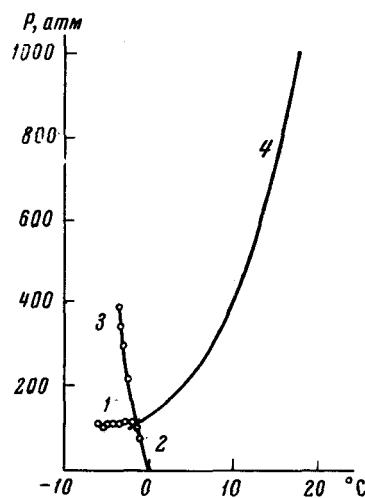


Рис. 6. Условия гидратообразования кислорода: 1 — гидрат — лед — газ; 2 — лед — вода — газ; 3 — гидрат — лед — вода; 4 — гидрат — вода — газ

$P = 141,5$  атм. Скореллированные Ван-Клиффом и Дипеном  $P - t$  данные для  $\text{N}_2 \cdot 6,01 \pm 0,23 \text{ H}_2\text{O}^*$  представлены на рис. 5.

Гидраты азота изучали также Маршалл, Сайто и Кабаяси<sup>57</sup> в широком интервале температур и давлений. Полученные ими экспериментальные значения  $P - t$  представлены в табл. 11.

**Кислород.** Гидраты кислорода впервые получили Ван-Клифф и Дипен<sup>31</sup> 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 ( $\text{O}_2 \cdot 6,06 \pm 0,21 \text{ H}_2\text{O}$ ) —  $\Delta H_1 = -11840 \pm 260$  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 Штакельберга<sup>10</sup> и монографии Ван-дер-Вaalса и Платтеу<sup>28</sup> 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 указания<sup>1</sup> на существование гидратов таких соединений как  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$ . Гидрат окиси этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) исследовали Глю и Рат<sup>56</sup>, а также Мак-Миллан и Джейфрей<sup>58</sup>. Глю и Рат

ТАБЛИЦА 13

Гидратообразователь	Давление диссоц. при $0^\circ, \text{мм рт. ст.}$	Температура разложения гидрата, $^\circ\text{C}$ при $P=1 \text{ атм}$	Максим. температура существования гидрата, $^\circ\text{G}$	Теплота гидратообразования при $\bullet 0$ из газа и воды, $\text{ккал/моль}$	Параметр кристаллической решетки, $\text{\AA}$	Ссылки на литературу
$\text{CH}_3\text{Cl}$	311	7,5	21	18,1	12,00	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	251	3,7	22,8	18,0	—	
$\text{CH}_3\text{Br}$	187	11,1	14,5	19,5	12,09	
$\text{CH}_3\text{SH}$	239	10 (8)	12	16,6	12,12	
$\text{ClO}_2$	160	15,0	18,2	6,5	—	
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	—	—	—	—	—	1
$\text{BrCl}$	125	14	—	—	—	
$\text{CHCl}_2\text{F}$	115	—	8,61	32,7	—	104*
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	201	0,78	4,8	31,9	17,30	
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	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	—	—	
$\text{CH}_3\text{I}$	74	—	14,3	31,4	17,14	
$\text{CHCl}_3$	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  $C_2H_4O \cdot 6,89 \pm 0,06 H_2O$ .

Гидрат бромхлордифторметана ( $CBrClF_2$ ) изучил Глю<sup>99</sup>, который установил, что этот гидрат относится к структуре II. Гидрат тетрагидрофурана [ $(CH_2)_4O \cdot 17H_2O$ ] был получен Штакельбергом<sup>18</sup>, который определил температуру его плавления  $5,1^\circ$ .

Исследования этого же гидрата, проведенные Пиндером<sup>100</sup>, показали, что температура плавления  $(CH_2)_4O \cdot 17H_2O$  зависит от концентрации ТГФ в равновесном растворе.

Гидрат *n*-пропиламина получил Понье<sup>101</sup>. Структура гидрата диэтиламина изучена Джорданом и Маком<sup>102</sup>.

Гидрат третичного бутиламина исследовали Мак-Миллан, Джордан и Джейфрей<sup>103</sup>.

### 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 $H_2Se$

Форкран<sup>1</sup> впервые обнаружил способность к образованию «двойных» гидратов у сероводорода в смеси с другими газами. Несколько позже<sup>1</sup> были получены двойные гидраты селенистого водорода. Форкран установил экспериментальный факт, что  $H_2S$  образует гидраты с галоидоприводными углеводородами 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. $C_2H_3I$	23. $i-C_4H_9Cl$
3. $CHCl_3$	10. $C_2H_4Cl_2$	17. $C_3HCl_3$	24. $i-C_4H_9Br$
4. $CCl_4$	11. $C_2H_3Cl_3$	18. $C_3H_2Cl$	
5. $CH_3Br$	12. $C_2H_2Cl_2$	19. $C_3H_2Br$	
6. $CH_2Br_2$	13. $C_2H_5Br$	20. $i-C_3H_7Br$	
	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  $\text{H}_2\text{Se}$  и галоидопроизводными углеводородов, была изучена Луи<sup>1</sup>. Последний установил, что гидраты типа  $M \cdot 2 \text{H}_2\text{Se} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  образуются из следующих соединений:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ;  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ ;  $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ . Как уже сказано,  $\text{CCl}_4$  сам по себе гидратов не образует.

В конце 90-х годов было показано<sup>1</sup>, что ацетилен образует двойные гидраты с  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ .

Галоидзамещенные углеводороды дают двойные гидраты также с  $\text{C}_2\text{H}_4$ ;  $\text{CO}_2$ ;  $\text{SO}_2$ . Известны<sup>1</sup> гидраты таких смесей как  $\text{PH}_3 + \text{CS}_2$ ,  $\text{PH}_3 + \text{CO}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Представляет интерес смешанный гидрат<sup>105</sup>:  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Br}_2 \cdot \frac{7}{3} \text{H}_2\text{O}$  с т. разл.  $14^\circ$ .

Двойные гидраты, образуемые  $\text{H}_2\text{S}$  с углеводородами  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ , были изучены сравнительно недавно (40—50-е годы). Гидрат смеси  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$  был получен Ноакером и Катцем<sup>106</sup>, одновременно с получением равновесных  $P-t$  значений ( $15-19^\circ$ ;  $47-60$  atm) авторы определили составы сосуществующих равновесных фаз у гидрата  $2\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{CH}_4 \cdot 46 \text{H}_2\text{O}$ .

Результаты изучения гидрата  $2\text{H}_2\text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ , которое провели в 1959 г. Ван-дер-Ваальс и Платтеу<sup>29</sup>, представляют самостоятельный интерес по следующей причине. До 1959 г. в литературе, посвященной «двойным гидратам», господствовала точка зрения Штакельберга<sup>12</sup>, согласно которой образованные сероводородом (или  $\text{H}_2\text{Se}$ ) «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  $P_{\text{дисс}}$ . Ван-дер-Ваальс и Платтеу показали, что гидрат  $2\text{H}_2\text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$  ничем, в принципе, не отличается от других двойных гидратов, в которых отсутствует  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{H}_2\text{Se}$  и представляет собой обычный нестехиометрический бинарный клатрат.

## 2. Двойные гидраты, образуемые углеводородами

### *Гидраты, образованные смесью парафинов*

Гидратообразование в бинарных системах: (а)  $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ , (б)  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ ; (в)  $\text{CH}_4 + i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  изучали Мак-Леод и Кембелл<sup>71</sup>; в системах: (г)  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$  и (д)  $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$  — Дитон и Фрост<sup>5</sup>.

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

Для системы (б), содержащей 3,5 и 5,5%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , равновесные значения  $P-t$  были найдены в интервале температур  $17,2-31,0^\circ$  и давлении от 68 до 680 atm.

Система (в), содержащая 1,4 и 4,6%  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , исследовалась при  $15,5-32,2^\circ$  и давлениях 68—680 atm. Этими же авторами было установлено, что равновесные  $P-t$  значения для системы:  $\text{CH}_4 + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  (содержащей 0,5; 2,0; и 5,3%  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ) совпадают, в пределах ошибок опыта, со значениями  $P-t$  для чистого  $\text{CH}_4$ . Экспериментальные данные  $P-t$  для смеси (г) и (д) приведены в монографии Дитона и Фроста<sup>5</sup>. Система  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$  изучалась ими при температурах от 0 до  $+6^\circ$  и давлениях от 1 до 50 atm, а система  $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$  при температурах от 2 до  $10^\circ$  и давлениях от 2 до 60 atm.

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 Катц<sup>107</sup> получили равновесные  $P - t$  данные для 4-фазной, 3-компонентной системы  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8\text{жидк.} + \text{C}_3\text{H}_8\text{газ.} + \text{H}_2\text{Oжидк.}$  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 Робинсон<sup>78</sup> (а); Отто и Робинсон<sup>108</sup> — (б), а также Ремер, Селлек и Сейдж<sup>76</sup>, Теодорович<sup>80</sup>, Бык, Фомина и Скуряйт<sup>82</sup> (в).

Для системы (а), содержащей от 1,9 до 92,4%  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 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 получено

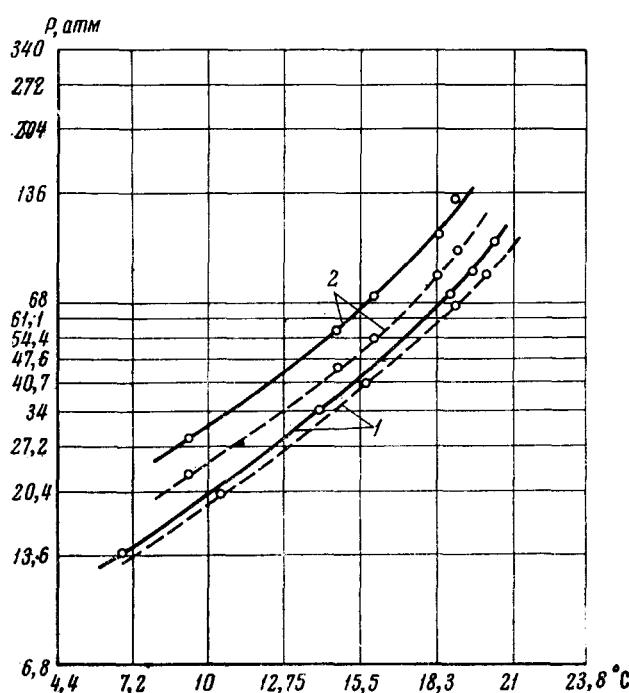


Рис. 7. Условия образования гидратов в смесях, содержащих  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$ . 1 —  $\text{CH}_4 = 0,326$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4 = 0,606$ ;  $\text{C}_3\text{H}_6 = 0,068$ ; 2 —  $\text{CH}_4 = 0,604$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4 = 0,347$ ;  $\text{C}_3\text{H}_6 = 0,049$ . Сплошные кривые — экспериментальные, пунктир — предсказанные

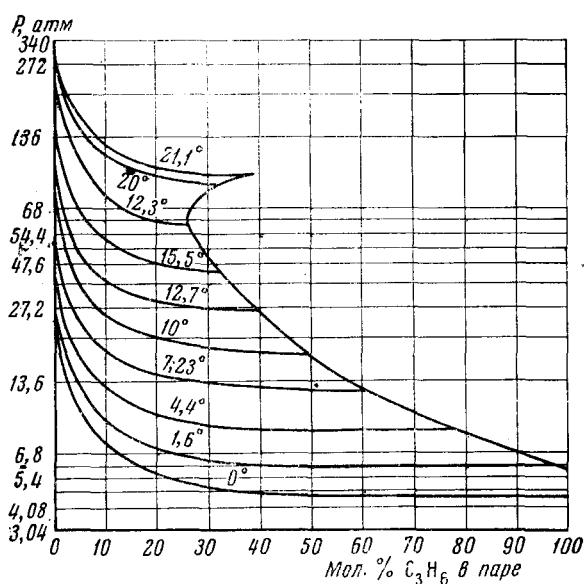


Рис. 8. Влияние состава на условия образования смешанного гидрата, содержащего  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

для тройной смеси, содержащей 32,6%  $\text{CH}_4$ , 60,6%  $\text{C}_2\text{H}_4$  и 6,8%  $\text{C}_3\text{H}_6$  (рис. 7). Система (б), содержащая от 0,5 до 23,0%  $\text{C}_3\text{H}_6$  изучалась также при давлениях до 130 атм в температурном интервале от 0 до 21,1° (рис. 8).

Условия гидратообразования в системе (в) изучались<sup>76</sup> для двух пропан-пропиленовых смесей различного состава ( $C=0,3148$  и  $C=-0,5246$ , где:  $C = \frac{X_{\text{C}_3\text{H}_6}}{X_{\text{C}_3\text{H}_6} + X_{\text{C}_2\text{H}_4}}$  при давлениях от 2,9 до 26 атм (включая область существования жидкой углеводородной фазы) и температурах от 0,55 до 3,8° (табл. 17). Теодорович<sup>80</sup> 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	8,11
1,16	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		
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
$C = 0,3148$			

ТАБЛИЦА 18

$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$	$C = 2,87$		$C = 0,67$	
		$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$	$t_{\text{равн.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{равн.}}, \text{атм}$
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 Скуряята<sup>82</sup> были получены равновесные  $P-t$  данные для двух газовых смесей, характеризующихся соотношением:  $X_{\text{C}_3\text{H}_6}/X_{\text{C}_2\text{H}_4}=2,87$  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  $\text{CH}_4+\text{CO}_2$  изучали Унру и Катц<sup>91</sup>. Ими получены равновесные  $P-t$  данные для давлений от 27 до 68 атм и температурах от 1,1 до 11,0°.

Система  $\text{CH}_4+\text{N}_2$  была изучена Ихавери и Робинсоном<sup>109</sup>. Авторы экспериментально определили  $P-t$  значения для смесей с различным содержанием  $\text{N}_2$  от 18 до 90% при температурах от 0° до 22° и давления до 350 атм.

Равновесные  $P-t$  значения для систем: (1)  $\text{CH}_4+\text{Ar}$  и (2)  $\text{Ar}+\text{N}_2$  экспериментально получены Сайто и Кабаяси<sup>34</sup> 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 давления от 142 до 605 атм.

### Смешанные гидраты, образованные инертными газами

Гидраты, образованные молекулами инертного газа (Аг, Кг, Хе) с молекулами органических жидкостей (ацетон, метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод), впервые получил Валлер<sup>97</sup>. При идеальном заполнении всех полостей структуры II эти гидраты можно охарактеризовать общей формулой  $A \cdot 2B \cdot 17 H_2O$ , где А — органический компонент; В — 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, °C, при которой $P_{\text{дисс.}}$ смешанного гидрата равна 1 <i>атм</i>			
	Органическая жидкость			
	ацетон	метиленхлорид	хлороформ	четыреххлористый 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 Хе. 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 А и В — органические жидкости (например, А =  $C_2H_5Cl$ ; В =  $CH_3CHCl_2$ , или: А =  $C_2H_5Cl$ ; В =  $CHCl_3$ ) изучали Штакельберг и Мейнхольд<sup>11</sup>.

Значительный интерес представляет изученная Баррером и Ружичкой<sup>64</sup> 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  $0^\circ$ .

### Гидраты многокомпонентных газовых смесей

*Природный газ.* Первое систематическое изучение условий образования гидратов было проведено Гаммершмидтом<sup>4</sup>, 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;  $n-C_4H_{10}$  0,49;  $i-C_4H_{10}$  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  $\text{фнт}/\text{дм}^2$ .)

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 Катц<sup>73</sup> 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 Катца<sup>110</sup>, изучавшего различные образцы природного газа, плотность которых изменялась в широких пределах (от 0,55 до 1,0). Влияние плотности природного газа

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

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).

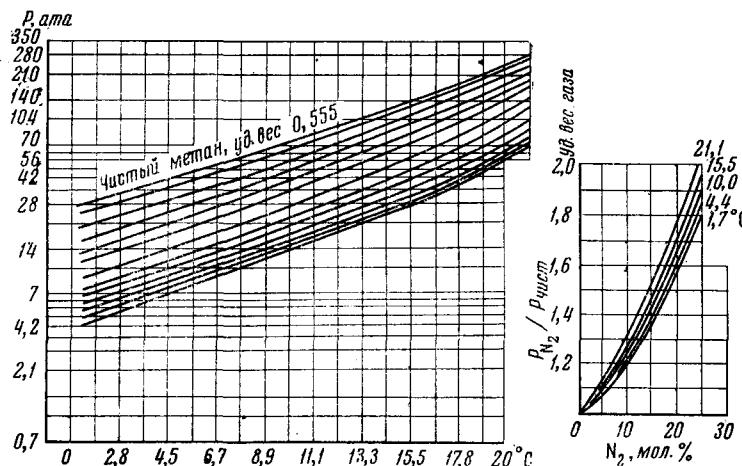


Рис. 10. Условия гидратообразования при наличии азота в природном газе. Уд. вес газа (сверху вниз): 1 — чистый метан 0,555; 2 — 0,56; 3 — 0,57; 4 — 0,58; 5 — 0,59; 6 — 0,60; 7 — 0,62; 8 — 0,64; 9 — 0,66; 10 — 0,68; 11 — 0,70; 12 — 0,80; 13 — 0,90

Особенно эффективно на равновесных значениях  $P - t$ , как это показал Молинеро<sup>111</sup>, оказывается присутствие  $H_2S$ .

Условия образования гидратов природного газа при высоких давлениях (до 700 атм) изучали Кэмпбелл и Мак-Леод<sup>67</sup>. Из отечественных исследований, посвященных гидратам природного газа, следует в первую очередь указать на серию работ Требина и Макагона<sup>112–117</sup>.

Значительный интерес в этой серии работ представляет исследование, посвященное вопросу образования и разложения гидратов природного газа при отрицательных температурах<sup>115</sup>. 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 рассматривалось<sup>115</sup> влияние стабилизирующих газов.

В работах Пономарева<sup>118, 119</sup> 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.

Методами расчета равновесных параметров процесса гидратообразования у природного газа посвящены работы Хорошилова<sup>120–122</sup>.

### *Сжиженные углеводородные газы*

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

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;  $i\text{-}C_4$  8,2;  $n\text{-}C_4$  18;  $i\text{-}C_5$  18,4;  $n\text{-}C_5$  17,0;  $C_6$  17,3. Представляют интерес выводы, сделанные Мусаевым относительно влияния  $n\text{-}C_4H_{10}$  на гидратообразование в смеси  $C_3H_8 + n\text{-}C_4H_{10}$ , а также влияния скорости охлаждения на температуру образования гидрата жидкого пропана. Согласно Мусаеву,  $n\text{-}C_4H_{10}$  не участвует в процессе гидратообразования.

### *Углеводородные смеси, образующиеся при пиролизе нефтепродуктов*

Условия образования гидратов пирогаза изучал Бык<sup>126</sup>. 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) Вилько克斯, Карсон и Катц<sup>79</sup> предложили метод вычисления условий образования гидратов из газовых смесей. Метод основан на использовании численных значений «констант равновесия» —  $K_{\text{п/г}} = y_i / x_i$ , где:  $y_i$  — мольная доля компонента  $i$  в газовой (паровой) фазе,  $x_i$  — мольная доля этого же компонента в твердой гидратной фазе. Величина  $K_{\text{п/г}}$  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

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

Таким образом, если для всех компонентов газовой смеси (авторы рассматривали природный газ) известен характер зависимости  $K = f(t, P)$ , то, проводя 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 вычислить соответствующее равновесное давление).

В ряде последующих работ Карсона и Катца<sup>107, 127, 128</sup> этот метод получил дальнейшее развитие, авторами были построены диаграммы  $K_{\text{п/г}} = f(P)$  и  $K_{\text{п/г}} = f(t)$  для индивидуальных компонентов природного газа: метана, этана, пропана, изобутана. При построении таких диаграмм, естественно, необходимо располагать экспериментальными данными по составам существующих твердой (гидратной) и газовой фаз.

ТАБЛИЦА 20

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

природного газа, содержащего примеси сероводорода и двуокиси углерода, при проведении расчета по методу Вилькоакса, Карсона и Катца, необходимо учитывать величины  $K_{\text{п/г}}$  для H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>.

Характер зависимости  $K_{\text{п/г}} = f(P, t)$  для этих двух газов исследовал Ноакер и Катц<sup>106</sup> (система H<sub>2</sub>S+CH<sub>4</sub>) и Унру и Катц<sup>91</sup> (система CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>). В справочнике<sup>65</sup>, вышедшем под редакцией Катца, приводятся диаграммы  $K = f(P, t)$  для CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S.

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

В связи с этим представляет интерес работа Мак-Леода и Кембелла<sup>71</sup>, которые предложили метод вычисления температур гидратообразования для природного газа в интервале давлений 400—680 атм.

Авторы, используя модернизированную форму уравнения Клаузиуса — Капейрона  $\frac{d \ln P}{dT} = m$ , 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  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ) 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  $\left(\sum_{i=1}^{i=n} C_i = C\right)$ , найти для заданного

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

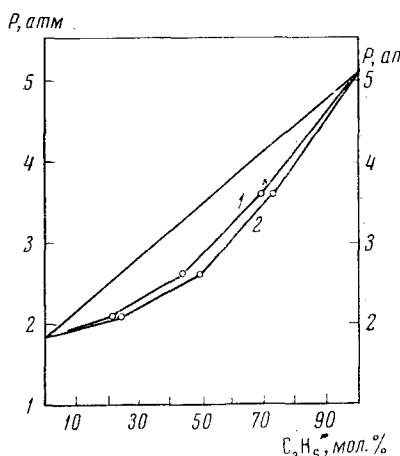


Рис. 11. Изотермическая равновесная диаграмма  $P$ — $X$  для системы  $\text{C}_3\text{H}_6$ — $\text{C}_8\text{H}_8$ — $\text{H}_2\text{O}$ . 1 — гидрат, 2 — газ

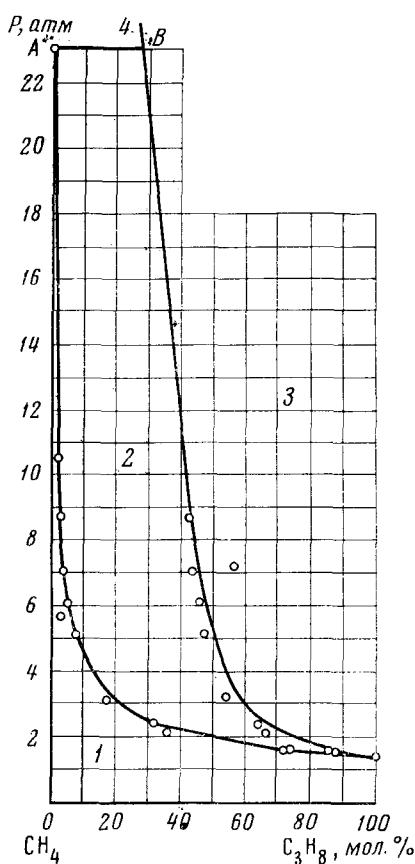


Рис. 12. Изотермическая равновесная диаграмма  $P$ — $X$  для системы:  $\text{C}_3\text{H}_8$ — $\text{CH}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ . 1 — газ — лед, 2 — гидрат — газ — лед, 3 — гидрат — лед, 4 — гидрат — гидрат — лед

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

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<sup>108</sup>, определивших составы равновесных фаз в системе  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$  в интервале температур от 0 до  $21^\circ$  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  $29^\circ$  и давлениях от 6,8 до 612 атм Снеллом, Отто и Робинсоном<sup>78</sup>.

3. Равновесные составы в системе  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$ \*, определенные при  $0,3^\circ$  Форминой и Быком<sup>129</sup>, представлены в виде диаграмм  $P-X$  на рис. 11.

4. Этими же авторами<sup>130</sup> при  $0,65$  и  $1,2^\circ$  определены составы сосуществующих фаз в двух системах, содержащих изобутилен:

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

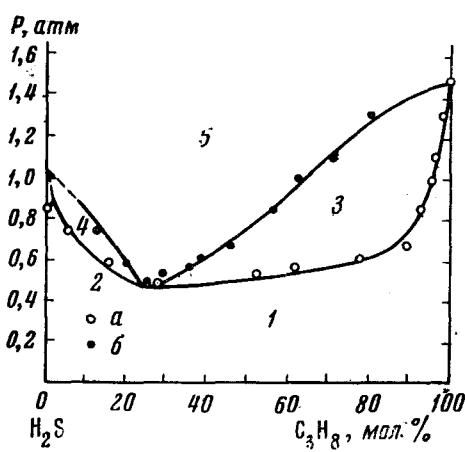


Рис. 13. Изотермическая равновесная диаграмма  $P-X$  для системы:  $\text{H}_2\text{S}-\text{C}_3\text{H}_8-\text{H}_2\text{O}$ . а — состав газовой фазы, б — состав гидрата, 1 — газ — лед, 2 — гидрат I — газ — лед, 3 — гидрат II — газ — лед, 4 — гидрат I — газ — лед, 5 — гидрат II — лед

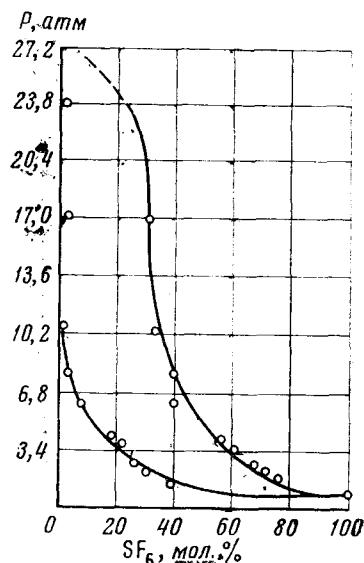


Рис. 14. Изотермическая равновесная диаграмма  $P-X$  для системы  $\text{CH}_4-\text{CF}_6-\text{H}_2\text{O}$ . Сплошные кривые — экспериментальные, пунктир — вычисленная кривая

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  $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$  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<sup>28, 29</sup>. 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 жидкких растворах: при  $t = -3^\circ$  и  $P_{\text{дисс}} = 0,48$  атм составы гидратной и газовой фаз совпадают ( $\sim 75$  мол. %  $\text{H}_2\text{S}$ ).

\* Первая попытка определить составы равновесных фаз в системе  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$  была предпринята Ремером<sup>76</sup>, но найденные коэффициенты относительной летучести ( $\alpha$ ) были практически равны 1.

Таким образом, постоянство величины  $P_{\text{дисс.}}$  у такого гидрата, обнаруженное Штакельбергом и Фрюбуссом<sup>12</sup>, связано с наличием азеотропа.

6. Составы сосуществующих газовой и гидратной фаз в системе  $\text{CH}_4 + \text{N}_2$  изучены Иховери и Робинсоном<sup>109</sup> 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 Робинсоном<sup>36</sup>. 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 Платтеу<sup>22-28</sup>. Наиболее полно этот вопрос отражен в монографии последних двух авторов<sup>28</sup>.

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-Ваальса 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 ( $\mu^{\beta}$ ) и стабильного льда ( $\mu^{\alpha}$ ),  $f_K$  — 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):  $\{\omega(r) = 4\varepsilon(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6\}$ . На основе приведенных выше уравнений (I), (II), (III) Ван-дер-Ваальс и Платтеу<sup>28</sup> вычислили давления диссоциации ряда гидратов при  $0^\circ$  (табл. 21).

Как видно из табл. 21, хорошее совпадение между опытными и расчетными значениями  $P_{\text{дисс.}}$  наблюдается у гидратов Kr и Xe (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<sup>28, 29</sup> для систем  $CH_4 + C_3H_8 + H_2O$  и  $C_3H_8 + H_2S + H_2O$  с помощью уравнений:

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

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

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

где  $y_{A_1}$  — доля малых полостей гидратной решетки, заполненных молекулами А,  $y_{A_2}$  — доля больших полостей гидратной решетки, заполненных молекулами А;  $P_A$  — парциальное давление компонента А в равновесной газовой фазе;  $C_{A_1}$  — константа Лэнгмюра компонента А для случая заполнения им малых полостей,  $C_{A_2}$  — тоже для случая больших полостей,  $Y_A$  — концентрация компонента А в равновесном гидрате.

ТАБЛИЦА 21

Гидро-образователь	$P_{\text{дисс.}}$ , эксперим., при $0^\circ$ , атм	$P_{\text{дисс.}}$ , вычислен., при $0^\circ$ , 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
$C_2H_8$	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.

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 Кабаяси<sup>32</sup> и Сайто и Кабаяси<sup>34</sup>, которые несколько модифицировав уравнения Ван-дер-Ваальса и Платтеу<sup>28</sup>, 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  $N_2$ <sup>32</sup> 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 Кабаяси<sup>32</sup> 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  $CH_4 \cdot n H_2O$  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 Кабаяси<sup>34</sup> вычислили условия гидратообразования в широких интер-

валах температур и давлений, которые также хорошо совпадали с полученными ими же экспериментальными данными. Этими авторами был вычислен состав смешанного аргон-метанового гидрата, существующего 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 Синаноглу<sup>33</sup>. 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  $\text{CH}_4$ , но малоудовлетворительные для молекул  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ . 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<sup>35, 37</sup>. В первой из этих работ для бинарной системы  $\text{CH}_4 + \text{N}_2$  были вычислены давления гидратообразования для смеси, содержащей 55%  $\text{CH}_4$ , а также составы существующих при температурах —0,1 и 6,6° равновесных гидратной и газовой фаз. Сопоставление с опубликованными ранее экспериментальными  $P-X$  данными<sup>109</sup> показало удовлетворительную сходимость. Во второй работе авторы, пользуясь только известными из литературы константами, характеризующими индивидуальные гидраты  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 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 совпадали с опытными данными.

Применение методов статистической механики позволило Барреру и Стюарту<sup>23</sup>, а затем Барреру и Ружичке<sup>64</sup> 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  $\text{N}_2$  проникает в малые полости структуры II и, частично, в большие, то  $\Delta\mu = \mu^{\beta} - \mu^{\alpha} = -115,2 \text{ ккал/моль}$ . В отсутствие же азота величина  $= -112 \text{ ккал/моль}$  и, следовательно, разница в 3,2  $\text{ккал/моль}$  и обусловливает эффект повышения температуры образования гидрата  $\text{CHCl}_3$  в присутствии азота.

## XI. 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 Гаммершмидта<sup>45</sup>, Кекотти<sup>55</sup>, Теснера<sup>131</sup>, Мусаева<sup>125</sup> и др. Указания на промотирующее влияние некоторых добавок (которые сами по себе не входят в состав гидрата) содержатся в работах Ван-дер-Ваальса и Платтеу<sup>28</sup>, а также Ван-Клиффа и Дипена<sup>31</sup>. Работ, специально посвященных физической кинетике гидратообразования, нам известно всего пять, причем за исключением работы<sup>132</sup>, 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. Пиндер<sup>100</sup> 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 Пиндера<sup>133</sup> исследуются реологические свойства гидратной системы тетрагидрофуран + сероводород. Исследованный этими авторами гидрат обладает высокой стабильностью (при  $P=1$  atm ТГФ  $\cdot 2\text{H}_2\text{S} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  разрушается при  $t > 21^\circ$ ). Ими также изучалась вязкость гидратного шлама как функция времени, скорости роста отдельных кристаллов и т. д.

Сусуму и Кадзую<sup>134</sup> 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 Ружички<sup>135</sup>. Авторы при различных температурах ( $-78$  и  $\sim 0^\circ$ ) измеряли скорость образования двойных гидратов, образуемых хлороформом или ТГФ с Аг, Кг, Хе и  $\text{CH}_4$ .

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, обусловливающие рост ядер кристаллизации в процессе гидратообразования.

## ХII. ПЛОТНОСТЬ ГИДРАТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Плотность кристаллов гидратов впервые была определена Штакельбергом<sup>7, 11</sup> для следующих органических соединений (табл. 22).

ТАБЛИЦА 22

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

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

Прецезионные измерения плотности гидратных кристаллов были проведены Сусуму и Кадзую<sup>136</sup>. Авторы в специально оборудованном помещении, с температурой  $0^\circ$ , поплавковым методом измерили плотность гидратов пропана, а также нескольких хлорфторпроизводных метана ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ;  $\text{CHFCl}_2$ ;  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{CFCI}_3$ ).

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

Сусуму и Кадзую предложили также формулы для вычисления плотности гидратов структур I и II:

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

где  $M$  — молекулярный вес гидратообразователя,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — степень заполнения полостей в кристаллической решетке гидрата ( $1 \geqslant \alpha > 0$ ),  $N$  — число Авогадро;  $a$  — постоянная кристаллической решетки гидрата,  $\text{\AA}$ . Авторы установили хорошее совпадение между опытными и вычисленными значениями плотности указанных выше гидратов.

Ван-Клифф и Диепен<sup>31</sup> приводят найденные ими плотности гидратов кислорода ( $d = 1,03 \pm 0,02 \text{ г}/\text{см}^3$ ) и азота ( $d = 1,02 \pm 0,02 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

### XIII. ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

#### 1. Опреснение морской воды

Процесс, впервые предложенный Донатом<sup>137</sup> для опреснения морской воды, основан на использовании углеводородных гидратов (этана, пропана, изобутана), а также гидратов, образуемых галоидопроизводными метана, главным образом фреонами и некоторыми другими ( $\text{Cl}_2$ ) газами.

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

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 атм. Во втором реакторе, куда с помощью транспортной ленты подается гидратный шлам, происходит при  $7,2^\circ$  и давлении 4,7 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<sup>139, 140</sup>, а также в работах Кариовски<sup>141</sup>, Бардуна<sup>142</sup> и Медведева<sup>143</sup>.

#### 2. Использование гидратов для хранения газов

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

#### 3. Разделение газовых и жидкких смесей с помощью гидратов

Разделение этих смесей с помощью гидратов рассмотрено подробно в работе Баррера и Ружички<sup>64</sup>, в которой излагаются принципы метода и рассматривается несколько конкретных разделяемых газовых и жидкких смесей ( $\text{O}_2 + \text{N}_2$ , Kr+Ar, Xe+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<sup>146</sup> предложил метод разделения газовой смеси  $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ . Патент Глю<sup>147</sup> касается разделения путем гидратообразования жидкой углеводородной смеси  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$ . Кинней и Каре<sup>148</sup> 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<sup>149</sup>.

### XIV. 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  $t^\circ$ ): 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 газов<sup>150–155</sup>, и применения различных ингибиторов<sup>117, 156–174</sup>.

Борьба с гидратообразованием рассматривается в отечественных монографиях Саркисяна и Макагона<sup>175, 176</sup>, а также в монографии Дитона и Фроста<sup>5</sup>.

Теоретические основы ингибирования процесса гидратообразования, представляющие самостоятельный интерес, а также конкретные возможности использования отдельных ингибиторов (метиловый, этиловый, изопропиловый спирты, растворы гликоколей, этилкарбинол, водные растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NH}_3$  и др.) рассмотрены в работах<sup>177–180</sup>.

Наиболее полно теория ингибирующего воздействия «третьего» компонента изложена в работе Пьерона<sup>180</sup>, 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  $\Delta H$  — теплота образования одного моля гидрата, содержащего  $n$  молей воды при  $T_0$ ;  $\Delta T = T_0 - T$ .  $T_0$  — равновесная температура ( $^{\circ}\text{K}$ ) 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  $\Delta H \approx -41$  ккал/моль и, следовательно:  $\Delta T \approx 1240 \frac{w}{M(100-w)}$ . Ранее<sup>178</sup> Гамершмидтом для ингибирующих водных растворов незелектролитов была получена аналогичная формула с численным коэффициентом 1297.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Schroeder, Die Geschichte der Gashydrate, Monograph., Stuttg., 1925.
2. A. Czapinski, Wiadom chem., 8, 122 (1957).
3. A. Czapinski, 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. Meinholt, 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, cmp. 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. Mc Koy, 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, ЖХХ, **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., Monthly, **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. Krieger, 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. Ceccotti, 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 water and waste chemistry 144<sup>th</sup> meeting, A. C. S. Califor., march — april, 1963.
59. M. Bigorné, С. г., **236**, 1966 (1953).
60. Итиро Хаяно, Такаси Утида, Корё кагаку джасси, кодоу кадаки zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. chem. Sect., **67**, 997A, 61 (1964).
61. R. Forcand, С. г., **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, С. г., **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, С. г., **106**, 1602 (1888).
74. W. M. Deaton, E. M. Frost, Amer. Gas. Assoc. Dallas (Texas), 1940. Цит. по <sup>79</sup>.
75. W. M. Deaton, E. M. Frost, Там же, 1941 (цит. по <sup>51</sup>).
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. Скурьят, 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. Kolwezce, 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. Unruh, 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. Poncet, P. Mealier, C. r., **250**, N 15, 24 (1964).
102. T. H. Jordan, T. C. Mac, J. Chem. Phys., **47**, 1222 (1967).
103. R. R. McMullan, 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 Preceedings 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 НИИНП, **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. П. Коротаев, Р. М. Мусаев, НТС по геологии, разраб., транспорту и использованию природ. газа, 1965, вып. 5, 120.
124. Р. М. Мусаев, В. П. Черников, 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. Саркисьянц, 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. Kepeth, K. L. Pinder, Canad. J. Chem. Eng., 42, 132 (1964).
134. С. Сайто, К. Саданага, Нихон кайсүй каккайси, Bull. Soc. Sea water Sci. Japan, 20, 146 (1966).
135. R. M. Vagger, 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, 17964g (1961).
140. D. N. Glew, Ам. пат. 3058832, С. А., 57, 16340e (1962).
141. G. Saguyofsky, 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. M. E. Benesch, Ам. пат. 2270016, С. А., 36, 3346<sup>8</sup> (1942).
145. J. E. E. A. Mock, J. E. Travant, Purdue university Eng. Exper. Station Research, Bull. № 145 (1961).
146. J. F. Crowther, Ам. пат. 2399723; С. А., 40, 4196<sup>2</sup> (1946).
147. D. N. Glew, Ам. пат. 3231630; 64, 11082H (1966).
148. Р. J. Kippney, U. S. Carnegie, Ам. пат. 3097924; 59, 11164e (1963).
149. С. Ш. Бык, В. И. Фомина, Авт. свид. СССР 1082829/23—4 от 31.V—1967.
150. R. B. Degg, 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. Н. М. Ваггу, J. Chem. Eng., 67, 105 (1960).
155. В. А. Соколов, Н. С. Горочешников, Н. В. Кельцев, Синтетические цеолиты, «Химия», М., 1964.
156. D. C. Bond, G. A. Russell, Trans. AIME, 179, 192 (1949).
157. J. M. Campbell, W. Scinnger, 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. Ходович, 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. Сайфееv, 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. Сайфееv, А. М. Лобков, Там же, 1965, № 4, 9.
174. Т. А. Сайфееv, Газовая промышл., 1966, № 6, 14.
175. Г. А. Саркисьянц, Предупреждение образования гидратов, М., Гостоптехиздат, 1958.
176. Ю. Ф. Макагон, Г. А. Саркисьянц, 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. Pieroen, Rec. trav. chem., 74, 995 (1955).

Институт  
синтетических спиртов  
и органических продуктов,  
Москва