

С. Ш. БЫК, В. И. ФОМИНА

## К ВОПРОСУ О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 29 XI 1971)

Газовые гидраты представляют собой кристаллические вещества обшего состава  $M \cdot nH_2O$ , где  $M$  — молекула гидратообразователя, а  $n \geq 5,67$ . Согласно современным представлениям (<sup>1-3</sup>), их следует рассматривать как нестехиометрические клатратные соединения воды. Все газовые гидраты относятся к одной из двух структур (которые мы далее обозначаем I или II), отличающихся параметрами кубической решетки, количеством, формой и размерами внутренних полостей (<sup>3</sup>). Наглядное представление об условиях образования гидратов дает диаграмма гетерогенного равновесия Роозебума — Штакельберга (<sup>4, 5</sup>) (см. рис. 1). Температуру верхней квадрупольной точки  $A$ , в которой сосуществуют 4 фазы:

$M_{газ} + M_{ж} + H_2O_{ж} + M \cdot nH_2O_{тв.}$  Штакельберг (<sup>5</sup>) называет критической. Ван-дер-Ваальс и Платтеу (<sup>1</sup>) определяют ее как максимальную температуру существования гидрата. Нам представляется, что оба эти определения имеют однозначный физический смысл лишь тогда, когда кривая III наклонена влево, т. е.  $dt/dP < 0$  (см. рис. 1). В тех случаях, когда  $dt/dP > 0$ , увеличение давления  $P$ , наоборот, приводит к повышению температуры плавления гидрата, как это экспериментально установил Селлек (<sup>6</sup>) для гидрата  $H_2S$ .

Определение абсолютной величины и знака производной имеет не только теоретический, но и практический интерес, так как позволяет подбирать условия, предотвращающие образование гидратов при разделении и транспортировке промышленных газовых смесей.

Экспериментальное определение  $dt/dP$  связано со значительными трудностями (<sup>7</sup>). В данной работе предложен теоретический метод определения этой величины по уравнению Клаузиуса — Клапейрона

$$dt/dP = dT/dP = T\Delta V/\lambda,$$

где  $T$  — абсолютная температура точки  $A$ ,  $\lambda$  — теплота плавления гидрата и  $\Delta V$  — изменение мольного объема гидрата при его плавлении:

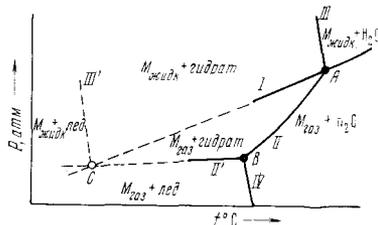
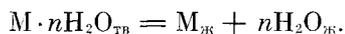


Рис. 1. Фазовая диаграмма  $P - t$ : I — давление насыщенного пара гидратообразователя  $M$ , насыщенного парами воды; II — давление пара гидратообразователя над гидратом в присутствии жидкой воды; II' — давление пара  $M$  над гидратом в присутствии льда; III — зависимость температуры плавления гидрата от давления; III' — зависимость температуры разложения гидрата от давления; IV — изменение температуры замерзания воды при растворении в ней под давлением гидратообразователя.  $A$  — верхняя,  $B$  — нижняя квадрупольные точки по Штакельбергу (<sup>5</sup>),  $C$  — третья квадрупольная точка

Для нахождения  $\lambda$  в точке  $A$  используют уравнение (8)

$$\lambda = \lambda_0 + d\lambda / dt \cdot t,$$

где  $\lambda_0$  — теплота плавления гидрата при  $0^\circ$ ;  $d\lambda / dt$  можно определить по методике, описанной в (8). Величины молярных объемов  $M_{ж}$  и  $H_2O_{ж}$ , необходимые для вычисления  $\Delta V$ , приведены в (9–11). Численные значения плотности гидратов структуры I или II при температуре точки  $A$ , а также величины  $n$  при этой же температуре были вычислены по формулам, предложенным в (12, 13).

Таблица 1

M	Т-ра точки A, °C	$\lambda$ (в точке A), ккал/моль	$\Delta V$ см <sup>3</sup> /моль	$(dT/dP) \cdot 10^2$ , град/атм	
				расчет	опыт
Гидраты структуры I					
H <sub>2</sub> S	29,5	19,31	17,24	0,71	0,84 <sup>(6)</sup>
CO <sub>2</sub>	10,0	14,58	16,93	0,80	—
Cl <sub>2</sub>	28,7	18,15	17,20	0,80	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	14,5	17,15	51,09	2,0	—
Гидраты структуры II					
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5,7	33,0	-12,17	-0,26	—
CHCl <sub>3</sub>	1,6	31,27	-60,40	-1,30	-1,38*

\* Получено в данной работе.

В табл. 1 приведены найденные описанным выше расчетным методом величины  $dt/dP$  для шести гидратов. Следует отметить, что уравнение Клапейрона — Клаузиуса применимо для газовых гидратов лишь в том случае, когда можно пренебречь растворимостью газа в воде. Поэтому, вычисленные значения  $dt/dP$  для этанового и пропанового гидратов, ввиду малой растворимости C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> в воде, являются более надежными, чем для других гидратов. Для гидратов структуры I опытное значение  $dt/dP$  известно только для гидрата H<sub>2</sub>S<sup>(6)</sup>. Для гидратов структуры II такие данные в литературе отсутствуют. Мы определили  $dt/dP$  для гидрата структуры II, а именно гидрата хлороформа, воздействуя на этот гидрат (температура точки  $A = +1,6^\circ C$ ) инертным газом (He) при давлениях до 100 атм; методика определения описана ранее<sup>(11)</sup>. Было найдено, что для гидрата хлороформа  $dt/dP = -1,38 \cdot 10^{-2}$  град/атм. Из табл. 1 следует, что вычисленные величины  $dt/dP$  удовлетворительно согласуются с опытными.

Согласно Роозебуму — Штакельбергу (см. рис. 1) фазовая диаграмма  $P - t$  для гидратов характеризуется наличием двух квадрупольных точек  $A$  и  $B$ . Экспериментальные данные, которые получили Баррер и Эйдж<sup>(15)</sup> подтвердили возможность образования гидратов непосредственно из  $M$  и льда при температуре порядка  $-180^\circ C$ . На этом основании можно утверждать, что при достаточно низких температурах кривые I и II пересекутся в третьей квадрупольной точке  $C$  (см. рис. 1). В этой точке в зависимости от температуры плавления  $M$  будут сосуществовать 4 фазы:  $M_{газ} + M_{ж} + H_2O_{лед} + M \cdot nH_2O_{тв}$  или  $M_{газ} + M_{тв} + H_2O_{лед} + M \cdot nH_2O_{тв}$ .

Температуру точки  $C$  ( $T_c$ ) можно приближенно вычислить, если для  $T < 273,16^\circ C$  известны опытные уравнения:

$$P_M = f_1(1/T) \text{ и } p_{гидр}^{дисс} = f_2(1/T),$$

где  $p_M$  — давление насыщенного пара гидрообразователя  $M$ ,  $p_{гидр}^{дисс}$  — давление диссоциации гидрата. Температуру  $T_c$  можно определить из условия:  $f_1(1/T_c) = f_2(1/T_c)$ . В случае пропана и его гидрата, для кото-

рых известны (<sup>16</sup>, <sup>17</sup>) зависимости  $p_m$  и  $p_{гидр}^{исс}$  от температуры из указанного выше условия, получаем, что температура третьей квадрупольной точки приближенно равна 65° К.

Научно-исследовательский институт  
синтетических спиртов и  
органических продуктов  
Москва

Получено  
18 XI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> I. H. Van der Waals, I. C. Platteeuw, Adv. Chem. Phys., **2**, 41 (1959).  
<sup>2</sup> Z. Mandelcorn, Non-Stoichiometric Compounds, N. Y.—London, 1964. <sup>3</sup> С. Ш. Бык, В. И. Фомина, Газовые гидраты. Итоги науки. Физическая химия, 1968, М., 1970. <sup>4</sup> H. W. Roozeboom, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **3**, 29, 50 (1884). <sup>5</sup> M. Stachelberg, H. Muller, Zs. Elektrochem., **58**, 25 (1954). <sup>6</sup> F. T. Selleck, L. T. Carmichael, B. H. Sage, Ind. and Eng. Chem., **44**, 2219 (1952). <sup>7</sup> W. J. Wilcox, D. B. Carson, D. Z. Katz, Ind. and Eng. Chem., **33**, 662 (1941). <sup>8</sup> G. A. Dierep, F. E. C. Scheffer, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **69**, 593 (1950). <sup>9</sup> Справочник химика, **1**, М., 1962. <sup>10</sup> Kirk-Othmer, Encyclop. of Chem. Techn., **5** (1964). <sup>11</sup> Ullmans Encyclop. der Techn. Chem., **15** (1969). <sup>12</sup> S. A. Saito, R. Sadanaga, Bull. Soc. Salt. Sci. Japan, **18**, 180 (1964). <sup>13</sup> S. H. Saito, D. R. Marschall, R. Kobayashi, J. Am. Inst. Chem. Eng., **10**, 734 (1964). <sup>14</sup> В. И. Фомина, С. Ш. Бык, Газ. пром., № 3, 50 (1967). <sup>15</sup> R. Barrer, A. Edge, Separation Sci., **2**, 145 (1967). <sup>16</sup> Физико-химические свойства углеводородов (Рекомендуемые значения), М., 1960. <sup>17</sup> В. С. Кошелев, В. И. Фомина, С. Ш. Бык, Газовое дело, № 41, 21 (1971).