

Особенности определения удельной энергии гидратообразования

© Н.А. Шостак

Кубанский государственный университет,
350040 Краснодар, Россия
Кубанский государственный технологический университет,
350072 Краснодар, Россия
e-mail: nikeith@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 6 апреля 2025 г.

Принято к публикации 9 апреля 2025 г.

Проанализированы методы определения теплоты образования клатратных гидратов. На основании разработанной физико-математической модели предложено энергетическое описание процесса гидратообразования в системах: гидратообразователь — твердая фаза воды (лед), гидратообразователь — жидкая фаза воды, гидратообразователь в критических условиях — жидкая фаза воды. Приведено сопоставление значений удельной теплоты образования (диссоциации) газовых гидратов из жидкой воды, льда, гидратов сжиженных газов, а также смешанных систем гидратообразователей, полученных экспериментально и расчетным путем. Расхождения величин находились в диапазоне от 0 до 4.98 % и в среднем составляли 1.96 %, что позволило утверждать о достаточной степени достоверности предложенного математического описания.

Ключевые слова: гидратообразование, гидратообразователь, клатратные гидраты, диссоциация, удельная теплота.

DOI: 10.61011/JTF.2025.08.60897.409-24

Введение

Клатратными гидратами (далее просто гидратами) считаются кристаллические соединения, образующиеся при определенных термобарических условиях из льдоподобных ассоциатов молекул воды и поглощенных ими молекул гидратообразователей.

Природные гидраты, содержащиеся в недрах, являются перспективным промышленным источником углеводородного сырья, ресурсы которого по различным оценкам на два порядка превышают известные запасы природного газа. Поэтому изучение термодинамики и кинетики процессов образования/диссоциации гидратов является актуальным направлением научных исследований, призванным обеспечить ресурсную базу мировой энергетики на долгосрочный период.

Теплота гидратообразования относится к энтальпийным характеристикам. Образование гидратов является экзотермическим процессом, а их диссоциация — процессом эндотермическим [1]. При этом значения теплоты образования и диссоциации считаются численно равными.

Теплоту гидратообразования определяют экспериментально, полуэмпирическими методами, а также расчетным путем [1,2].

Экспериментальное определение теплового эффекта процесса гидратообразования, равно как и гидратодиссоциации, связано со значительными трудностями [1]. Сложности при определении удельных энергий нестехиометрических соединений возрастают, поскольку необходимо точно знать количество и состав зачастую

нестабильных веществ, участвующих в процессе, фиксировать его начало и окончание, а также детально измерять количество выделяющегося и поглощаемого тепла. Затруднительным является и получение однородных образцов без макроскопических дефектов (включений, микропузырьков и т. д.).

Полуэмпирические методы, объединяя в себе указанные неточности и допущения, ограничены узкими диапазонами, возможностями их применения, кроме того, дают существенные расхождения и в большинстве случаев не дают правильного понимания и интерпретации.

В связи с этим разработка универсального метода определения удельной энергии гидратообразования в различных фазовых условиях, широком диапазоне термобарических условий, позволяющего получать точные результаты, представляется актуальной.

1. Методы расчета удельной энергии гидратообразования

Для расчета теплоты образования (диссоциации) гидрата в системе газ—жидкая вода зачастую используют уравнение Клапейрона—Клаузиуса:

$$\Delta H = T \frac{dP}{dT} \Delta V = T \frac{dP}{dT} \frac{zRT}{P} = zR \frac{d(\ln P)}{d(1/T)}, \quad (1)$$

где P — давление; T — температура, [K]; dP/dT — производная на линии фазового равновесия гидрат—газ; ΔV — изменение объема системы при гидратообразовании; z — фактор сжимаемости; R — универсальная газовая постоянная, [J/(mol · K)].

При этом в уравнении (1) природа газа учитывается только его фактором сжимаемости. Однако у многих различных газов и их смесей численные значения z совпадают, а равновесные условия различаются, что приводит к неточностям. Использование в уравнении обязательно экспериментально определяемого параметра изменения объема системы при гидратообразовании затрудняет применение этого метода, чрезмерные упрощения которого делают получаемые результаты непоследовательными и ненадежными.

В работе [3] для теплоты гидратообразования на линии термобарического равновесия гидрата газ–вода предложена корреляция уравнения (1) в виде

$$\Delta H = -0.189T \frac{\lg P_1 - \lg P_2}{T_1^{-1} - T_2^{-1}}, \quad (2)$$

где (P_1, T_1) и (P_2, T_2) — координаты точек на линии равновесия.

В работе [4] для приближенных расчетов теплоты образования гидратов многокомпонентных (природных) газов при температуре более 273.16 К представлена формула

$$\Delta H = 33.44n[(1 + 2475\bar{\rho})t + 282.5 - 42.12\bar{\rho}], \quad (3)$$

где $\bar{\rho}$ — относительная плотность газа по воздуху, t — температура гидратообразования, [°C]; n — гидратное число.

Для аналитической оценки теплоты гидратообразования из газа и льда аналогично правилу Трутона была предложена [5] формула

$$\Delta H = AT, \quad (4)$$

где A — константа, равная 125 J/(mol·K) для всех гидратообразователей с точностью до 15%; $T(K)$ — температура, при которой давление диссоциации (образования) равно 0.1 МПа.

В работе [6] для десяти индивидуальных газов предложено следующее соотношение:

$$\Delta H = z \frac{R}{M_i} B, \quad (5)$$

где M_i — молекулярная масса i -го газа; B — эмпирический коэффициент.

Результаты расчетов по (5) при больших равновесных давлениях дают погрешность порядка 10%. Следует отметить, что соотношение (5) непригодно для расчетов теплоты гидратообразования многокомпонентных газов и тем более сжиженных газов.

Для определения теплоты образования гидратов пяти индивидуальных газов (метана, этана, пропана, этилена и углекислого газа), [J/(mol·K)], разработана зависимость [7]:

$$\Delta H = \exp(A + BT), \quad (6)$$

где T — температура, [K]; A, B — эмпирические коэффициенты.

Известные аналитические зависимости разработаны для расчетов теплоты образования (диссоциации) газовых гидратов ограничены в применении, а результаты расчетов с их использованием имеют расхождения с экспериментальными данными порядка 10%.

2. Энергетическое описание процесса гидратообразования

Процесс формирования гидратных структур с поглощением молекул гидратообразователей кристаллической решеткой подобен процессу адсорбции молекул на твердой поверхности, в качестве которой выступают льдоподобные ассоциаты молекул воды [8]. При формировании кристаллической решетки в полостях при температуре гидратообразования происходит повышение давления до величины насыщенных паров поглощаемых компонентов. При этом гидратообразователь в структуре находится в псевдосжиженном состоянии. Если термобарические условия гидратообразования соответствуют сверхкритическим температурам и докритическим давлениям поглощаемого компонента, то его насыщенные пары в гидратной полости конденсируются с выделением тепловой энергии. Если термобарические условия гидратообразования соответствуют сверхкритическим температурам и давлениям поглощаемого компонента, то при его поглощении происходит выделение тепловой энергии, равной изменению энтальпии или внутренней энергии. Процесс поглощения молекул находится в энергетическом (динамическом) равновесии с обратным процессом (десорбции) [9].

Энергетические процессы при формировании кластеров и элементарных ячеек кристаллических решеток гидратов обусловлены выделением энергии (kJ/mol) и в соответствии с законом Гесса могут быть определены в системах:

— гидратообразователь–твердая фаза воды (лед)

$$\Delta H_1 = Q_s \pm L_{i-h}n, \quad (7)$$

— гидратообразователь–жидкая фаза воды

$$\Delta H_2 = Q_s + (H_i \pm L_{i-h})n = H_1 + H_i n, \quad (8)$$

Таблица 1. Данные о теплотах образования кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды

T, K	$H_i, kJ/mol$	$C_i, kJ/mol \cdot K$	$\kappa, kJ/mol$
223.15	3.98246	0.03154	3.05675
233.15	4.38978	0.03275	3.24629
243.15	4.79711	0.03390	3.44683
253.15	5.20443	0.03500	3.65675
263.15	5.61933	0.03603	3.86212
273.15	6.01909	0.03693	4.06871

Таблица 2. Сопоставление величин удельной теплоты образования гидратов изо льда в первой квадрупольной точке, полученных экспериментально и расчетным путем

Гидратообразователь	Источник	Экспериментальные величины ΔH_1 , kJ/mol	Расчетные значения ΔH_1 , kJ/mol	Δ , %
CH ₄	[10]	18.13	17.98	0.83
	[11]	18.01		0.17
C ₂ H ₆	[10]	25.70	26.51	3.1
	[12]	26.38		0.49
C ₃ H ₈	[13]	26.6	26.89	1.08
	[14]	26.97		0.30
	[15]	26.54		1.31
	[10]	27.00		0.41
	[16]	26.50		1.46
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	[10]	31.07	31.56	1.56
	[1]	32.28		2.26
	[17]	31.00		1.79
CO ₂	[17]	24.30	24.85	2.24
	[11]	24.30		2.24
H ₂ S	[18]	28.97	27.56	4.23
N ₂	[19]	15.97	15.85	0.75
	[19]	15.95		0.63
O ₂	[19]	13.36	13.39	0.22
Kr	[20]	19.54	20.11	2.88
Xe	[20]	25.27	25.20	0.28

— гидратообразователь в критических условиях—жидкая фаза воды

$$\Delta H_3 = Q_s + (H_i \pm L_{i-h})n + Q_c = H_2 + Q_c = H_1 + H_i n + Q_c. \quad (9)$$

В уравнениях (7)–(9): L_{i-h} — удельная энергия перестроения льда в гидратную решетку (знак „+“ означает экзотермический процесс, знак „–“ — эндотермический); H_i — удельная энергия образования льда из жидкой воды; Q_s — удельная энергия поглощения молекул гидратообразователя кластерами элементарной ячейки гидратов; Q_c — удельная энергия поглощения молекул гидратообразователя в критических условиях.

Удельная энергия поглощения молекул гидратообразователя кластерами элементарной ячейки гидратов может быть приблизительно оценена через зависимость с температурой кипения [9] или найдена по разработанной автором формуле [8]:

$$Q_s = \frac{\sum_i m_i r_i}{\sum_j b_{1j}}, \quad (10)$$

где r_i — удельная теплота поглощения i -го гидратообразователя (в первом приближении равная теплоте конденсации); m_i — число поглощенных молекул i -го гидратообразователя кластерами элементарной ячейки гидратов [2]; b_{1j} — число полостей элементарной ячейки гидратов.

Удельная энергия образования кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды может быть определена из справочных данных или по разработанным автором зависимостям [9] в термобарических условиях процесса гидратообразования:

$$H_i = C_i T_w - \kappa, \quad (11)$$

$$H_i = H_{i0} - 0.16554 P_w - 0.00045 P_w^2, \quad (12)$$

где C_i — теплоемкость льда, [kJ/(mol·K)]; κ — удельная теплота кристаллической решетки (табл. 1); H_{i0} — удельная теплота образования льдоподобных ассоциатов молекул воды при температуре 273.15 К; P_w — давление гидратообразования, [МПа].

Таблица 3. Сопоставление величин удельной теплоты образования гидратов из воды в первой квадрупольной точке, полученных экспериментально и расчетным путем

Гидратообразователь	Источник	Экспериментальные величины ΔH_2 , kJ/mol	Расчетные значения ΔH_2 , kJ/mol	Δ , %
CH ₄	[11]	53.50	53.34	0.30
	[10]	54.19		1.58
	[14]	53.81		0.88
	[21]	53.32		0.00
C ₂ H ₆	[12]	68.24	68.95	1.04
	[10]	71.80		3.63
	[14]	71.34		3.41
C ₃ H ₈	[22]	133.98	139.20	3.82
	[15]	134.20		3.66
	[23]	137.00		1.59
	[23]	134.00		3.81
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	[22]	138.00	139.28	0.92
	[1]	137.60		1.21
	[10]	133.20		4.46
C ₂ H ₂	[24]	62.80	62.77	0.05
CO ₂	[22]	60.37	62.14	2.89
	[1]	59.90		3.67
	[25]	63.60		2.32
H ₂ S	[18]	62.37	64.32	3.08
SO ₂	[24]	69.50	69.74	0.34
N ₂	[19]	49.58	52.11	4.98
O ₂	[19]	49.57	49.97	0.80
Cl ₂	[24]	66.99	67.09	0.15
Ar	[26]	55.10	53.06	3.77
Kr	[24]	58.20	56.12	3.64
Xe	[20]	61.77	61.54	0.37

Процесс перестроения ледяной решетки в гидратную может быть экзотермическим или эндотермическим. Например, автором на основе анализа экспериментальных данных (см. далее) было определено, что при температуре гидратообразования в первой квадрупольной точке величина L_{i-h} составляет для метана 1.10 kJ/mol, этана — 0.88 kJ/mol, этилена — 1.28 kJ/mol, сероводорода — 1.20 kJ/mol, диоксида серы — 0.33 kJ/mol, азота — 0.8 kJ/mol, кислорода — 0.75 kJ/mol, пропана — минус 0.59 kJ/mol, изобутана — минус 0.32 kJ/mol.

3. Результаты и обсуждение

Для газообразных и жидких гидратообразователей накоплено сравнительно большое количество экспериментальных данных. Сопоставление значений удельной теплоты образования (диссоциации) газовых гидратов из жидкой воды, льда, гидратов сжиженных газов, а также смешанных систем гидратообразователей, полученных экспериментально и расчетным путем, представлено соответственно в табл. 2–5.

Таблица 4. Сопоставление величин удельной теплоты образования гидратов сжиженных газов при различных термобарических условиях, полученных экспериментально и расчетным путем

Гидратообразователь	Термобарические условия	Источник	Экспериментальные величины ΔH_3 , kJ/mol	Расчетные значения ΔH_3 , kJ/mol	Расхождение, %
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	275.10 К; 0.165 МПа	[27]	197.6	193.1	2.3
CO ₂	283.52 К; 9.8 МПа	[28]	52.58	54.90	4.3
	286.15 К; 40 МПа		53.38	53.75	0.7
C ₂ H ₆	288.35 К; 5 МПа		74.79	73.03	2.4
	290.61 К; 20 МПа		62.20	64.46	3.6
C ₃ H ₈	281.00 К; 1.54 МПа	[29]	109.27	107.52	1.6

Таблица 5. Сопоставление величин удельной теплоты образования смешанных гидратов при различных термобарических условиях, полученных экспериментально и расчетным путем

Гидратообразователь	Термобарические условия	Источник	Экспериментальные величины	Расчетные значения	Расхождение, %
98.8 % CH ₄ +1.2 % C ₂ H ₆	$P = 7.03$ МПа; $T = 282.99$ К	[30]	66.47	66.81	0.5
98.8 % CH ₄ +1.2 % C ₂ H ₆	$P = 0.1013$ МПа; $T = 224.66$ К	[30]	22.14	22.12	0.0
65 % CH ₄ +35 % C ₂ H ₆	$P = 0.1013$ МПа; $T = 201.61$ К	[30]	24.45	23.97	2.0
95 % CH ₄ +5 % CO ₂	$P = 0.1013$ МПа; $T = 205.20$ К	[31]	17.30	18.13	4.7
	$P = 0.1013$ МПа; $T = 205.20$ К		53.40	55.55	3.9
90 % CH ₄ +10 % CO ₂	$P = 0.1013$ МПа; $T = 208.01$ К	[31]	16.90	17.24	2.0
	$P = 0.1013$ МПа; $T = 208.01$ К		53.00	54.37	2.5
94.4 % CO ₂ +5.6 % C ₅ H ₁₀	$P = 0.5$ МПа; $T = 285.10$ К	[32]	68.30	70.17	2.7

Как видно из табл. 2–5, расхождения величин параметров, рассчитанных по разработанному методу и известных экспериментальных данных, находятся в диапазоне от 0 до 4.98 % и в среднем составляют 1.96 %. По ряду гидратообразователей (например, этан, диоксид углерода) наблюдается довольно существенный разброс экспериментальных значений, и причины не всегда ясны. Как указывалось во введении, это может быть объяснено трудностями при определении удельных энергий нестехиометрических соединений, с подготовкой опытов для однородных образцов без макроскопических дефектов, чистотой калориметрических замеров, а иногда и систематическими погрешностями. Среднее расхождение составляет 1.41 % (табл. 2), 2.17 % (табл. 3), 2.48 % (табл. 4), 2.29 % (табл. 5). Такая точность позволяет

утверждать, что предложенное в настоящей работе математическое описание обладает достаточной степенью достоверности, и сделать выводы о более „качественных“ результатах, полученных с помощью предлагаемой методики. Кроме того, необходимо отметить, что более современные экспериментальные исследования показывают большую точность результатов, получаемых с применением предложенного метода.

Заключение

В работе проанализированы методы определения теплоты образования клатратных гидратов. Представлено описание процесса гидратообразования, учитывающее энергетические процессы при формировании класте-

ров и элементарных ячеек кристаллических решеток клатратных гидратов, на основании которого разработана физико-математическая модель процесса в системах: гидратообразователь—твердая фаза воды (лед), гидратообразователь—жидкая фаза воды, гидратообразователь в критических условиях—жидкая фаза воды.

Приведено сопоставление значений удельной теплоты образования (диссоциации) газовых гидратов из жидкой воды, льда, гидратов сжиженных газов, а также смешанных систем гидратообразователей, полученных экспериментально и расчетным путем по предложенной методике. Расхождения величин находятся в диапазоне от 0 до 4.98 % и в среднем составляют 1.96 %, что позволяет утверждать о достаточной степени достоверности предложенного метода. По разработанной методике, в отличие от известных, возможно более точно определять энтальпийные параметры гидратообразующих систем в широком диапазоне термобарических условий для систем различного агрегатного состояния. Точность результатов, полученных для клатратных гидратов, позволяет рассуждать о перспективах применения метода с теми или иными допущениями и коррективами и для других клатратных систем, изучаемым с точки зрения физики конденсированного состояния.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.И. Фомина. *Газовые гидраты* (Недра, М., 1980)
- [2] Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак. *Гидраты* (Издат. дом — Юг, Краснодар, 2014)
- [3] Э.А. Бондарев, Г.Д. Бабе, А.Г. Гройсман, М.А. Каниболотский. *Механика образования гидратов в газовых потоках* (Наука, Новосибирск, 1976)
- [4] Ю.Ф. Макогон. *Газовые гидраты, предупреждение их образования и использования* (Недра, М., 1985)
- [5] Б.А. Никитин. *Избранные труды* (АН СССР, М., Л., 1956)
- [6] В.А. Истомин. (Канд. дисс. ВНИИГаз, М., 1999)
- [7] А.Г. Мальшев, Г.П. Мальшева. Геология и разработка нефтяных месторождений Западной Сибири, 124 (1977).
- [8] N.A. Shostak. Rev. Adv. Mater. Technol. **6** (3), 113 (2024). DOI: 10.17586/2687-0568-2024-6-3-113-119
- [9] N.A. Shostak. Phys. Chem. Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomater., **16**, 1071 (2024). DOI: 10.26456/pcasenn/2024.16.1071
- [10] Y.P. Handa. J. Chem. Thermodyn., **18**(10), 915 (1986). DOI: 10.1016/0021-9614(86)90149-7
- [11] G.K. Anderson. J. Chem. Thermodynamics, **36**(12), 1119 (2004). DOI: 10.1016/J.JCT.2004.07.005
- [12] O.L. Roberts, E.R. Brownscombe, L.S. Howe. Oil Gas J., **39**(30), 37 (1940).
- [13] E.M. Frost, W.N. Deaton. *Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipeline* (Bur. Mines, NY., 1946)
- [14] J.-H. Yoon, Y. Yamamoto, T. Komai, H. Haneda. Ind. Eng. Chem. Res., **42** (5), 1111 (2003). DOI: 10.1021/IE020598E
- [15] D.W. Davidson. *Water. A comprehensive treatise* (Plenum Press, NY., 1973), p. 115–234.
- [16] S.R. Gough, D.W. Davidson. Can. J. Chem., **49**, 2691 (1971). DOI: 10.1139/v71-447
- [17] Ю.Ф. Макогон. Геология и полезные ископаемые Мирового океана, **2**, 5 (2010).
- [18] L.D. Sortland, D.B. Robinson. Can. J. Chem. Eng., **42** (2), 38 (1964). DOI: 10.1002/cjce.5450420107
- [19] A. Cleef, G.A.M. Diepen. Recueil. Trav. Chim., **84**, 1085 (1965). DOI: 10.1002/recl.19650840815
- [20] Y.P. Handa. J. Chem. Thermodyn., **18**(9), 891 (1986). DOI: 10.1016/0021-9614(86)90124-2
- [21] H. Liang, Y. Duan, J. Pei, N. Wei. Front. Energy Res., **9**, 743296 (2021). DOI: 10.3389/fenrg.2021.743296
- [22] Б.В. Дегтярев, Э.Б. Бухгалтер. *Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных условиях* (Недра, М., 1976)
- [23] Н.В. Жданова, А.Л. Халиф. *Осушка углеводородных газов* (Химия, М., 1984)
- [24] M. Stackelberg, H.R. Müller. Z. Electrochem., **58** (1), 25 (1954). DOI: 10.1002/BBPC.19540580105
- [25] G.K. Anderson. J. Chem. Thermodynamics, **35**, 1171 (2003). DOI: 10.1016/J.JCT.2004.07.005
- [26] J.C. Platceeuw, J.H. van der Waals. Mol. Phys., **1**(1), 91 (1958). DOI: 10.1080/00268975800100111
- [27] V.M. Buleiko, B.A. Grigoriev, J. Mendoza. Fluid Phase Equilibria, **462**, 14 (2018). DOI: 10.1016/j.fluid.2018.01.012
- [28] F.M. Robustillo, D. Menezes, F.P. Pessoa. Fuel, **312**, 122896 (2022). DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122896
- [29] H.J. Dongre, A. Deshmukh, A.K. Jana. Sci. Reports, **12**, 16688 (2022). DOI: 10.1038/s41598-022-19557-y
- [30] T.J. Hughes. *A Thesis Doctor of Philosophy* (Christchurch, University of Canterbury, 2008)
- [31] M.B. Ryzdy, J.M. Schicks, R. Naumann, J. Erzinger. J. Phys. Chem. B, **111** (32), 9539 (2007). DOI: 10.1021/jp0712755
- [32] J. Lee, K.-S. Kim, Y. Seo. Chem. Eng. J., **375**, 121974 (2019).