#### 03

# 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;  $\Delta V$  — 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

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

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

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

где  $\overline{\rho}$  — 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

$$\Delta H = AT,\tag{4}$$

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 МРа.

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

$$\Delta H = z \, \frac{R}{M_i} \, B, \tag{5}$$

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]:

$$\Delta H = \exp(A + BT),\tag{6}$$

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)

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

– гидратообразователь–жидкая фаза воды

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

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

<i>Т</i> , К	$H_i$ , kJ/mol	$C_i$ , kJ/mol·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	

Гидратообразователь	Источник	Экспериментальные величины ΔH <sub>1</sub> , kJ/mol	Расчетные значения $\Delta H_1, kJ/mol$	Δ, %
CIL	[10]	18.13	17.08	0.83
СП4	[11]	18.01	17.98	0.17
СШ	[10]	25.70	26.51	3.1
$C_2 \Pi_6$	[12]	26.38	20.31	0.49
	[13]	26.6		1.08
	[14]	26.97		0.30
$C_3H_8$	[15]	26.54	26.89	1.31
	[10]	27.00		0.41
	[16]	26.50		1.46
	[10]	31.07		1.56
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	[1]	32.28	31.56	2.26
	[17]	31.00		1.79
<u> </u>	[17]	24.30	24.95	2.24
$CO_2$	[11]	24.30	24.83	2.24
$H_2S$	[18]	28.97	28.97 27.56	
N	[19]	15.97	15.95	0.75
1N2	[19]	15.95	15.85	0.63
O <sub>2</sub>	[19]	13.36	13.39	0.22
Kr	[20]	19.54	20.11	2.88
Xe	[20]	25.27	25.20	0.28

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

— гидратообразователь в критических условиях—жидкая фаза воды

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

$$Q_s = \frac{\sum_i m_i r_i}{\sum_j b_{1_j}},\tag{10}$$

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];  $b_{1_j}$  — 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:

$$H_i = C_i T_W - \kappa, \tag{11}$$

$$H_i = H_{i_0} - 0.16554P_w - 0.00045P_w^2, \qquad (12)$$

где  $C_i$  — теплоемкость льда, [kJ/(mol·K)];  $\kappa$  — удельная теплота кристаллической решетки (табл. 1);  $H_{i_0}$  — удельная теплота образования льдоподобных ассоциатов молекул воды при температуре 273.15 K;  $P_w$  — давление гидратообразования, [MPa].

Гидратообразователь	Источник	Экспериментальные величины ΔH <sub>2</sub> , kJ/mol	Расчетные значения $\Delta H_2$ , kJ/mol	Δ, %
	[11]	53.50		0.30
CH4	[10]	54.19	53.34	1.58
	[14]	53.81		0.88
	[21]	53.32		0.00
	[12]	68.24		1.04
$C_2H_6$	[10]	71.80 68.95		3.63
	[14]	71.34		3.41
	[22]	133.98		3.82
СШ	[15]	134.20	120.20	3.66
C3H8	[23]	137.00	139.20	1.59
	[23]	134.00		3.81
	[22]	138.00	139.28	0.92
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	[1]	137.60		1.21
	[10]	133.20		4.46
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	[24]	62.80	62.80 62.77	
	[22]	60.37		2.89
$CO_2$	[1]	<u>59.90</u> 62.14 63.60		3.67
	[25]			2.32
$H_2S$	[18]	62.37	64.32	3.08
SO <sub>2</sub>	[24]	69.50	69.74	0.34
N <sub>2</sub>	[19]	49.58	52.11	4.98
O <sub>2</sub>	[19]	49.57	49.97	0.80
Cl <sub>2</sub>	[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

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

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.

	Гидратообразователь	Термобарические условия	Источник	Экспериментальные величины $\Delta H_3$ , kJ/mol	Расчетные значения	Расхождение, %
	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	275.10 K; 0.165 MPa	[27]	197.6	193.1	2.3
CO <sub>2</sub>	283.52 K; 9.8 MPa	[28]	52.58	54.90	4.3	
	286.15 K; 40 MPa		53.38	53.75	0.7	
$C_2H_6$	288.35 K; 5 MPa		74.79	73.03	2.4	
	290.61 K; 20 MPa		62.20	64.46	3.6	
	$C_3H_8$	281.00 K; 1.54 MPa	[29]	109.27	107.52	1.6

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

**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 <sub>4</sub> +1.2 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	P = 7.03  MPa; T = 282.99  K	[30]	66.47	66.81	0.5
98.8 % CH <sub>4</sub> +1.2 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	P = 0.1013 MPa; T = 224.66 K	[30]	22.14	22.12	0.0
65% CH <sub>4</sub> +35% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	P = 0.1013 MPa; T = 201.61 K	[30]	24.45	23.97	2.0
95% CH <sub>4</sub> +5% CO <sub>2</sub>	P = 0.1013 MPa; T = 205.20 K	[31]	17.30	18.13	4.7
	P = 0.1013 MPa; T = 205.20 K		53.40	55.55	3.9
90 % CH <sub>4</sub> +10 % CO <sub>2</sub>	P = 0.1013 MPa; T = 208.01 K	[31]	16.90	17.24	2.0
	P = 0.1013 MPa; T = 208.01 K		53.00	54.37	2.5
94.4 % CO <sub>2</sub> +5.6 % C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	P = 0.5  MPa; T = 285.10  K	[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 кластеров 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. Малышев, Г.П. Малышева. 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/pcascnn/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.
- 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. Plalteeuw, 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
- 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. Rydzy, 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).