

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ.
Р.Е. АЛЕКСЕЕВА»**

На правах рукописи



Кудрявцева Мария Сергеевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗОГИДРАТНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ
КСЕНОНА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ИЗ МЕТАНСОДЕРЖАЩИХ
ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

Специальность 1.4.4 – Физическая химия
(химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доцент, кандидат химических наук
Петухов Антон Николаевич

Нижегород – 2022

Оглавление

Введение	4
1. Обзор литературных источников.....	10
1.1. Образование и состав природного газа	10
1.2. Технология добычи и очистки природного газа	11
1.2.1. Технологии выделения ксенона из природного газа.....	12
1.2.2. Технологии выделения диоксида углерода из природного газа	15
1.3. Технология газогидратной кристаллизации.....	20
1.3.1. Определение условий образования и роста газовых гидратов.....	20
1.3.2. Промоторы процесса гидратообразования	23
1.3.2.1. Термодинамические промоторы процесса гидратообразования	23
1.3.2.2. Кинетические промоторы процесса гидратообразования	30
1.3.2.3. Механические промоторы процесса гидратообразования	35
2. Термодинамическое моделирование процесса образования газовых гидратов.....	39
3. Методы и подходы	49
3.1. Расчет многократной направленной газогидратной кристаллизации при выделении ксенона из метансодержащей газовой смеси	49
3.2. Изучение режимов газогидратной кристаллизации при выделении ксенона из метансодержащей газовой смеси	50
3.3. Определение растворимости диоксида углерода в водных растворах промоторов гидратообразования	60
3.4. Определение фазового равновесия жидкость-пар-гидрат	62
3.5. Изучение кинетики образования индивидуальных газовых гидратов в присутствии промоторов гидратообразования.....	66
3.6. Изучение режимов газогидратной кристаллизации при выделении диоксида углерода из метансодержащей газовой смеси	69
4. Моделирование выделения ксенона из метансодержащих газовых смесей	72
4.1. Расчет коэффициента газогидратного распределения ксенона при разделении метансодержащих газовых смесей.....	72
4.2. Влияние концентрации сероводорода на коэффициент газогидратного распределения ксенона	77
4.3. Расчет газогидратного извлечения ксенона методом многократной направленной газогидратной кристаллизации	81
4.4. Выбор оптимального режима при выделении ксенона из метансодержащих газовых смесей технологией газогидратной кристаллизации.....	87

4.5. Расчет коэффициента газогидратного распределения ксенона при разделении многокомпонентной метансодержащей газовой смеси.....	96
5. Моделирование выделения диоксида углерода из метансодержащих газовых смесей.....	107
5.1. Исследование растворимости газовой смеси CH_4 - CO_2 в водных растворах ТГФ - Na-ЛС	107
5.2. Исследование фазового равновесия газовой смеси CH_4 - CO_2 в водных растворах ТГФ - Na-ЛС	116
5.3. Исследование кинетики образования газовых гидратов CH_4 и CO_2 в водных растворах ТГФ - Na-ЛС.....	122
5.4. Исследование кинетики газогидратной кристаллизации газовой смеси CH_4 - CO_2 в водных растворах ТГФ - Na-ЛС: влияние температуры, давления, режима и промотора.....	126
6. Методы выделения ксенона и диоксида углерода из метансодержащих газовых смесей.....	134
6.1. Метод выделения ксенона из метансодержащей газовой смеси	134
6.2. Метод выделения диоксида углерода из метансодержащей газовой смеси	138
Выводы	143
Публикации по теме диссертации	144
Список использованной литературы	146

Введение

Актуальность темы

Месторождения природного газа находятся в различных регионах земной поверхности. Россия обладает самыми крупными промышленными запасами природного газа (около 40% от мировых) и занимает лидирующее положение в мире по его добыче и экспорту. Природный газ играет важную роль в различных секторах экономики, например, в производстве электроэнергии, в системах отопления, в качестве топлива, а также является химическим сырьем.

Сырье некоторых крупных месторождений природного газа РФ, освоенных в Волго-Уральском регионе, например, Оренбургское и Астраханское, характеризуется высоким содержанием кислых компонентов [1]. Из кислых компонентов природного газа на его термодинамические свойства заметное влияние оказывает сероводород (H_2S) и диоксид углерода (CO_2), т.к. концентрация остальных компонентов (сероокись углерода, сероуглерод, меркаптаны и т.д.) незначительна. С увеличением концентрации H_2S и CO_2 в природном газе повышается температура гидратообразования газа и понижается коэффициент сжимаемости, а также повышается равновесная влагоемкость газа [1]. В низкотемпературных процессах CO_2 замерзает и откладывается на поверхности теплообменной аппаратуры, что снижает теплопроводность через стенки и может полностью перекрыть поток природного газа [2]. Предметом исследования является кислый газ CO_2 . Обычно концентрация CO_2 в природном газе может достигать 8 об.% [3]. Однако существуют месторождения природного газа с относительно высокими концентрациями CO_2 , от 10 до 50 об.% [4,5]. Согласно ГОСТ 5542-2014, концентрация CO_2 в природном газе должна составлять не более 2.50 мол.%.

Конвенциональными технологиями выделения CO_2 из потоков природного газа являются абсорбция, адсорбция и мембранное газоразделение. Однако данные технологии обладают определенными недостатками. При абсорбции недостатками являются высокие затраты на регенерацию абсорбента, высокое парциальное давление CO_2 , как следствие, высокая металлоемкость абсорберов, применяемые растворители достаточно хорошо поглощают углеводороды, вспенивание растворов аминов приводит к потере дорогостоящих аминов в результате уноса с газом, нарушению режима работы установок, ухудшению качества очищенного газа, и, как следствие этого, к необходимости снижения производительности установок по газу. При адсорбции недостатками являются малая емкость адсорбентов при высоких концентрациях CO_2 в потоке, периодичность процесса очистки, время адсорбции нецелесообразно, сложность регенерации твердых адсорбентов и их утилизации. При мембранном газоразделении недостатками являются необходимость использования больших

поверхностей мембраны, т.к. процессы молекулярного массопереноса весьма медленные, согласно диаграмме Робсона для концентрирования извлекаемого газа при небольшой селективности требуется использование многоступенчатых установок, как следствие, увеличиваются потери продукта, что приводит к уменьшению выхода извлекаемого газа и увеличению энергозатрат. Все существующие технологии позволяют уловить 90–99% CO_2 . При увеличении процента улавливания увеличиваются энергозатраты. В целом, все перечисленное не согласуется с основными принципами «зеленой» химии. Новые технологии разделения, которые являются экологически безопасными и с низкими эксплуатационными расходами, должны быть разработаны для удаления CO_2 из природного газа с высоким содержанием CO_2 .

В обзоре [6] показано, что за последние несколько лет процесс гидратообразования применяется в процессах разделения многих смесей. Различие в термодинамических условиях образования газовых гидратов отдельными газами предложено использовать для разделения и концентрирования газов [7]. Преимуществами технологии газогидратной кристаллизации являются низкие затраты энергии (процесс возможен при температурах процесса выше 273.15 К), простота аппаратного оформления установки газогидратной кристаллизации и простота масштабируемости, высокая эффективность газоразделения из-за разницы в давлениях диссоциации газовых гидратов, высокая емкость газа в газогидратной фазе, безопасность транспортировки газов. Примесями после диссоциации газовых гидратов являются вода, которая может быть восстановлена и промоторы, которые могут быть удалены на последующих стадиях. Таким образом, технология газогидратной кристаллизации является экологически безопасной.

В конечном итоге CO_2 может быть использован в различных отраслях промышленности (пищевая, машиностроительная, химическая, горная, сельскохозяйственная, медицинская) или закачан в газовые пласты для хранения, вытеснив при этом CH_4 из газогидратной фазы. Таким образом, возможно решение двух глобальных проблем человечества, таких как увеличение парникового эффекта и исчерпание ресурсов природного газа.

Также в настоящее время одной из Стратегий научно-технологического развития Российской Федерации [8] является повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья. Таким образом, существует необходимость разработки альтернативных технологий выделения ценных компонентов из природного газа. В работе [9] показано, что концентрация ксенона (Xe) в природном газе Тюменской области РФ составляет 0.15 об.% и возможно больше, что на 4 порядка больше, чем в воздухе (концентрация Xe в воздухе составляет $0.09 \cdot 10^{-4}$ об.% [10]). В связи с тем, что темпы мировой экономики продолжают увеличиваться, спрос на Xe также продолжает расти [11]. Xe используется во многих областях промышленности, например, в космической, автомобильной, электронной и медицинской. В настоящее время коммерческое выделение Xe осуществляется из воздуха технологией низкотемпературной

ректификации. Однако данная технология имеет некоторые недостатки, среди них: низкая концентрация Хе в воздухе, конструктивная сложность, высокие энергозатраты. Кроме того, Хе является побочным продуктом при получении кислорода, таким образом, предложение Хе обусловлено спросом на кислород. Спрос на Хе быстро растет, но из-за ограниченного предложения он всегда ограничен. В настоящее время существуют альтернативные технологии выделения Хе из природного газа, однако из-за существующих недостатков они не были внедрены в промышленность.

Таким образом, для выделения Хе из природного газа нами также предложена энергоэффективная технология газогидратной кристаллизации.

Степень разработанности

Изучению технологии газогидратной кристаллизации в отечественной и зарубежной науке посвящено большое количество работ [6,7,12–14]. Исследования в данном направлении проводятся в различных научных школах. Можно отметить результаты работ следующих авторов: С.Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.И. Фомина, В.А. Истомин, В.С. Якушев, E.D. Sloan, С.А. Koh, A. Hassanpouryouzband.

В настоящее время технология газогидратной кристаллизации еще не внедрена в промышленность, хотя некоторые документы и патенты показывают ее потенциальные возможности. Например, теоретические оценки энергоэффективности показали, что процесс гидратообразования для выделения CO_2 и H_2S из потоков биогаза является жизнеспособной технологией, конкурентоспособной по сравнению с другими традиционными технологиями разделения [15]. Кроме того, технология газогидратной кристаллизации для очистки SF_6 менее энергоемка, чем адсорбция при переменном давлении, технология сжижения и технология криогенного замораживания [16].

Проблемами при внедрении технологии газогидратной кристаллизации являются высокое давление диссоциации газовых гидратов природного газа, отсутствие научных работ по экспериментальному определению давления диссоциации газовых смесей, приближенных к составу природного газа, в присутствии одновременно термодинамического и кинетического промотора процесса гидратообразования, отсутствие корреляции кинетики гидратообразования, т.к. большинство экспериментальных исследований проведено в модулях газогидратной кристаллизации малых объемов, примерно 300 мл [13], информация о температурной зависимости процесса газогидратной кристаллизации при постоянной движущей силе (разница между давлениями термодинамических равновесий жидкость-пар и жидкость-пар-гидрат) ограничена, отсутствие информации о выборе эффективного режима газогидратной кристаллизации для выделения Хе и CO_2 из природного газа, т.к. в большинстве работ изучается только режим направленной газогидратной кристаллизации. Т.к. проницаемость Хе через

промышленные полимерные газоразделительные мембраны (ПДМС, ТАЦ, МДК-1) на 2 порядка ниже проницаемости кислых газов [17], то для повышения эффективности концентрирования Хе в газогидратной фазе было предложено использовать мембрану, которая разделяет полости низкого и высокого давления газогидратного кристаллизатора.

Также с целью повышения энергоэффективности процесса гидратообразования экспериментальные исследования проведены с использованием оптимальных промоторов гидратообразования (подобранных на основе проведенного литературного обзора): тетрагидрофурана (ТГФ) (3.80 мас.%) и лаурилсульфата натрия (Na-ЛС) (0.30 мас.%).

Цель работы

Изучение физико-химических закономерностей процесса гидратообразования для выделения Хе и CO₂ из метансодержащих газовых смесей.

Задачи исследования

1. Установить влияние температуры, стадии, режима газогидратной кристаллизации, концентрации компонентов метансодержащей газовой смеси на коэффициент газогидратного распределения и газогидратное извлечение Хе.

2. Определить физико-химические характеристики процесса гидратообразования (определение давления и энтальпии диссоциации) при выделении CO₂ из метансодержащей газовой смеси.

3. Оценить влияние температуры, режима и промотора газогидратной кристаллизации на газогидратное извлечение CO₂ из метансодержащей газовой смеси.

4. Разработать методы получения концентрата Хе и CO₂ из метансодержащих газовых смесей.

Научная новизна

1. Проведено многопараметрическое математическое моделирование процесса газогидратной кристаллизации и осуществлено его внедрение в прикладной программный комплекс.

2. Впервые рассмотрено разделение газовых смесей гибридным методом, включающим газогидратную кристаллизацию и мембранное газоразделение.

3. Определены режимы газогидратной кристаллизации и выбран оптимальный режим для выделения Хе и CO₂ из метансодержащих газовых смесей.

4. Предложены и научно обоснованы методы газогидратной кристаллизации для выделения Хе и CO₂ из метансодержащих газовых смесей.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Практическая значимость работы

В рамках диссертационной работы проведено математическое моделирование и экспериментальное изучение газогидратного выделения Хе и СО₂ из метансодержащих газовых смесей. Полученные зависимости демонстрируют особенности процесса гидратообразования. Полученные результаты могут быть использованы при промышленном внедрении технологии газогидратной кристаллизации с целью выделения Хе и СО₂ из природного газа.

Достоверность результатов работы обеспечена высоким теоретическим и экспериментальным уровнем исследований, воспроизводимостью результатов, системным подходом к анализу работ в области процессов и аппаратов химической технологии и газогидратной кристаллизации, применением современного высокоточного оборудования, а также традиционных методов и подходов к представлению и численной обработке экспериментальных данных.

Личный вклад автора заключается в непосредственном формулировании и обосновании целей и задач, выборе методов исследования, проведении анализа и обработке полученных результатов. Автор принимал непосредственное участие в монтаже и запуске экспериментальной установки, проведении экспериментальной работы, выборе математической модели, статистической обработке полученных результатов и их интерпретации, формулировании выводов и подготовке публикаций.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на 7-ой Европейской молодежной инженерной конференции (Варшава, 2018); 7-ой Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2018); 74-ой Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ-2020» (Москва, 2020); XXIV Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2021); 75-ой Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ-2021» (Москва, 2021).

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 13 научных работах, среди которых 6 статей в международных журналах, индексируемых в аналитических системах цитирования Web of Science и Scopus, 2 свидетельства о государственной регистрации патента на изобретение и 5 тезисов докладов, опубликованных в трудах российских и международных научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка публикаций по теме диссертационной работы и списка литературы, содержащего 212 наименований. Основное

содержание работы изложено на 160 страницах машинописного текста и содержит 54 рисунка и 26 таблиц.

Благодарности

Ряд исследований проведен при финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 17-79-20286, 17-79-20286-П, 22-79-10222), РФФИ (проект № 20-38-90080) и Программы академического лидерства «Приоритет 2030» ННГУ (проект Н-474-99_2021-2023). Автор выражает благодарность Центру цифровой трансформации Российского химико-технологического университета им Д.И. Менделеева за предоставленный доступ к ПО Aspen™ Plus V10, Aspen™ Properties, Aspen™ HYSYS V10. Автор выражает признательность профессору Воротынцеву В.М. и доценту Шаблыкину Д.Н., а также сотрудникам кафедр «Нанотехнологии и биотехнологии» НГТУ им. Р.Е. Алексеева и «Физическая химия» ННГУ им. Н.И. Лобачевского за содействие при выполнении работы.

1. Обзор литературных источников

1.1. Образование и состав природного газа

Природный газ – это газообразная смесь, состоящая из метана и более тяжелых углеводородов, азота, диоксида углерода, водяных паров, серосодержащих соединений, инертных газов [18]. Природный газ существует в природе под давлением в резервуарах горных пород в земной коре, либо вместе с более тяжелыми углеводородами и водой и растворенным в них, либо сам по себе. Природный газ добывается из пласта аналогично сырой нефти или совместно с ней. Температура кипения составляет 111.15 К. Температура самовоспламенения составляет 813.15–833.15 К [19].

Природный газ образовался в результате разложения органического вещества, накопленного за последние миллионы лет. За данную деградацию ответственны два основных механизма – биогенный и термогенный [20]. Биогенный газ образуется на небольших глубинах и при низких температурах в результате анаэробного бактериального разложения осадочных органических веществ. Термогенный газ образуется на больших глубинах в результате: 1 – термического крекинга осадочных органических веществ в углеводородные жидкости и газы; 2 – термического крекинга нефти при высоких температурах в газ и пиробитум. Биогенный газ почти полностью состоит из метана. Термогенный газ может содержать значительные концентрации этана, пропана, бутанов и более тяжелых углеводородов [19].

Состав природного газа может широко варьироваться. Однако основной составляющей природного газа является метан. Другими составляющими являются парафиновые углеводороды, такие как этан, пропан и бутан. Многие месторождения природного газа содержат азот, а также углекислый газ и сероводород. Следовые количества аргона, водорода и гелия также могут присутствовать. Природный газ также может содержать небольшую долю углеводородов C_5^+ . Также могут присутствовать некоторые ароматические соединения, такие как бензол, толуол и ксилолы, которые являются токсичными. Природный газ может содержать и другие загрязнители. Кислые загрязнители, такие как меркаптаны, карбонилсульфид и сероуглерод, могут присутствовать в небольших количествах. Ртуть также может присутствовать либо в виде металла в паровой фазе, либо в виде металлоорганического соединения в жидкой фазе [19].

Газовые месторождения различаются по составу природного газа. Их можно разделить на три основные группы:

1. Месторождения, газ которых состоит в основном из метана. Газ таких месторождений называется сухим.

2. Месторождения, в газе которых содержатся различные углеводороды как в газообразном, так и в жидком состоянии. Такие месторождения называются газоконденсатными. При их разработке добывается газ, содержащий кроме метана еще и этан, пропан, бутан и газовый конденсат, состоящий из фракций бензина, керосина, а в отдельных случаях фракции мазута.

3. Месторождения, в газе которых содержатся соединения серы в виде сероводорода и меркаптанов, которые могут быть как газоконденсатными, так и чисто газовыми [2].

Содержание основных компонентов выглядит следующим образом: $C(CH_4)=47.48$ об.%, $C(C_2H_6)=1.92$ об.%, $C(C_3H_8)=0.93$ об.%, $C(C_4H_{10})=1.06$ об.%, $C(C_5H_{12}^+)=2.58$ об.%, $C(N_2)=1.98$ об.%, $C(H_2S)=22.5$ об.% [2]. Концентрация CO_2 в природном газе может составлять до 8 об.% [3]. Однако существуют месторождения углеводородного газа, загрязненные относительно высокими концентрациями CO_2 , наиболее типично от 10 до 50 об.% [4,5]. Например, в России таким месторождением является Астраханское, содержание CO_2 составляет 21.55 об.%. Концентрация Хе на некоторых месторождениях природного газа может составлять 0.15 об.% и возможно больше [9].

1.2. Технология добычи и очистки природного газа

Степень очистки газов зависит от спецификации, которой должен соответствовать природный газ при подаче в трубопровод [3]. Переработка природного газа в высококачественный трубопроводный газ для потребителя обычно включает четыре основных процесса удаления различных примесей: удаление воды, обогащение, фракционирование, процесс превращения сероводорода в серу [3]. Кроме того, часто устанавливаются скрубберы или нагреватели на устье скважины или рядом с ним для удаления песка и других крупных частиц [3].

Во многих случаях сложности процесса возникают из-за необходимости восстановления материалов, используемых для удаления загрязняющих веществ до исходной или измененной формы [21].

Удаление воды необходимо для предотвращения ее конденсации и образования льда или газовых гидратов. Четыре основных метода удаления жидкостей из потока природного газа: абсорбция, адсорбция, криогенный процесс, мембраны [3].

Технология добычи природного газа выглядит следующим образом: газ от скважин по трубопроводам поступает в сепаратор, в котором отделяются вода, газовый конденсат, механические примеси, ингибитор. Отсепарированный газ проходит теплообменники, в которых он охлаждается за счет обратных потоков отсепарированного газа и конденсата. За счет редуцирования холодного газа в редукционном клапане газ охлаждается до температуры 248.15–258.15 К. Для предотвращения образования льда в поток газа перед теплообменниками добавляется метанол. Далее в сепараторе из газа выделяется водный раствор метанола и газовый конденсат, смесь перетекает в отстойник, в котором происходит разделение конденсата и водного раствора метанола. Холодный газ из сепаратора и конденсат отстойника через теплообменник направляются соответственно в газопровод и трубопровод. Обработанный на установке комплексной подготовки, газ направляется в магистральные газопроводы под давлением 5.00–7.50 МПа [2].

1.2.1. Технологии выделения ксенона из природного газа

Конвенциональной технологией выделения Xe является низкотемпературная ректификация, в которой Xe получают как побочный продукт при разделении воздуха. Xe выделяют из Kr - Xe концентрата следующим образом. Газообразный кислород, содержащий Kr и Xe, из конденсатора установки для получения кислорода подается на ректификацию в криптоновую колонну, в которой Kr и Xe извлекаются из газообразного кислорода при промывке его флегмой, образующейся в верхнем конденсаторе криптоновой колонны. Кубовая жидкость при этом обогащается Kr и Xe, затем ее практически полностью испаряют, неиспарившаяся часть – бедный криптоноксеноновый концентрат (менее 0.20% Kr и Xe) – непрерывно поступает через испаритель в газгольдер. При оптимальном флегмовом числе, равном 0.13 степень извлечения Kr и Xe составляет 0.90 [10].

В настоящее время альтернативой выделения Xe из воздуха является его выделение из природного газа.

Например, способ [9] предусматривает получение концентрата Xe из сырья в виде газовой смеси, в качестве которой используют природные горючие смеси, добываемые на месторождениях из группы газовые, газоконденсатное, нефтегазоконденсатное, нефтегазовое, газонефтяное, нефтяное, угольное, газогидратное, причем получение концентрата Xe осуществляется на, по меньшей мере, одном этапе от извлечения на месторождении до завершения переработки, по меньшей мере, одним методом из группы: адсорбция, абсорбция,

газовая диффузия, сопловой процесс, газовое центрифугирование, аэродинамическая сепарация, вихревой процесс, дистилляция, криогенная ректификация. На первом этапе процесса газоразделения содержание Хе на уровне нескольких десятков об.%. На втором этапе проводится очистка концентрата Хе от примесей, получение технического Хе с чистотой не менее 99 об.%. На третьем этапе очистка технического Хе, получение Хе особой чистоты (содержание Хе 99.999 об.% и выше) и получение медицинского Хе. Недостатками известного способа являются низкая эффективность процесса в связи с малым выходом продукта (содержание Хе на уровне нескольких десятков объемных процентов), а также сложность аппаратного оформления процесса в связи с множеством методов разделения газовых смесей в различной последовательности.

Способ [22] включает каталитическое выжигание углеводородов из газовой смеси, сорбционную очистку последних от влаги и CO_2 , предварительное охлаждение и низкотемпературную ректификацию газовой смеси с целью получения чистого Хе и отводом его потребителю. Перед каталитическим выжиганием углеводородов исходную газовую смесь, содержащую Хе, направляют на адсорбцию в контактный аппарат, который заполняют по меньшей мере одним слоем адсорбента, имеющим поглотительную способность в отношении Хе в 8-10 раз выше поглотительной способности в отношении остальных компонентов газовой смеси. На выходе из контактного аппарата непрерывно измеряют состав газовой смеси. Газовую смесь, выходящую из контактного аппарата в процессе адсорбции, отводят в атмосферу. Процесс адсорбции продолжают до момента появления Хе в газовой смеси на выходе из контактного аппарата. Затем проводят регенерацию адсорбента. При регенерации процесс десорбции Хе ведут с постоянным подводом тепла при температуре, находящейся в пределах от 333.15 до 353.15 К. Хе и сопутствующие газы, выделяемые из адсорбента в процессе десорбции, направляют на каталитическое выжигание углеводородов. Способ позволяет получить Хе высокой чистоты, а именно, 99.99999%, с высоким коэффициентом извлечения, равным 0.99. Главными недостатками являются длительное время адсорбции, сложность регенерации адсорбентов и их утилизации после отработки, экологическая опасность, в связи с отводом газовой смеси в атмосферу.

Способ [23] заключается в выполнении по меньшей мере двух циклов, каждый из которых включает адсорбцию и отдельную десорбцию. При десорбции выполняют десорбцию Хе и первых сопутствующих газов, каждый из которых имеет энергию активации десорбции меньше, чем у Хе, а затем – десорбцию вторых сопутствующих газов, каждый из которых имеет энергию активации десорбции больше, чем у Хе. При первой десорбции вакуумируют адсорбер при давлении и температуре, обеспечивающих десорбцию Хе, и получают газовую смесь, которую накапливают в замкнутом объеме. При второй десорбции вакуумируют адсорбер при более

низком давлении и при температуре, обеспечивающей десорбцию сопутствующего газа, имеющего наибольшую энергию активации десорбции из вторых сопутствующих газов. На последнем цикле в качестве исходной используют газовую смесь, накопленную в замкнутом объеме, и при первой десорбции получают высокообогащенный Хе концентрат. Данный способ сложен в реализации, т.к. для получения Хе чистотой 99.9999% требуется четыре цикла.

Изобретение [24] относится к способу получения Хе-содержащего потока продукта, в частности сверхчистого Хе-содержащего потока продукта, из жидкого или газообразного, насыщенного C_2H_6 исходного потока, включая следующие процессы: предварительная подготовка, для газообразного, насыщенного C_2H_6 исходного потока охлаждение и возможная частичная конденсация исходного потока, подача исходного потока в первую колонну, откачка головного продукта в виде газообразной фазы с высоким содержанием CH_4 из верхней части первой колонны, откачка нижнего продукта в виде Хе-содержащей жидкой фазы (с малым содержанием CH_4) из нижней части первой колонны, подача нижнего продукта во вторую колонну и откачка Хе-содержащего потока продукта из верхней части второй колонны. Холод, необходимый для работы конденсаторов обеих колонн и возможного охлаждения исходного газа, обеспечивается детандерным холодильным контуром, который снабжается предпочтительно хладагентом из частичного потока нагретого головного продукта первой колонны. Недостаток данного изобретения заключается в высоких энергозатратах на охлаждение.

Изобретение [25] заключается в способе получения Хе-содержащего потока, в частности, потока, содержащего Хе высокой чистоты, из газообразного CH_4 -содержащего потока, и включает следующие стадии: охлаждение, и возможно, конденсацию потока сырья; введение потока сырья в первую колонну; удаление продукта в виде обогащенной CH_4 газообразной фазы из верхней части первой колонны; удаление нижнего продукта в виде жидкой фазы, содержащей Хе (обедненный CH_4), из нижней части первой колонны; введение нижнего продукта во вторую колонну и удаление Хе-содержащего потока из верхней части второй колонны. Недостаток заключается в том, что в изобретении не описан способ разделения газов с близкими температурами кипения.

В патенте [26] описан процесс адсорбции для извлечения Хе из потока криогенной жидкости или газа, в котором слой адсорбента контактирует с Хе-содержащим потоком жидкости или газа, и селективно адсорбирует Хе. Адсорбционный слой работает, по крайней мере, почти до полного насыщения Хе для обеспечения глубокого оттока других компонентов потока перед регенерацией с использованием метода температурного колебания. Работа адсорбционного слоя почти до полного насыщения Хе перед регенерацией позволяет получить Хе высокой чистоты из адсорбционного слоя, и, кроме того, позволяет безопасно использовать кислород в качестве продувочного газа даже в тех случаях, когда в газовом потоке присутствуют

углеводороды. Недостатком является низкая емкость и селективность по Хе доступных адсорбентов.

В способе [27] в реактор осуществляется подача природного газа и диспергированной воды и создаются термобарические условия для образования концентрата газовых гидратов C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , Хе и Кг. Далее подвергают их разложению с образованием концентрата Хе и Кг. Термобарические условия по давлению создают в интервале от 0.10 до 20.00 МПа, а по температуре в интервале от 263.15 до 293.15 К. Кроме того, диспергированную воду в твердой фазе подают в реактор сверху, формируя встречные потоки диспергированной воды и природного газа, или тангенциально. Основной недостаток данного способа – сложность процесса, в связи с необходимостью постоянной подачи воды в реактор. Также в данном способе не предложен метод дальнейшего разделения Хе и C_3H_8 с близкими давлениями диссоциации газового гидрата.

В связи с существующими недостатками, все вышеперечисленные технологии еще не были внедрены в промышленность.

1.2.2. Технологии выделения диоксида углерода из природного газа

Конвенциональными технологиями выделения CO_2 из природного газа являются абсорбция, адсорбция и мембранное газоразделение. Но в настоящее время с целью уменьшения энергозатрат и повышения экологической безопасности требуется разработка новых методов.

В исследовании [28] для удаления CO_2 и H_2S из потока природного газа с помощью абсорбционной технологии использовалась наножидкость, содержащая наночастицы SiO_2 и Al_2O_3 в диэтаноламине (ДЭА). Использовалась система колонн с мокрой стенкой. Концентрации наночастиц варьировались от 0.01 до 0.50 мас.%. Наножидкости были получены ультразвуковой обработкой и показали приемлемую стабильность. Результаты показали до 33% улучшение поглощения CO_2 при 0.05 мас.% наножидкостей Al_2O_3 - ДЭА, а также до 40% при 0.05 мас.% наножидкостей SiO_2 - ДЭА для смеси подаваемого газа $5.00 \cdot 10^{-5} H_2S$, 3.00% CO_2 , остальное CH_4 . Кроме того, добавление наночастиц кремнезема к ДЭА ухудшало поглощение H_2S , тогда как использование 0.10 мас.% наножидкостей Al_2O_3 - ДЭА увеличило поглощение на 14%.

В статье [29] было впервые проведено комплексное исследование гибридной мембранно-абсорбционной технологии для удаления кислых газов. Было исследовано влияние имидазолиевых ионных жидкостей в абсорбирующих растворах метилдиэтанолamina (МДЭА) на эффективность разделения двух бинарных газовых смесей на основе CH_4 с примесями CO_2

или H_2S . Показано, что добавление небольшой концентрации (5.00 об.%) ионных жидкостей значительно улучшает эффективность процесса разделения по сравнению с чистым МДЭА. Кроме того, предложенный метод сравнивался с конвенциональным методом одностадийного мембранного газоразделения. Показано, что мембранная абсорбция газа обеспечивает более высокую эффективность разделения во всем рассматриваемом диапазоне производительности процесса.

В обзоре [30] изучается гибридный процесс (мембранный и абсорбционный) для разделения природного газа. Рассматриваются три различных процесса для удаления кислых газов: абсорбция (30.00 мас.% диэтанолamina), мембранный процесс (половолоконная мембрана) и гибридный процесс (абсорбция и мембрана). Мембранный процесс был использован для удаления кислых газов из природного газа, абсорбционный процесс был использован для конечной очистки с целью соответствия стандартам трубопроводов. Исследование показало, что при скоростях потока природного газа, равным 5–40 млн фут³/сут, мембранная технология имеет наименьшую стоимость во всем диапазоне составов кислых газов в природном газе. Для скоростей потока природного газа более 40 млн фут³/сут и 5–11% CO_2 подходит абсорбционная система, а для концентраций CO_2 более 11% подходит гибридная система.

В работе [31] проведена оценка целесообразности использования процесса адсорбции при переменном давлении для удаления CO_2 из природного газа. Исследование проведено при составе природного газа CH_4 (83%), CO_2 (10%), C_2H_6 (7%) при 7.00 МПа и 313.15 К и при скорости входящего потока 500 м³/ч. Анализ показал, что стоимость улавливания CO_2 при реализации процесса адсорбции при переменном давлении примерно на 40% выше, чем при использовании аминов, где преобладает низкая производительность процесса извлечения (потери природного газа с CO_2).

Авторами работы [32] проведены эксперименты по изучению адсорбции при переменном давлении для разделения эквимольных смесей CO_2 и CH_4 , содержащих небольшие количества H_2S , с использованием молекулярных сит 4А, 5А и 13Х. CH_4 высокой чистоты с нулевой или почти нулевой концентрацией H_2S был получен на стадии адсорбции с ситами 13Х и 5А при высоких скоростях извлечения продукта; высокочистый CO_2 был получен с помощью тех же сит на стадии десорбции. Было обнаружено, что цеолит 4А способен значительно повысить концентрацию H_2S в накопленном продукте десорбции (по сравнению с адсорбционным сырьем) при высоких скоростях извлечения.

В статье [33] описан мембранный процесс очистки природного газа от кислых газов. Обсуждается интенсификация мембранного газоразделения, т.е. оптимизация конструкции мембранных блоков, чтобы обеспечить целевое разделение при минимальных затратах. Поставщики на рынке предлагают различные мембраны для удаления кислых газов. В то же

время мембраны имеют ряд недостатков, которые связаны либо с возможностями разделения (проницаемость / селективность) и/или устойчивостью производительности (допустимость загрязнения). Чтобы достичь конструкции, приемлемой как с технической, так и с коммерческой точек зрения, процедура разработки должна быть всеобъемлющей, т.е. учитывать материал мембран, конструкцию модулей, промышленное масштабирование, упаковку, стандартизацию, проектирование технологических схем и т.д.

В обзоре [34] рассмотрено использование мембранных контакторов для выделения CO_2 из природного газа. Приведены основные принципы действия и конструкции мембранных контакторов, а также рассмотрен широкий спектр материалов, мембран на их основе и абсорбционных жидкостей для процессов мембранной абсорбции / десорбции CO_2 .

В исследовании [35] проведен обзор различных типов неорганических наполнителей для разработки мембран со смешанной матрицей. Мембраны со смешанной матрицей образуются путем включения неорганических наполнителей в полимерную матрицу, что является потенциальной альтернативой для преодоления ограничений полимерных и неорганических мембран при газоразделении (компромисс между проницаемостью и селективностью). Подчеркнута перспектива улучшения показателей мембран со смешанной матрицей в области разделения газов, особенно для разделения смеси CO_2 - CH_4 .

Далее рассмотрим современные экспериментальные исследования технологии газогидратной кристаллизации для очистки природного газа от CO_2 .

Работа [36] направлена на изучение процесса удаления CO_2 из смеси CH_4 - CO_2 путем гидратообразования при различных начальных концентрациях CO_2 (1.83–27.76%) при использовании кинетического промотора гидратообразования – Na-ЛС при начальных концентрациях 2–4 ммоль/л, объем реактора составляет 200 мл. Используемый режим – направленная газогидратная кристаллизация. Получено, что начальная концентрация CO_2 не показала влияния на соотношение гидратообразования CH_4 и CO_2 и разделительный эффект. Также в работе было реализовано многоступенчатое разделение CH_4 - CO_2 при различных начальных давлениях (4.00, 5.00 и 6.00 МПа). Концентрация CH_4 была увеличена от 72.24 до 97.30, 97.22 и 97.14% после разделения 4, 5 и 7 ступенями при начальных давлениях 4.00, 5.00 и 6.00 МПа, соответственно.

Исследование [37] направлено на экспериментальное исследование эффективности гидратообразования CO_2 для удаления из смеси CH_4 (60 мол.%) - CO_2 (40 мол.%) с использованием жидкой воды, а также водных растворов ТГФ (1.00 мол.%) и ТГФ (1.00 мол.%) - Na-ЛС ($5.00 \cdot 10^{-2}$ мол.%). Объем реактора составляет 375 мл. Используемый режим – направленная газогидратная кристаллизация. Эксперименты проводились при фиксированной температуре, равной 277.15 К в диапазоне давлений 2.80–6.70 МПа. Было изучено влияние

движущей силы (избыточного давления) на рост газовых гидратов и селективность по CO_2 . Обнаружено, что более высокая движущая сила приводила к снижению конечного поглощения газа, а также к значительному уменьшению коэффициента извлечения и разделения CO_2 . Результаты показали, что массоперенос для роста газового гидрата сильно затруднялся при высокой движущей силе, а конкуренция между молекулами CH_4 и CO_2 за заполнение газогидратных полостей усиливалась с увеличением движущей силы.

В статье [38] данные равновесия газогидратной фазы для систем CH_4 (67 мол.%) - CO_2 (33 мол.%) - H_2O , CH_4 - тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) - H_2O , CO_2 - ТБАБ - H_2O и CH_4 (67 мол.%) - CO_2 (33 мол.%) - ТБАБ - H_2O были измерены в диапазоне температур и давлений, равных 273.60–294.20 К и 0.50–14.60 МПа, соответственно, с массовыми процентами растворов ТБАБ, равными 1.76 и 14.00. Объем реактора составляет 300 мл. Используемый режим – направленная газогидратная кристаллизация. Равновесную температуру и давление гидратообразования определяли методом изохорного поиска давления. Результаты эксперимента показали, что при низкой концентрации ТБАБ (1.76 мас.%) раствор ТБАБ оказывает промотирующее действие при низком давлении (ниже 3.00 МПа) и оказывает незначительное промотирующее действие при высоком давлении. Условия фазового равновесия для газовых гидратов смеси CH_4 - CO_2 - ТБАБ в основном определялись концентрацией раствора ТБАБ и не зависели от концентрации газов в смеси CH_4 - CO_2 .

Работа [39] заключается в исследовании процесса гидратообразования для удаления CO_2 из газовой смеси CO_2 (75 мол.%) - CH_4 (25 мол.%) с добавлением водного раствора ТГФ (4.00 мас.%) и/или Na-ЛС (0.3 мас.%). Объем реактора составляет 365 мл. Используемый режим – направленная газогидратная кристаллизация. Установлено, что потребление газа и гидратообразование происходят с высокой скоростью только когда два промотора используются в комбинации.

В работе [40] предложена технология отвержденного природного газа, которая обеспечивает потенциальный метод для транспортировки CO_2 -содержащего природного газа в форме газовых гидратов. Исследована эффективность образования газовых гидратов смеси 24 мол.% CO_2 - 76 мол.% CH_4 в присутствии ТГФ (5.56 мол.%). Внутренний объем реактора составляет 10.2 см, высота 26.5 см. Используемый режим – направленная газогидратная кристаллизация. Присутствие 24 мол.% CO_2 показало два противоположных кинетических поведения для образования газового гидрата CO_2 - CH_4 - ТГФ. Кинетика образования газовых гидратов была значительно улучшена при увеличении экспериментального давления от 3.00 до 7.00 МПа при 283.20 К. Увеличение температуры эксперимента от 283.20 до 293.20 К при 7.00 МПа уменьшило поглощение газа примерно на 40%. Наблюдались различные морфологические закономерности при образовании газовых гидратов при различных температурах. При

добавлении водного раствора кинетического промотора ($1.00 \cdot 10^{-2}$ мол.% Na-ЛС) и использовании метода гибридного образования, включающего очень короткий период перемешивания вначале и работу без перемешивания на стадии роста газового гидрата, наблюдалось быстрое образование газового гидрата со скоростью 75.40 ± 2.62 ммоль/моль в течение 2 ч с чрезвычайно коротким временем индукции (11.30 ± 4.79 мин) при комнатной температуре (298.20 К) и 9.10 МПа. Простота этого процесса и улучшенные кинетические характеристики при комнатной температуре могут привести к общему снижению затрат, что делает возможным разработку экономичного метода транспортировки природного газа, содержащего CO_2 .

1.3. Технология газогидратной кристаллизации

1.3.1. Определение условий образования и роста газовых гидратов

В 1811 г. Дэви Х. [41] впервые обнаружил клатратные гидраты в системе $\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$. Однако только в 1934 г. клатратные гидраты стали широко изучаться.

Газовые гидраты – это твердые растворы, где растворителем является вода, молекулы которой за счет водородной связи образуют объемный каркас, в полости которого внедряются молекулы газов диаметром менее 9 \AA [42]. Между отдельными кластерами воды расположены «сорбированные» молекулы растворенного газа [12].

Условия образования газовых гидратов:

1 – Ван-дер-Ваальсов диаметр газовых молекул должен быть меньше свободного диаметра газогидратной полости;

2 – давление в системе должно быть больше, чем давление диссоциации газового гидрата, которое определяется как минимальное значение давления гидратообразователя, при котором газовый гидрат сохраняет термодинамическую стабильность [7,43];

3 – давление паров воды над кристаллической решеткой газового гидрата должно быть ниже или равно давлению насыщенного пара воды над поверхностью жидкой воды или льда;

4 – достаточное для образования газовых гидратов количество воды. Если содержание воды слишком низкое, газовые гидраты не образуются, т.к. вода занимает мельчайшие поры, в которых ингибируется образование газового гидрата. Если содержание воды слишком высокое, тогда площадь контакта между водой и газом ограничена, поэтому потребление газа ограничено, а также дополнительно происходит образование ледяной фазы.

Рост кристаллов газового гидрата происходит в две стадии: первичное образование ядер кристаллизации и их объединение с дополнительным присоединением молекул газа [44].

Данные экспериментов показали, что нуклеация является статистически вероятным процессом. До достижения критического размера кластеры молекул образуются в объемной метастабильной жидкой фазе, и эти кластеры могут расти или уменьшаться в результате колебаний плотности или состава. Когда кластер достигает критического размера, происходит монотонный рост. Такое явление образования критических размеров кластеров и самопроизвольного роста можно объяснить избыточной свободной энергией Гиббса между небольшой твердой частицей растворенного вещества и растворенным веществом в растворе. Она равна сумме поверхностной избыточной свободной энергии для растворенных молекул,

становящихся частью поверхности кристаллических ядер и объемной избыточной свободной энергии для растворенных молекул, попадающих в объем кристаллического ядра.

На нуклеацию газовых гидратов может влиять степень пересыщения, наличие примесных микрочастиц, твердых поверхностей, других фаз и их составов, что говорит о многофакторности данного процесса. Образование газового гидрата не является обычным фазовым переходом 1-го рода, а представляет собой физико-химический процесс образования нестехиометрического клатратного соединения [7].

Газогидратные полости являются полиэдрами [45]. Размер пустой газогидратной решетки определяется силой водородных связей между молекулами воды. Энергетически более выгодным является пентагондодекаэдр. В нем угол между водородными связями (108°) меньше всего отличается от тетраэдрического и близок к углу, характерному для молекул воды в свободном состоянии (104.5°). Основные структуры газовых гидратов – кубическая структура-I (КС-I) (Рисунок 1), состоит из 46 молекул воды, 2 малых и 6 больших полостей; кубическая структура-II (КС-II) (Рисунок 2), состоит из 136 молекул воды, 16 малых и 8 больших полостей; гексагональная структура-III (ГС-III) (Рисунок 3), состоит из 34 молекул воды, 5 малых и 1 большой полости [46]. Газы CH_4 ($d=4.36 \text{ \AA}$), CO_2 ($d=5.12 \text{ \AA}$), H_2S ($d=4.58 \text{ \AA}$), Xe ($d=4.58 \text{ \AA}$) образуют КС-I [13]. Однако при добавлении в водную фазу некоторых компонентов возможен переход в другую структуру, например, при добавлении ТГФ ($d=6.30 \text{ \AA}$) [47]) образуется КС-II [48].

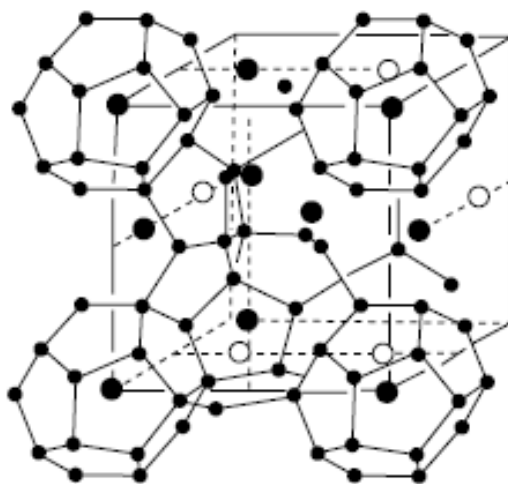


Рисунок 1. Кристаллическая структура газового гидрата КС-I [49]

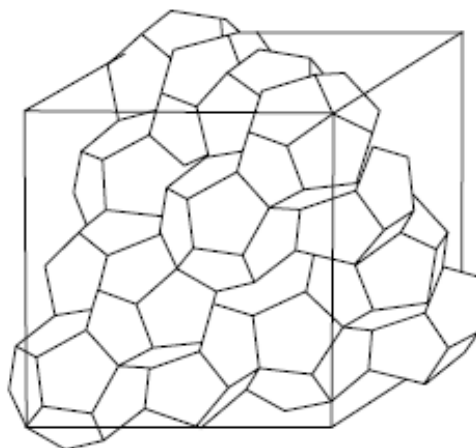


Рисунок 2. Кристаллическая структура газового гидрата КС-II [50]

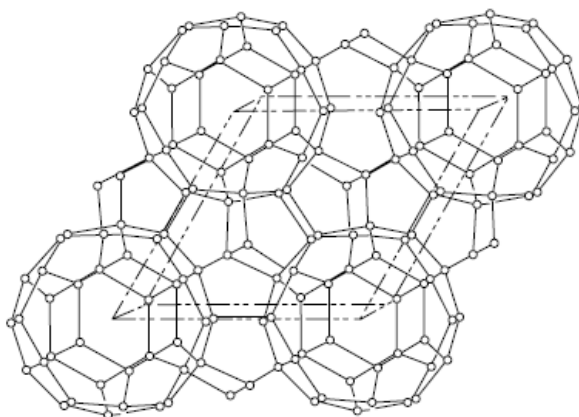


Рисунок 3. Кристаллическая структура газового гидрата ГС-III [51]

Образование кристаллических структур газовых гидратов является экзотермическим процессом. Диссоциация кристаллических структур газовых гидратов является эндотермическим процессом.

Теплота образования газового гидрата вдоль кривой жидкость-пар-гидрат больше, чем вдоль кривой лед-пар-гидрат в связи с тем, что для фазового перехода жидкость-гидрат изменение энтропии больше, чем для фазового перехода лед-гидрат. Теплоемкость льда равна 1700 Дж/(кг·К), КС-I равна 2080 Дж/(кг·К), КС-II равна 2130 Дж/(кг·К) [13].

В водном растворе при гидратообразовании существует эффект «памяти». В работе [52] установлено, что эффект «памяти» воды в большей степени связан с сохранением высокой концентрации газа, растворенного в воде и замедленной диффузией газа в растворе, чем с сохранением метастабильного состояния предшественников газового гидрата.

Явление растворимости газов в водном растворе состоит в том, что молекулы воды образуют связи с короткоживущими, частично связанными кластерами водорода вокруг растворенных молекул [13]. Если с водой соприкасается смесь газов, то каждый компонент смеси растворяется в количестве, пропорциональном коэффициенту его растворимости и парциальному давлению [53]. Общеизвестно, что растворимость газов в воде с повышением температуры понижается, однако при высоких температурах, приближающихся к критической температуре растворителя, растворимость газа обычно возрастает с температурой [54]. Полярные молекулы легко растворяются в воде, т.к. они способны вытеснить воду из связи вода-вода с образованием энергетически более выгодной связи вода-растворенное вещество. Неполярные молекулы хуже полярных молекул растворяются в воде, которая является полярной молекулой.

1.3.2. Промоторы процесса гидратообразования

1.3.2.1. Термодинамические промоторы процесса гидратообразования

1.3.2.1.1. Циклические эфиры

Тетрагидрофуран

Тетрагидрофуран (ТГФ) – циклический простой эфир, летучий промотор гидратообразования [55], неионогенная молекула, полностью смешивается с водой, стабилен при атмосферном давлении и образует однородный газовый гидрат со всеми большими полостями, заполненными ТГФ. В работе [56] установлено, что оптимальная концентрация ТГФ составляет 3.80 мас. %.

Газовые гидраты ТГФ могут образовываться в отсутствие газа-гостя, при атмосферном давлении и соответствующей температуре [57]. ТГФ способствует образованию газового гидрата C_2H_4 при более высокой температуре и более низком давлении, т.е. при подходящих условиях для хранения и транспортировки природного газа, газоразделения и улавливания CO_2 [58].

В работе [59] при рассмотрении четырех циклических эфиров (ТГФ, окись пропилен, 1,4-диоксан, ацетон (мольная доля рассматриваемых компонентов равна 0.03)) эффект стабилизации смешанного газового гидрата CO_2 оказался наибольшим для ТГФ (Рисунок 4).

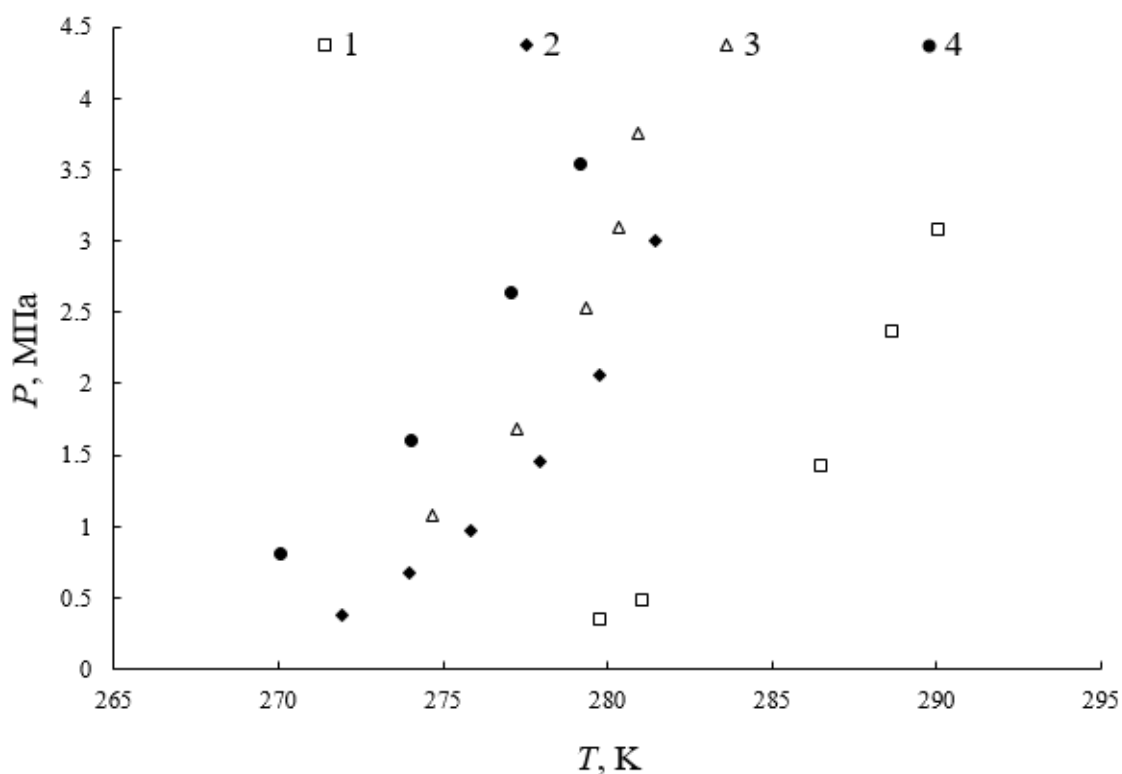


Рисунок 4. Экспериментальные давления диссоциации газовых гидратов:
 1 – CO_2 в водном растворе ТГФ (0.03 мол.); 2 – CO_2 в водном растворе окиси пропилена (0.03 мол.); 3 – CO_2 в водном растворе 1,4-диоксана (0.03 мол.); 4 – CO_2 в водном растворе ацетона (0.03 мол.)

Несмотря на то, что ТГФ является отличным промотором, его следует избегать в промышленных масштабах из-за его высокой летучести, токсичности и высоко агрессивного действия на некоторые пластмассы, каучуки и покрытия, присутствующие в технологическом оборудовании [60]. В связи с этим, ТГФ необходимо использовать только на первой стадии технологии гидратообразования.

1,4-диоксан

1,4-диоксан – циклический простой эфир, обладает стабилизирующим эффектом, приводящим к повышению температуры или понижению давления при соответствующих равновесных условиях [59]. В работе [61] измерили равновесие гидратообразования $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O} - 1,4\text{-диоксан}$ и подтвердили, что добавление 1,4-диоксана до 5 мол.% значительно снижает равновесное давление гидратообразования при заданной температуре. Смешанные газовые гидраты $\text{CH}_4 - 1,4\text{-диоксан}$ более стабильны, чем газовые гидраты CH_4 КС-I. Исходя из размера молекулы 1,4-диоксана, газовый гидрат $\text{CH}_4 - 1,4\text{-диоксан}$ образует КС-II, причем 1,4-диоксан может находиться только в больших полостях КС-II [61].

1,3-диоксолан

1,3-диоксолан – органическое соединение класса пятичленных гетероциклов, легко воспламеняющаяся жидкость, полностью смешивается с водой, менее летуч по сравнению с ТГФ, образует КС-II. ТГФ превосходит 1,3-диоксолан в качестве промотора гидратообразования как с термодинамической, так и с кинетической (в присутствии водного раствора Na-ЛС) стороны. Однако 1,3-диоксолан остается интересным практическим решением из-за его преимуществ: 1,3-диоксолан менее токсичный и агрессивный по сравнению с ТГФ [62]. В работе [63] при сравнении равновесной температуры газовых гидратов КС-II при 0.06 мол. дол. растворов ацетона, 1,4-диоксана, 1,3-диоксолана значение равновесного давления гидратообразования для раствора 1,3-диоксолана является самым высоким, что указывает на то, что 1,3-диоксолан является наиболее эффективным промотором гидратообразования. Также, в работе [64] было доказано, что промотирующий эффект 1,3-диоксолана сильнее, чем 1,4-диоксана.

Окись пропилена

Окись пропилена – циклический эфир, усиливает стабилизацию газового гидрата лучше, чем 1,4-диоксан, но хуже, чем ТГФ [65]. Окись пропилена образует КС-II [66]. Для окиси пропилена слабый стабилизирующий эффект наблюдается при 0.03 мол. дол., но увеличивается при увеличении мольной доли до 0.05 и в конечном итоге прекращается при 0.10 мол. дол. [59].

1.3.2.1.2. Циклические сульфоны

Тетраметиленсульфон

Тетраметиленсульфон – циклический сульфон, газовый растворитель, с высокими значениями точки кипения и диэлектрической проницаемости, может значительно растворять слабополярный кислый газ CO_2 или H_2S [67]. В исследовании [68] предполагается, что тетраметиленсульфон может растворяться и свободно диффундировать в водном растворе, но не вступает в химическую реакцию с другими компонентами, такими как CO_2 или H_2S и ТБАБ, а просто растворяет и диффундирует кислый газ CO_2 или H_2S в качестве носителя. В этом случае тетраметиленсульфон может не только способствовать растворимости и диффузии CO_2 или H_2S в растворе, и, как следствие, увеличивать скорость гидратообразования, но также переносить молекулы CO_2 или H_2S в расположение, отдаленное от границы раздела пар-жидкость для полного контакта с молекулами воды, и, как следствие, увеличивать интенсивность процесса

гидратообразования. Тетраметиленсульфон может повысить емкость, скорость и селективность процесса растворения и диффузии CO_2 [69].

1.3.2.1.3. Кетоны

Ацетон

Ацетон – кетон, водорастворимый промотор гидратообразования, полярное соединение, жидкое при комнатной температуре. Ацетон, который не является циклическим соединением, показал самый низкий стабилизирующий эффект [65]. Ацетон может образовывать КС-II с присутствием или без газа, например, CH_4 [70]. Присутствие ацетона в системе превращает структуру КС-I CH_4 и CO_2 в КС-II, где молекулы ацетона занимают большие полости КС-II [71]. При низких концентрациях (ниже 5 мол.%) ацетон является промотором, при высоких концентрациях (выше 5 мол.%) ацетон является ингибитором [72].

1.3.2.1.4. Соли

Тетрабутиламмония бромид

Тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) – четвертичная аммониевая соль, позволяет значительно снизить давление диссоциации газового гидрата [73]. Кроме того, ТБАБ обладает хорошей текучестью и высокой плотностью переноса тепловой энергии [74]. В статье [75] установлено, что 0.29 мол.% ТБАБ является оптимальной концентрацией для высокой емкости газа в газогидратной фазе.

В работе [76] рассмотрены условия фазового равновесия смеси Хе - ТБАБ - H_2O в изохорных условиях в диапазоне давлений от 0.05 до 0.30 МПа с использованием растворов ТБАБ с мольной долей от 0.0029 до 0.0137. Условия фазового равновесия давление - температура в данной системе возникали при более низком давлении и более высокой температуре, чем в чистом газовом гидрате Хе. Кроме того, при атмосферном давлении температура диссоциации в системе Хе - ТБАБ - H_2O сместилась в более высокую область, чем в чистом газовом гидрате ТБАБ. В экспериментальном диапазоне концентраций ТБАБ порошковые рентгенограммы системы Хе - ТБАБ - H_2O показали, что газовый гидрат ТБАБ имеет формулу $\text{TBAAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$.

Тетрабутиламмония фторид

Тетрабутиламмония фторид (ТБАФ) – четвертичная аммониевая соль. В полуклатратных гидратах ТБАх ($x=F, Cl, Br$), катионы тетрабутиламмония (TBA^+) в качестве гостевой молекулы расположены в центре тетрагональных клеток, в то время как анионы галогенидов (Br^-, Cl^-, F^-) образуют селективный каркас с молекулами воды за счет водородной связи. Среди ТБАх лучшим промотирующим эффектом обладает ТБАФ ($TBAФ > TBAХ > TBAБ$) [77]. ТБАФ имеет самую высокую температуру плавления среди других ТБАх. Таким образом, ТБАФ может показать сильный стабилизирующий эффект. В работе [78] показано, что ТБАФ сильно увеличивает стабильность газовых гидратов CH_4 за счет повышения равновесной температуры при заданном давлении. Согласно рамановским спектрам, малые газогидратные полости ТБАФ могут улавливать молекулы CH_4 . В частности, большие полости, в которые уже включен ТБАФ, также имеют возможность вмещать молекулы CH_4 при низких концентрациях ТБАФ (< 0.12 мас. дол.).

Тетрабутиламмония хлорид

Тетрабутиламмония хлорид (ТБАХ) – четвертичная аммониевая соль, структура решетки принадлежит к тетрагональной структуре-I [79]. В работе [80] показано наличие трех фаз ионных клатратных гидратов ТБАХ. Обнаружены новые способы гидрофильного включения аниона и гидрофобного включения катиона: хлорид-анион включается в решетку воды с вытеснением двух молекул воды, а катион тетрабутиламмония способен встраиваться в объединенные пустоты, состоящие из больших и малых полостей.

ТБАХ показал более высокую термическую стабильность по сравнению с ТБАБ, когда были образованы чистые полуклатратные гидраты с водой или двойные полуклатратные гидраты с гостевыми газами [79].

Тетра-н-бутиламмония нитрат

Тетра-н-бутиламмония нитрат ($TBANO_3$) – четвертичная соль, которая может образовывать полуклатратный гидрат с молекулами воды [81]. $TBANO_3$ имеет двойные характеристики как четвертичной соли, так и ионной жидкости [81]. Было доказано, что NO_3^- может значительно повысить растворимость CO_2 в качестве подходящего аниона ионной жидкости [82].

1.3.2.1.5. Углеводороды

Неогексан

Неогексан (2,2-диметилбутан) – насыщенный углеводород разветвленного строения, является крупной гостевой молекулой, вмещается в 20-гранную полость ГС-III. Неогексан обычно образует ГС-III с такими вспомогательными газами, как CH_4 и Xe [83]. В исследовании [84] неогексан используется в качестве жидкого углеводородного гостя в газовых гидратах ГС-III с целью увеличения извлечения CH_4 , вызванного структурным переходом и закачкой CO_2 . Примерно 88% CH_4 может быть извлечено из газовых гидратов ГС-III (CH_4 - неогексан) при закачке CO_2 . Равновесное давление ГС-III ниже по сравнению с КС-I и КС-II и это привлекло внимание многих исследователей, использующих газовый гидрат в качестве среды для транспортировки и хранения природного газа [85].

Пропан

Пропан – углеводородный газ при стандартном давлении и температуре, занимает только большие полости КС-II [86]. При добавлении пропана к метану структура газового гидрата изменяется с КС-I на КС-II [13]. Считается, что, в природном газе содержания пропана менее 0.5 мол.% достаточно для изменения структуры с КС-I на КС-II [87]. Кроме снижения давления, пропан значительно улучшает кинетику гидратообразования [88].

Циклопентан

Циклопентан (ЦП) – пятисторонний циклоалкан, образует газовые гидраты КС-II, в которых ЦП занимает только большие газогидратные полости [89]. ЦП образует КС-II с температурой плавления выше, чем у газовых гидратов ТГФ при атмосферном давлении [90]. Одновременное присутствие ТГФ и ЦП в газовом гидрате CO_2 приводит к термодинамическому промотированию гидратообразования. Сообщалось о синергетическом эффекте, при котором комбинация двух термодинамических промоторов гидратообразования обеспечивала более низкие давления диссоциации газовых гидратов, чем любой из этих двух отдельных промоторов [91]. Ранее ЦП считался эталоном среди промоторов газовых гидратов из-за его эффекта значительного снижения давления в гидратообразующих системах, таких как системы, связанные с улавливанием CO_2 [91]. Промотирующий эффект при использовании CO_2 в качестве вспомогательного газа выглядит следующим образом: циклопентан > циклогексан > метилциклогексан \approx метилциклопентан [92]. ЦП практически нерастворим в воде и показывает чрезвычайно низкую взаимную растворимость [93]. Несмешиваемость ЦП с водой является основным недостатком его использования в качестве промотора, т.к. образующий газовый гидрат газ должен диффундировать через слой ЦП и достигать границы раздела с водой с образованием газовых гидратов [57].

Циклогексан

Циклогексан (ЦГ) – органическое соединение из класса циклоалканов, образует КС-II со вспомогательным газом в малых газогидратных полостях. Без наличия вспомогательного газа ЦГ газы гидраты не образует [13]. ЦГ способствует снижению давления при гидратообразовании CO_2 [94]. Наличие 0.07 мас. дол. циклогексана в водных растворах значительно снизило равновесное давление при данной температуре. Таким образом, циклогексан можно использовать в качестве эффективного термодинамического промотора для отделения CH_4 от газовой смеси [95].

Метилциклогексан

Метилциклогексан – органическое соединение из класса циклоалканов, образует ГС-III со вспомогательным газом [96]. В статье [94] при использовании метилциклогексана получено незначительное снижение равновесного давления газового гидрата CO_2 , что указывает на то, что CO_2 не действует как вспомогательный газ при образовании ГС-III. В случае газового гидрата C_2H_6 , промотирующий эффект метилциклогексана не заметен [97].

1.3.2.1.6. Спирты

3-метил-1-бутанол

3-метил-1-бутанол – изомер амилового спирта, гостевая молекула в больших полостях КС-II [98]. В работе [99] показан небольшой промотирующий эффект 3-метил-1-бутанола на гидратообразование CH_4 . Взаимная растворимость 3-метил-1-бутанола и воды достаточно низкая [100].

1.3.2.1.7. Сераорганические соединения

Диметилсульфоксид

Диметилсульфоксид (ДМСО) – биполярный апротонный растворитель, абсорбент CO_2 в водном растворе [101]. В работе [102] получено, что термодинамический эффект ДМСО - ТБАБ был лучше, чем ДМСО - ТГФ. Смешанные промоторы ДМСО - ТБАБ или ДМСО - ТГФ могут вмещать больше CO_2 в газогидратной фазе, чем один промотор ТБАБ или ТГФ. Кроме того, смешанные промоторы могут не только значительно снизить равновесное давление

гидратообразования, но также увеличить скорость гидратообразования и повысить селективность по CO_2 . Предполагается, что ДМСО действует как растворитель кислого газа во время растворения и диффузии газа [103].

1.3.2.1.8. Фосфорорганические соединения

Трибутилфосфиноксид

Трибутилфосфиноксид – фосфорорганическое полуклатратное соединение. Результаты работы [104] показали снижение давления газа при гидратообразовании при наличии трибутилфосфиноксида по сравнению с бинарными системами (жидкость-пар). Также получено, что полуклатратное соединение трибутилфосфиноксид-газ более стабильно по сравнению с соответствующим газовым гидратом чистого газа.

1.3.2.2. Кинетические промоторы процесса гидратообразования

1.3.2.2.1. Анионные

Лаурилсульфат натрия

Лаурилсульфат натрия (Na-ЛС) – водорастворимый анионный полиэлектролитный полимер, образующий коллоидные растворы или дисперсии с водной фазой. В водных растворах гидрофобные части молекул связываются с дисперсной частицей, в то время как гидрофильные части соединяются с водой, таким образом частица остается в растворе [105]. Молекулам Na-ЛС энергетически выгодно собираться на межфазной границе, они служат дополнительным гетерогенным зародышем для роста газовых гидратов, а также уменьшают поверхностное натяжение среды.

Использование Na-ЛС эффективно для ускорения нуклеации и процесса роста газовых гидратов, особенно когда газовая смесь богата CH_4 [60]. Также добавление Na-ЛС увеличивает скорость диссоциации газовых гидратов [106], что является энергетически выгодным. В статье [56] установлено, что оптимальная концентрация Na-ЛС составляет 0.30 мас. %.

В работе [107] на основании дзета-потенциала предположили, что диссоциированные анионы Na-ЛС адсорбируются на газовом гидрате ТГФ и таким образом газовый гидрат

удерживается в дисперсионной форме из-за электростатического отталкивания между частицами газового гидрата.

Преимуществом Na-ЛС является увеличение скорости процесса гидратообразования. Недостатком Na-ЛС является пенообразование.

Na-ЛС обладает лучшим промотирующим эффектом при гидратообразовании природного газа [108].

Додецилбензосульфат натрия

Додецилбензосульфат натрия – анионное поверхностно-активное вещество [109], промотор гидратообразования, который значительно увеличивает скорость гидратообразования и уменьшает время зародышеобразования. При добавлении додецилбензосульфата натрия межфазное натяжение значительно снижается, и на границе раздела происходит эмульгирование [110].

Тетрадецилсульфат натрия

Тетрадецилсульфат натрия – анионное поверхностно-активное вещество. По сравнению с Na-ЛС, тетрадецилсульфат натрия оказывает сравнимое влияние как на скорость гидратообразования, так и на конечную степень превращения воды в газовый гидрат при концентрациях ниже на порядок [111].

Гексадецилсульфат натрия

Гексадецилсульфат натрия – анионное поверхностно-активное вещество, имеющее самую длинную цепь и низкую растворимость. Гексадецилсульфат натрия мало эффективен при увеличении скорости гидратообразования [112].

1.3.2.2.2. Катионные

Цетилтриметиламмоний бромид

Цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) – катионное поверхностно-активное вещество. ЦТАБ увеличивает скорость образования газовых гидратов из-за снижения межфазного поверхностного натяжения между газом и водой [113]. Одна молекула ЦТАБ может сформировать только одну водородную связь с поверхностью газового гидрата, в то время как одна молекула Na-ЛС может образовывать три водородные связи [108]. Кроме того, сравнение

водных растворов Na-ЛС ($4.00 \cdot 10^{-2}$ мол.%) и ЦТАБ ($4.00 \cdot 10^{-2}$ мол.%) показывает, что потребление CO_2 в растворе Na-ЛС на 26.60% выше, чем в растворе ЦТАБ [114].

Додецилтриметиламмоний хлорид

Додецилтриметиламмоний хлорид – катионное поверхностно-активное вещество, совместим с катионными или неионогенными поверхностно-активными веществами и широко используется в качестве экологически чистого поверхностно-активного вещества [115]. В статье [116] установлено, что добавление додецилтриметиламмония хлорида приводит к значительному сокращению времени индукции. Время индукции уменьшается при увеличении концентрации додецилтриметиламмония хлорида при фиксированном начальном давлении. Додецилтриметиламмоний хлорид как поверхностно-активное вещество может изменять поверхностную активность раствора – снижать его поверхностное натяжение. Исследование [117] показало, что додецилтриметиламмоний хлорид не влияет на гидратообразование CH_4 , что было также показано в работе [118].

1.3.2.2.3. Неионогенные

Полисорбат-40

Полиоксиэтилен (20) сорбитан (полисорбат-40) – неионогенное поверхностно-активное вещество, ускоряющее зародышеобразование газовых гидратов и значительно сокращающее время индукции [119]. Однако полисорбат-40 не может снизить межфазное натяжение гидрат-жидкость так же эффективно, как Na-ЛС [120].

Полисорбат-80

Полиоксиэтилен сорбитан моноолеат (полисорбат-80) – неионогенное поверхностно-активное вещество. Na-ЛС и полисорбат-80 оказали небольшое влияние на общее количество газовых гидратов по сравнению с системой без поверхностно-активного вещества [121]. В исследовании [122] показано, что полисорбат-80 с концентрацией $5.00 \cdot 10^{-2}$ мол.% уменьшает поверхностное натяжение молекул воды, усиливает кинетику гидратообразования CO_2 и увеличивает количество поглощаемого газа. Вязкость полисорбата-80 примерно в 375 раз больше, чем чистой воды, и при увеличении мольного отношения полисорбат-80 в воде / полисорбат-80 в растворе вязкость раствора значительно увеличивается по сравнению с чистой водой. В результате присутствия полисорбата-80 с концентрациями выше критической концентрации мицелл, полисорбат-80 играет двойную роль в процессе образования гидратов.

Высокие концентрации полисорбата-80 за счет уменьшения поверхностного натяжения молекул воды улучшают кинетику образования газовых гидратов и, увеличивая вязкость раствора, увеличивают сопротивление молекул воды диффузии газовых молекул, и, следовательно, ингибируют кинетику гидратообразования CO_2 . Таким образом, добавление 0.15 мол.% полисорбата-80 за счет увеличения вязкости раствора оказало отрицательное влияние на начальную скорость роста газового гидрата.

1.3.2.2.4. Аминокислоты

Лейцин

Лейцин – экологически безопасная алифатическая аминокислота. Эффект промотирования за счет поверхностной активности и адсорбции за счет капиллярного эффекта. Получено, что оптимальная концентрация лейцина составляет 0.30 мас.%, при данной концентрации наблюдается высокое поглощение газа и газогидратное извлечение около 80%. Преимуществом лейцина является отсутствие пенообразования. Добавление лейцина значительно сокращает время индукции и улучшает массоперенос. Присутствие лейцина в воде не влияет на температуру диссоциации газового гидрата, присутствует только кинетический эффект, не влияя на термодинамику и трехфазное равновесие [123]. Лейцин может использоваться для ускорения кинетики как КС-I, так и КС-II [124].

1.3.2.2.5. Наночастицы

Суспензия наносеребра

Исследование [125] показало, что Na-ЛС и наночастицы серебра не оказывают значительного влияния на уменьшение времени индукции и увеличение емкости газовых гидратов CO_2 . Однако смесь Na-ЛС и наночастиц серебра значительно увеличивают конечную емкость газовых гидратов CO_2 по сравнению с чистой водой. Наночастицы серебра с высокой проводимостью приводят к увеличению теплопередачи раствора. Присутствие наночастиц приводит к многочисленным центрам зародышеобразования и значительно увеличивает эффективную площадь поверхности, и, следовательно, увеличивается массоперенос раствора.

Наночастицы графита

Наночастицы графита стойки к кислотам и обладают высоким коэффициентом теплопроводности [126]. Результаты работы [126] показали положительный эффект наночастиц графита на гидратообразование. По сравнению с чистой водой, время индукции газового гидрата CO_2 , образующегося в присутствии наночастиц графита уменьшилось на 80.80%, а максимальное потребление CO_2 увеличилось на 12.80%. Также наночастицы графита увеличивают неоднородность гидратообразования, тем самым обеспечивая среду гетерогенного зародышеобразования. Исследование [127] показало, что при 0.50% наночастиц графита, потребление газа было выше, чем при 0.10 и 3.00%. Таким образом, промотирующий эффект при 0.50% наночастиц графита является лучшим, что также согласуется со скоростью роста газовых гидратов.

Лигнин

Лигнин – трехмерная сложная структура, которая образована неупорядоченной полимеризацией фенилпропанового мономера, замещающего гидроксил или метокси, в основном используется в качестве адгезива или поверхностно-активного вещества. В работе [128] сульфированный лигнин использовался для извлечения CO_2 из газовой смеси $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$. Результаты показали, что зародышеобразование газового гидрата продлевается в присутствии лигнина, но эта стадия ускоряется при добавлении 1 мол.% ТГФ в раствор лигнина. При сравнении растворов ТГФ, лигнин, Na-ЛС извлечение CO_2 , полученное в растворах лигнина, увеличилось до $63.5 \pm 2.9\%$, а коэффициент распределения составил 4.0 ± 0.8 . Расход газа, полученный в растворах лигнина, был выше, чем в других системах, таких как вода, раствор Na-ЛС и раствор тетра-н-бутилфосфония бромиды. Следовательно, сульфированный лигнин может быть использован в качестве многообещающего поверхностно-активного вещества для улучшения кинетики гидратообразования, а также эффективности гидратообразования CO_2 из газовой смеси $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$. Лигнин может образовывать водородные связи с водой для повышения растворимости газа в воде из-за большого количества содержащихся в нем гидроксильных групп.

1.3.2.3. Механические промоторы процесса гидратообразования

1.3.2.3.1. Перемешивание

Перемешивание является одним из наиболее распространенных методов, используемых для увеличения массо- и теплопередачи в процессе образования газовых гидратов CH_4 : время индукции снижается, скорость гидратообразования и емкость газовых гидратов увеличивается. При сравнении газогидратных кристаллизаторов с перемешиванием и с неподвижным слоем, в работе [129] время индукции было меньше в реакторах с перемешиванием, однако поглощение газа было выше в случае кристаллизатора с неподвижным слоем. Непрерывное перемешивание в изохорной ячейке может привести к подавлению сопротивления массо- и теплопередаче, что приводит к более однородной системе, которая требуется для зарождения и образования газовых гидратов. Реакторы с перемешиванием широко используются в лабораторных условиях для проведения фундаментальных исследований образования и диссоциации газовых гидратов. Однако существует множество проблем с перемешиванием в промышленном масштабе. Затраты энергии на перемешивание увеличиваются по мере загустения суспензии [57].

1.3.2.3.2. Пористые среды

Силикагель

Силикагель – пористый материал, обладающий большой площадью внутренней поверхности на единицу объема [130]. Образование газовых гидратов в порах силикагеля происходит в высокой степени и с высокой скоростью [131]. По сравнению с объемной водной фазой, слой частиц силикагеля, насыщенный водой, может легко проникать молекулами газа, а диспергированная вода представляет собой огромную поверхность для контакта между молекулами воды и газа и образования газовых гидратов в порах силикагеля [132].

Исследователи работы [133] утверждали, что слишком маленькие поры приводят к ингибированию их влияния на образование газовых гидратов из-за снижения активности воды в порах. Данная проблема решается увеличением размера пор.

Диоксид кремния

Диоксид кремния – пористая среда, с использованием которой наблюдалась большая граница раздела между газовым гидратом CH_4 и CO_2 из-за распределения газовых гидратов, а также была увеличена диффузия CO_2 [134]. Газовые гидраты наблюдаются в осадочных породах, следовательно, диоксид кремния является естественным выбором для имитации гидратообразования в пористой среде. Пористая среда диоксида кремния, используемого в неподвижном слое, может значительно улучшить площадь контакта между водой и газом, позволяя охватить большее количество газа за короткое время, таким образом, увеличивая общее поглощение газа и время индукции [57].

Несмотря на высокую теплопроводность диоксида кремния, теплопередача между песчинками была относительно неэффективной, поскольку небольшие шероховатые зоны межкристаллитного контакта и изолирующий эффект CH_4 с низкой проводимостью затрудняли межкристаллитный перенос [135].

Вкрапленная вода в порах диоксида кремния мгновенно вступает в реакцию с газовыми смесями, что, в свою очередь, не учитывает потребность в энергоемком механическом перемешивании и избытке воды. Это является экономически выгодным [130].

Сухая вода

Сухая вода – сыпучий порошок, полученный путем смешивания воды, гидрофобных частиц кремнезема и воздуха на высоких скоростях [136]. Сухая вода образует пену с обратной связью вода-вода, состоящую из капель воды, окруженных сеткой гидрофобного коллоидного кремнезема, который предотвращает слипание капель [137].

Влияние сухой воды на разделение газов и кинетику извлечения CH_4 было исследовано с использованием данных хроматографии [138]. Наблюдалось, что при различных условиях перемешивания при увеличении количества сухой воды и водного раствора ТГФ - Na-ЛС возможно улучшение разделения по сравнению с чистой водной фазой. Был сделан вывод, что содержание CH_4 после очистки с использованием сухой воды было больше по сравнению со средним содержанием после очистки в двух других системах с перемешиванием и в присутствии водного раствора ТГФ - Na-ЛС. Кроме того, методика приготовления намного проще и масштабируема по сравнению с измельчением и избирательным просеиванием частиц льда по размеру.

Сухая вода обладает высокой способностью удерживать жидкость и текучесть. Т.к. части сухой воды имеют большее отношение поверхности к объему по сравнению с объемной водой, мельчайшие диспергированные капли воды приводят к значительному увеличению скорости клатрации в паровой фазе, что, в свою очередь, приводит к увеличению кинетики образования газовых гидратов CH_4 по сравнению с объемной водной фазой [6].

Таким образом, сухую воду можно использовать в качестве носителя для разделения газа вместо жидкой фазы, для улучшения теплопередачи и термической стабильности в процессе разделения [6].

1.3.2.3.3. Распыление воды

Реактор с распылением – альтернативный тип реактора для систем жидкость-пар. Такие устройства распыления воды позволяют контролировать размер капель воды и расход воды [139]. Происходит распыление воды или раствора в заполненный газом реакционный сосуд через сопло, что приводит к значительному увеличению межфазной поверхности жидкость-пар, следовательно, увеличивается скорость образования газовых гидратов [6].

1.3.2.3.4. Пузырьковый метод

В случае пузырькового метода газ впрыскивается в водную фазу под высоким давлением через распределитель в нижней части реактора, приводит к перемещению пузырьков газа в водной фазе за счет выталкивающих сил, увеличивая возмущение фаз жидкость-пар и кинетику гидратообразования на периферии пузырька [6]. Необходимое время контакта газа с водой прямо пропорционально диаметру пузырька газа [7].

В отличие от перемешивания и кристаллизатора с неподвижным слоем, для пузырькового метода требуется большая барботажная колонна, которую трудно построить и запустить в экспериментальном масштабе [57]. Однако технология микропузырьков вызывает большой интерес в промышленности из-за высокой способности растворять газ. Было показано, что система микропузырьков является многообещающим методом образования газовых гидратов по двум причинам: 1 – хорошая способность растворять газ, 2 – более мягкие условия зародышеобразования газовых гидратов из-за свойства микропузырьков увеличивать внутреннее давление газа при уменьшении размера микропузырьков под водой [140].

1.3.2.3.5. Ультразвук

Исследователи работы [141] обнаружили, что газогидратная кристаллизация также может быть резко вызвана из переохлажденного раствора с помощью 5-секундного ультразвукового импульса энергией 100 Вт. Было исследовано влияние ультразвука на газовый гидрат природного газа и установлено, что зародышеобразование газового гидрата происходит практически сразу при использовании ультразвука и меньше зависит от переохлаждения. Время индукции уменьшилось при увеличении мощности ультразвука или давления реакции [142].

Результаты экспериментов [143] показывают, что в ультразвуковой системе максимальное время индукции составляет 2.5 дня, самое короткое – 0.14 дня. В то время как в статичной системе максимальное время индукции составляет 8.5 дней, самое короткое – 4.9 дня.

1.3.2.3.6. Магнитное поле

Применение магнитных полей к жидкой фазе, из которой образуются газовые гидраты, уменьшает время индукции [57]. Было обнаружено, что подходящее вращающееся магнитное поле может значительно улучшить процесс гидратообразования при низком давлении, особенно при увеличении температуры. Подходящее статическое магнитное поле может сделать кристалл газового гидрата более организованным, что будет способствовать теплопередаче [144].

2. Термодинамическое моделирование процесса образования газовых гидратов

Первое приближение для моделирования фазового равновесия газового гидрата было разработано Кацем в 1945 г. [145]. Температура и давление гидратообразования для нескольких газов коррелировалась с удельным весом газовой смеси. Поскольку несколько типов газогидратных структур еще не были определены при разработке данного метода, то отсутствовала зависимость от типа газогидратной структуры. Этот метод позволил определить только температуру и давление гидратообразования, но не состав газового гидрата.

Второе и более подробное приближение при моделировании фазовых равновесий газовых гидратов было разработано Вилкоксом в лаборатории Каца [146]. Они обнаружили, что, т.к. газовые гидраты являются твердыми растворами, то коэффициенты распределения (K_j) могут быть использованы для представления безводной мольной доли газов в паровой и газогидратной фазах. С этими значениями K_j , которые были только функцией температуры и давления, образование газовых гидратов можно было определить с помощью следующего уравнения мольного баланса (аналогично точке росы):

$$1 - \sum_{j=1}^C \frac{y_j}{K_j} = 0, \quad (1)$$

где y_j – безводная мольная доля j -го газа в паровой фазе. Температура и давление, при которых данное уравнение верно – это точка образования газовых гидратов. Этот метод также был разработан независимо от структуры газового гидрата. Однако корреляции достаточно хорошо представляли точки образования газового гидрата природного газа и могли дать приблизительное представление о составе газового гидрата.

В начале 1950-х фон Штакельберг с сотрудниками с помощью дифракции рентгеновских лучей определили, что существует два типа структур газовых гидратов: КС-I и КС-II [147].

Первое исследование по определению свойств газовых гидратов с использованием статистического термодинамического подхода было выполнено Баррером и Стюартом в 1957 г. [148]. Образование твердой газогидратной фазы становится термодинамически возможным в случае, когда $P_w^0 \leq P_w^{H_2O}$, где P_w^0 – равновесное давление паров воды над пустой газогидратной решеткой, Па; $P_w^{H_2O}$ – равновесное давление паров воды над поверхностью воды, Па. Баррер и Стюарт представили критическое условие для образования газогидратной фазы в следующем виде:

$$\ln\left(\frac{P_w^0}{P_w^{H_2O}}\right) = \frac{h}{(1+h)m} \ln(1 + \sum_i C_1 P_j) + \frac{1}{(1+h)m} \ln(1 + \sum_i C_2 P_j), \quad (2)$$

где h – соотношение больших / малых газогидратных полостей в единичной газогидратной ячейке; m – количество молекул воды на одну газогидратную полость; C_1, C_2 – константа

Ленгмюра для малых и больших газогидратных полостей, соответственно, $1/\text{Па}$; P_j – парциальное давление j -го газа, Па.

Зная кристаллическую структуру газовых гидратов и используя аналогичный подход Баррера и Стюарта, Ван-дер-Ваальс и Платтеу в 1959 г. разработали статистическую термодинамическую модель фазовых равновесий газовых гидратов [149]. Данная модель использует предположение, что, если энергия газового гидрата в идеальном состоянии известна при T и P , единственное заметное изменение энергии связано с заполнением газогидратных полостей. Это предположение требует, чтобы энергия газового гидрата в идеальном состоянии была хорошо определена. Статистическая термодинамическая модель задается в виде:

$$\frac{\Delta\mu_w^H}{RT} = \frac{\mu_w^H}{RT} - \frac{g_w^\beta}{RT} = \sum_i n_i \ln(1 - \sum_j Q_{ji}), \quad (3)$$

где μ_w^H – химический потенциал воды в газогидратной фазе; g_w^β – химический потенциал воды в идеальной пустой газогидратной решетке при заданном объеме; n_i – количество i -го типа газогидратных полостей в кристаллической структуре; Q_{ji} – доля заполненных j -ым газом i -го типа полостей. Суммирующий член в уравнении (3) представляет собой результирующее изменение энергии из-за внедрения газовых молекул в пустую решетку газового гидрата.

В работе Ван-дер-Ваальса и Платтеу выражение химического потенциала воды в любой структуре газового гидрата было разработано с использованием подхода, аналогичного ленгмюровской адсорбции [150]. Согласно Ленгмюру, поверхность твердого тела можно рассматривать состоящей из N центров, с которыми могут сталкиваться молекулы из менее плотной гомогенной фазы и на которых они могут адсорбироваться. По теории межмолекулярных сил эти места отвечают минимуму энергии и расположены через определенные интервалы по всей поверхности, отражая внутреннее строение самого твердого вещества. При достижении равновесия между молекулами, адсорбированными на поверхности и находящимися в объеме, только некоторая доля центров адсорбции занята адсорбированными молекулами [151]. Предположения модели адсорбции Ленгмюра:

1. Газовые молекулы адсорбируются на поверхности.
2. Энергия адсорбции не зависит от присутствия других адсорбированных молекул.
3. Максимальное количество адсорбированного газа соответствует одной молекуле на полость.

Согласно методу Ван-дер-Ваальса и Платтеу с использованием теории ячеек Леннарда-Джонса – Девоншира для расчета констант Ленгмюра, уравнение, связывающее константы Ленгмюра (C_{ji}) со сферически сглаженной ячеечной потенциальной функцией $w_{qji}(r)$ на радиальном расстоянии (r) от центра газогидратной полости до газовой молекулы и с учетом отклонения газовой молекулы от сферической выглядит следующим образом:

$$C_{ji} = \left[\frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_{qi}} \exp \left(-\frac{w_{qji}(r)}{kT} \right) r^2 dr \right] \left[\exp \left(-A_i \left(U_j \left(\frac{\sigma_j}{R_{qi} - a_j} \right) \frac{\varepsilon_j}{kT} \right)^{l_i} \right) \right], \quad (4)$$

где j – тип газовой молекулы; i – тип газогидратной полости; q – количество слоев молекул воды; R_{qi} – радиус газогидратной полости q -го слоя, Å; $k=1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – константа Больцмана; T – температура процесса гидратообразования, К; A_i , l_i – эмпирические параметры, зависящие от типа газогидратной полости [152]; σ_j – расстояние между молекулярными ядрами, при котором потенциал бинарного взаимодействия равен 0, Å; a_j – радиус ядра взаимодействующих молекул, Å; ε_j – глубина межмолекулярной потенциальной ямы, Дж; U_j – эмпирический параметр, учитывающий форму газовой молекулы [152].

Сферический радиус жесткого ядра (a_j) представляет газовую молекулу в виде сферической твердой сферы. Его значение рассчитывается по результатам измерения вязкости, но альтернативно может быть получено из значений второго вириального коэффициента. Глубина межмолекулярной потенциальной ямы (ε_j) и расстояние между молекулярными ядрами, при котором потенциал бинарного взаимодействия равен 0 (σ_j) являются установочными параметрами по данным равновесных давлений и температур.

Константы Ленгмюра описывают потенциальное взаимодействие между газовой молекулой в полостях и молекулами воды, окружающими ее. Модель ячеечного потенциала вычисляет каждое взаимодействие вода-гость как суммированное сферическое поле вокруг анклатированной молекулы. Ранее предполагалось, что взаимодействие между газовыми молекулами и молекулами воды в i -ой полости можно аппроксимировать при использовании среднего радиуса ячейки. Баллард и Слоан предполагают, что взаимодействия между газом и молекулами воды можно лучше аппроксимировать с помощью «многослойной» полости. Используются прямые данные рентгеновской дифракции на монокристаллах для радиусов каждой молекулы воды в газогидратных полостях [49,50]. Важнейшее изменение, внесенное в работу Балларда и Слоана – сделать радиусы каждой оболочки функциями температуры, давления и состава. Когда решетка расширяется или сжимается, полости также расширяются или сжимаются, радиусы оболочек являются линейной функцией параметра решетки кубического газового гидрата.

Модель Ван-дер-Ваальса и Платтеу возможно было применить только с использованием компьютерного расчета. Это создало проблемы для ее применимости в промышленных условиях. Однако с появлением компьютеров эта модель стала предпочтительной.

Модель Ван-дер-Ваальса и Платтеу привела Саито и др. [153] и Пэрриша и Праусница [154] к предсказанию равновесия газовых гидратов. Саито и др. [153] в 1964 г. разработали выражения для расчета газогидратных фазовых равновесий с использованием химического

потенциала воды в газовых гидратах, разработанные Ван-дер-Ваальсом и Платтеу. Их подход позволил определить давление и температуру образования газового гидрата, приравняв химический потенциал воды в газовом гидрате к химическому потенциалу воды в водной фазе или фазе льда и представив алгоритм в форме, подходящей для компьютерного расчета. Этот метод не получил широкого распространения до тех пор, пока Пэрриш и Праусниц [154] в 1972 г. не разработали итеративную схему с использованием уравнений, разработанных Ван-дер-Ваальсом и Платтеу, Саито и др. для компьютерного расчета. Схема Пэрриша и Праусница не включает газогидратную фазу в явном виде, в их методе определяется термодинамическое равновесие жидких фаз и сравнивается с газогидратными фазами, затем определяется температура или давление, при которых химический потенциал воды одинаков во всех фазах, включая газогидратную фазу.

Пэрриш и Праусниц рекомендовал теорию Кихара для расчета потенциала ячейки, потенциальная функция ячейки ($w_{qji}(r)$) [154] выглядит следующим образом:

$$w_{qji}(r) = 2z_{qi}\varepsilon_j \left[\frac{\sigma_j^{12}}{R_{qi}^{11}r} \left(B_{qji}^{10} + \frac{a_j}{R_{qi}} B_{qji}^{11} \right) - \frac{\sigma_j^6}{R_{qi}^5 r} \left(B_{qji}^4 + \frac{a_j}{R_{qi}} B_{qji}^5 \right) \right], \quad (5)$$

где z_{qi} – координационный номер газогидратной полости.

$$B_{qji}^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{R_{qi}} - \frac{a_j}{R_{qi}} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{R_{qi}} - \frac{a_j}{R_{qi}} \right)^{-n} \right], \quad (6)$$

где $n = 4, 5, 10, 11$.

Второй и третий слой молекул воды также влияет на стабильность газового гидрата [152], поэтому общий потенциал ячейки определяется тремя слоями молекул воды. Взаимодействие газ-вода определяется правилом смешивания Лоренца-Бертло [155,156].

В 1980 г. выражение химического потенциала воды в водной фазе и фазе льда было упрощено некоторыми исследователями, такими как Холдер и др. [157] в виде:

$$\frac{\Delta\mu_w^\alpha}{RT} = \frac{\mu_w^\beta - \mu_w^\alpha}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w}{RT} dP - \ln a_w^\alpha, \quad (7)$$

где α – жидкая вода или фаза льда; индекс 0 означает свойства при стандартных условиях; Δh_w , Δv_w – изменение энтальпии и разница объемов между пустой газогидратной решеткой и водой в α фазе, соответственно; a_w – активность воды.

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса и Платтеу в сочетании с классическим термодинамическим уравнением использовались для предсказания свойств газовых гидратов длительное время (около 40 лет с момента их появления). Однако в данных расчетах поведение газового гидрата рассматривалось относительно поведения жидкой фазы, при этом газовый гидрат рассматривался как идеальный твердый раствор с неизменной кристаллической решеткой.

Прогнозы перечисленных моделей относительно хороши при средних величинах давлений и температур. Однако при высоких давлениях (выше 20.00 МПа) и для газовых гидратов природного газа предсказания модели отклоняются от экспериментальных данных. Это

говорит о том, что свойства идеального состояния газового гидрата (пустая решетка) определены неверно.

В связи с необходимостью в более точных величинах равновесия жидкость-пар-гидрат для газовых гидратов природного газа была предложена модель Балларда-Слоана [42,158,159], которая основана на расчетных методах Ван-дер-Ваальса и Платтеу [149] (статическая термодинамика) и Пэрриша и Праусница [154] (классическая термодинамика). В модели Балларда-Слоана вводится понятие коэффициента активности воды в газогидратной фазе, что позволяет учитывать искажение кристаллической решетки газового гидрата при различных термобарических условиях, тем самым учитывать отклонение объема газового гидрата от объема идеального кристалла. Газогидратная фаза при этом рассматривается отдельно. Активность воды в газовом гидрате является функцией разницы энергий между реальной и идеальной решеткой. Считается, что этот подход, который учитывает изменение решетки газового гидрата по сравнению с его идеальным состоянием, дает более точное представление о решетке газового гидрата.

В работе Балларда и Слоана [158] в 2002 г. выражения для химического потенциала воды в газогидратных структурах КС-I и КС-II были разработаны с использованием подхода, аналогичного Ленгмюровской адсорбции газа. Вода рассматривается как основной компонент водной фазы, и поэтому отклонения химического потенциала происходят от состояния чистой воды.

Для корректного определения движущей силы процесса гидратообразования необходимо определить давление диссоциации газовых гидратов. В случае трехфазного равновесия жидкость-пар-гидрат определение давления диссоциации газовых гидратов основано на равенстве химического потенциала воды в газогидратной фазе (μ_w^H) и воды в жидкой фазе (μ_w^L).

Блок-схема, поясняющая теоретический расчет давления диссоциации газовых гидратов представлена на Рисунке 5.

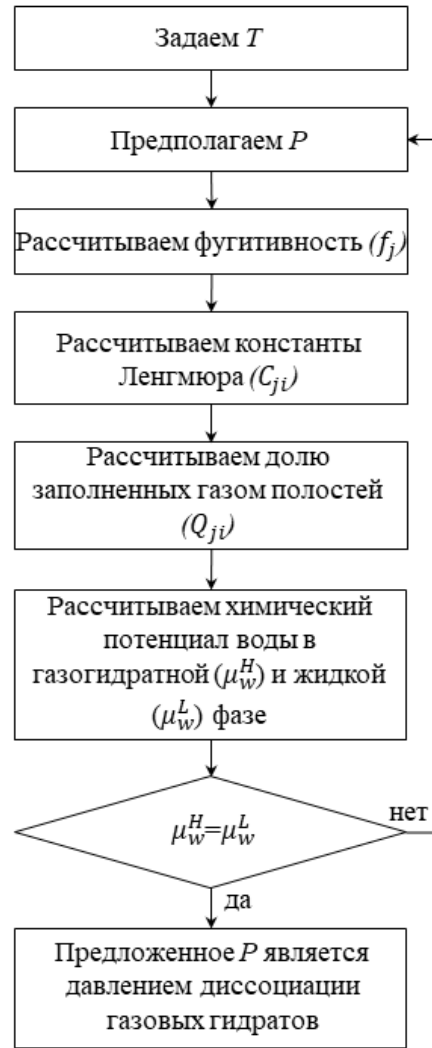


Рисунок 5. Блок-схема теоретического расчета давления диссоциации газовых гидратов

В классической термодинамической модели газового гидрата используются следующие два уравнения, которые можно вывести с помощью термодинамики чистых компонентов:

$$\frac{\mu_w^{L_w}}{RT} = \frac{g_{w0}^{L_{pure}}}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_w^{L_{pure}}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{v_w^{L_{pure}}}{RT} dP + \ln a_w^{L_w}, \quad (8)$$

$$\frac{g_w^\beta}{RT} = \frac{g_{w0}^\beta}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_w^\beta}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{v_w^\beta}{RT} dP, \quad (9)$$

где g_w , h_w , v_w – молярная энергия Гиббса, энтальпия, объем воды и коэффициент активности, соответственно; индексы L_w , L_{pure} и β соответствуют водной, чистой жидкой воде и идеальной газогидратной фазе, соответственно.

При вычитании уравнения (9) из уравнения (8) получается необходимое выражение для описания фазового перехода от идеальной газогидратной решетки к водной фазе:

$$\frac{\Delta\mu_w^{L_w}}{RT} = \frac{\mu_w^{L_w}}{RT} - \frac{g_w^\beta}{RT} = \frac{\Delta g_{w0}}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w}{RT} dP + \ln a_w^{L_w} \quad (10)$$

Химический потенциал воды в жидкой фазе ($\mu_w^{L_w}$) имеет вид:

$$\frac{\mu_w^L}{RT} = \frac{g_w^L}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_w^L}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{v_w^L}{RT} dP + \ln(\gamma_w^L x_w^L), \quad (11)$$

где g_w^L – энергия Гиббса воды в жидкой фазе, Дж/моль; h_w^L – молярная энтальпия воды в жидкой фазе, Дж/моль; v_w^L – молярный объем воды в жидкой фазе, см³/моль; γ_w^L – коэффициент активности воды в жидкой фазе; x_w^L – молярная доля воды в жидкой фазе с учетом растворимости газов.

Уравнение фугитивности воды в газовых гидратах определяется как:

$$f_w^H = f_w^{Lw} \exp \left[\frac{\Delta\mu_w^H - \Delta\mu_w^{Lw}}{RT} \right] \quad (12)$$

Активность воды в газовом гидрате может быть выражена через ее активность в каждой из полостей [158]:

$$a_w^H = (1 - \sum_j Q_1)^{v_1} (1 - \sum_j Q_2)^{v_2} \quad (13)$$

Из уравнения (13) видно, что активность воды в газогидратной полости является эффективным составом воды в этой полости. Т.е. уравнение (13) представляет уменьшение энергии воды в газовом гидрате из-за включения газовых молекул в газогидратные полости.

Используя статистическую термодинамическую модель для эффективного состава и вводя коэффициент активности, который учитывает неидеальные взаимодействия, возможно определить активность воды в газогидратной полости в виде:

$$a_w^H = \gamma_w^m \prod_m (1 - \sum_j Q_{jm})^{v_m}, \quad (14)$$

где γ_w^m – эффективный коэффициент активности воды.

В соответствии с работой [13] химический потенциал воды в газогидратной фазе (μ_w^H) рассчитывается с использованием энергии Гиббса воды в идеальной пустой газогидратной решетке при данном объеме, температуре и давлении в форме:

$$\frac{\mu_w^H}{RT} = \frac{g_{wd}^\beta}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_w^\beta}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{v_w^\beta}{RT} dP + \sum_i v_i \ln(1 - \sum_j Q_{ji}) + \ln \gamma_w^H, \quad (15)$$

где индекс d относится к свойствам воды в идеальном газовом состоянии; индекс θ относится к свойствам при стандартных условиях ($T_0=298.15$ К, $P_0=0.10$ МПа); R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура процесса, К; g_{wd}^β – энергия Гиббса воды в идеальной пустой газогидратной решетке, Дж/моль; P – давление диссоциации газовых гидратов, Па; h_w^β – молярная энтальпия воды в идеальной пустой газогидратной решетке, Дж/моль; v_w^β – молярный объем воды в идеальной пустой газогидратной решетке, см³/моль; v_i – количество i -го типа газогидратных полостей на одну молекулу воды в газовом гидрате; Q_{ji} – доля заполненных j -ым газом i -го типа полостей; γ_w^H – коэффициент активности воды в газогидратной фазе.

Данные дифракции рентгеновских лучей нескольких различных газовых гидратов показывают, что объем равновесного газового гидрата зависит от газовых молекул [147]. Если идеальный объем газового гидрата не является объемом равновесного газового гидрата, должно

произойти изменение энергии, пропорциональное разнице в объеме ($\Delta v^H = v^H - v^\beta$). Коэффициент активности является функцией разницы в объеме между газовым гидратом и идеальным газовым гидратом (Δv^H). Коэффициент активности должен обладать следующим свойством: $\gamma_{w,H} \rightarrow 1$ при $\Delta v^H \rightarrow 0$. Коэффициент активности учитывает изменение энергии, связанное с преобразованием объема идеальной решетки в объем реального газового гидрата, т.е. будет изменяться энергия Гиббса идеальной газогидратной решетки:

$$\mu_w^H = g_w^\beta + \Delta g_w^\beta + RT \sum_m v_m \ln(1 - \sum_j Q_{jm}), \quad (16)$$

где изменение Δg_w^β можно описать следующим образом:

$$\Delta g_w^\beta = \frac{\Delta g_{w_0}^\beta}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_{w_0}^\beta}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v^H}{RT} dP \quad (17)$$

Предполагая, что теплоемкость газового гидрата не изменяется в процессе гидратообразования, коэффициент активности воды в газовом гидрате выражается в виде:

$$\ln \gamma_w^H = \frac{\Delta g_{w_0}^\beta}{RT_0} - \frac{\Delta h_{w_0}^\beta}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v^H}{RT} dP, \quad (18)$$

где $h_{w_0}^\beta$ – энтальпия образования газового гидрата при стандартных условиях, Дж/моль.

Чтобы рассчитать термодинамическое равновесие для закрытой системы должны быть выполнены три основных условия: 1 – равенство температуры во всех фазах, 2 – равенство давлений во всех фазах, 3 – равенство фугитивностей во всех фазах.

Выполнение условий 1-3 необходимо для термодинамического равновесия, но этого недостаточно для минимизации энергии Гиббса. Однако для простых систем, в которых фазы, находящиеся в равновесии, известны (например, пар и жидкий углеводород), могут использоваться условия 1-3. При решении термодинамического равновесия в более сложной системе, в которой могут образовываться несколько фаз, необходимо использовать четвертый критерий – минимум энергии Гиббса.

Энергия Гиббса воды в идеальном состоянии может быть выражена с помощью классической термодинамики (уравнение (17)). Молярный объем газовых гидратов и, следовательно, идеальных состояний хорошо представлен данными дифракции рентгеновских лучей [147]. Выражение для молярного объема воды в газовых гидратах:

$$v_w^\beta = v_0 \exp[\alpha_1(T - T_0) + \alpha_2(T - T_0)^2 + \alpha_3(T - T_0)^3 - k(P - P_0)] \quad (19)$$

Коэффициент сжимаемости (k) и идеальный объем (v_0) зависят от состава газовых молекул в решетке газового гидрата, тогда как коэффициенты теплового расширения ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) зависят от структуры газового гидрата.

Чтобы установить термодинамическое равновесие, необходимо знать фугитивность воды в газовом гидрате. Обычно для определения фугитивности с помощью уравнений состояния используется состояние идеального газа чистого компонента при давлении 0.10 МПа. Баллард и

Слоан придерживаются того же подхода, следовательно, фугитивность воды в газовом гидрате определяется в виде:

$$f_w^H = f_{w_d} \exp \left[\frac{\mu_w^H - g_{w_d}}{RT} \right], \quad (20)$$

где $f_{w_d} = 0.10$ МПа; g_{w_d} – энергия Гиббса чистой воды в состоянии идеального газа при 0.10 МПа.

Энергия Гиббса j -го компонента в состоянии идеального газа (g_{j_d}) вычисляется с использованием свойств идеального газа с использованием следующего классического термодинамического уравнения [42]:

$$\frac{g_{j_d}}{RT} = \frac{g_{j_{0,0}}}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_{j_0}}{RT^2} dT, \quad (21)$$

где $g_{j_{0,0}}$ – молярная энергия Гиббса образования при T_0 и P_0 ; h_{j_0} – энтальпия при P_0 . Энтальпия идеальных газов имеет вид:

$$h_{j_0} = h_{j_{0,0}} + \int_{T_0}^T c_{P_j} dT, \quad (22)$$

где $h_{j_{0,0}}$ – молярная энтальпия образования при T_0 и P_0 ; c_{P_j} – теплоемкость, которая имеет вид:

$$c_{P_j} = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 + \alpha_3 T^3 \quad (23)$$

Теплоемкость идеальных газовых гидратов КС-I и КС-II приближается к теплоемкости льда [160].

Влияние любых добавок в смеси зависит от трех параметров: фугитивность, активность воды и константы Ленгмюра.

Добавление компонента в смесь изменит фазовое равновесие, и, следовательно, фугитивность каждого компонента в смеси. При расчете фугитивности в модели Ван-дер-Ваальса и Платтеу предполагалось, что в состоянии равновесия количество газогидратных частиц очень мало и система в основном состоит из двух фаз: паровой и жидкой / твердой воды. Следовательно, любой расчет равновесия жидкость-пар или лед-пар с правильным правилом смешивания может привести к приемлемому предсказанию фугитивности. Таким образом, наиболее важной задачей при вычислении фугитивности является выбор подходящего уравнения состояния и правила смешивания.

Активность воды существенно изменяется в присутствии промоторов гидратообразования. Это непростая задача, т.к. большинство моделей на коэффициентах активности разработаны для низких давлений и бинарных систем. Однако комбинирование расчета равновесия жидкость-пар с правилом смешивания и использование прогностической модели на коэффициентах активности может привести к точности расчета активности воды в жидкой фазе.

Наиболее важным параметром для систем, включающих термодинамический промотор гидратообразования, является константа Ленгмюра. Наиболее общепринятый метод расчета

констант Ленгмюра основан на межмолекулярном взаимодействии между гидратообразователем и молекулами воды в газогидратной полости [57].

Доля заполненных j -ым газом i -го типа полостей (Q_{ji}) определяется изотермой Ленгмюра:

$$Q_{ji} = \frac{c_{ji}f_j}{1 + \sum c_{ji}f_j}, \quad (24)$$

где f_j – фугитивность j -го газа, Па.

При расчете Q_{ji} фугитивность газовой фазы рассчитана согласно методу Соаве-Редлиха-Квонга модифицированному уравнению состояния Пенга-Робинсона с правилами смешивания второго порядка Гурона-Видаля [161], который имеет хорошее описание равновесия жидкость-пар и хорошее приближение для углеводородов.

Средняя доля заполненных j -ым газом i -го типа полостей ($\langle Q_{ji} \rangle$):

$$\langle Q_{ji} \rangle = \sum_i N_i Q_{ji}, \quad (25)$$

где N_i – доля i -го типа полостей в газовом гидрате.

Представленные выше уравнения позволят на основании экспериментальных и теоретических данных процесса гидратообразования корректно определить давления диссоциации газовых гидратов.

3. Методы и подходы

3.1. Расчет многократной направленной газогидратной кристаллизации при выделении ксенона из метансодержащей газовой смеси

Для оценки эффективности концентрирования Xe в газогидратной фазе проведен расчет многократной направленной газогидратной кристаллизации.

Эффективность многократной направленной газогидратной кристаллизации выражается через коэффициент газогидратного распределения (K_j), который характеризует распределение молекул газа в газогидратных полостях [162]:

$$K_j = \frac{c_{hj}(100-c_{gj})}{(100-c_{hj})c_{gj}}, \quad (26)$$

где c_{hj} – концентрация j -го газа, перешедшего в газогидратную фазу, мол.%; c_{gj} – концентрация j -го газа в газовой фазе, которая находится в равновесии с газом в газогидратной фазе, мол.%

В случае многократной направленной газогидратной кристаллизации, зависимость концентрации примеси в газовой фазе от относительного изменения количества газа разделяемой газовой смеси выглядит следующим образом [163]:

$$\left(\frac{N_t}{N_0}\right)^{K_j-1} = \frac{c_{gj}}{c_{gj0}} \left(\frac{1-c_{gj0}}{1-c_{gj}}\right)^{K_j}, \quad (27)$$

где N_t , N_0 – количество разделяемой газовой смеси в объеме в момент времени t и начальный момент, соответственно, моль; c_{gj0} – начальное количество j -го газа в разделяемой газовой смеси, моль.

Доля газа, перешедшего в газогидратную фазу (θ), имеет вид:

$$\theta = \frac{(N_0 - N_t)}{N_0} \quad (28)$$

Как видно из уравнения (28), относительное изменение количества разделяемой газовой смеси:

$$\frac{N_t}{N_0} = 1 - \theta \quad (29)$$

После подстановки уравнения (29) в уравнение (27), зависимость количества примеси в газовой фазе от доли газа, перешедшего в газогидратную фазу примет следующий вид:

$$(1 - \theta)^{K_j-1} = \frac{c_{gj}}{c_{gj0}} \left(\frac{1-c_{gj0}}{1-c_{gj}}\right)^{K_j} \quad (30)$$

Представленная модель экспериментально проверена на модельных смесях SF₆ - CCl₂F₂ при одностадийной газогидратной кристаллизации [164,165]. Рассматриваемая нами

многократная направленная газогидратная кристаллизация может быть представлена в виде одностадийной газогидратной кристаллизации, поэтому применение модели возможно.

3.2. Изучение режимов газогидратной кристаллизации при выделении ксенона из метансодержащей газовой смеси

С целью изучения режимов газогидратной кристаллизации использовались следующие материалы: деионизированная вода с сопротивлением 18.00 МОм·см при 298.15 К (Milli-Q («Merck KGaA», Германия)), Na-ЛС (чистота 95.00%, «Taiwan NJC Corporation», Тайвань), газовая смесь CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%), для приготовления модельной газовой смеси был приобретен ряд индивидуальных чистых газов: CH_4 и CO_2 (чистота 99.99%), Хе (чистота 99.9995%) в ООО «НИИ КМ» (Россия), и газоразделительная композитная мембрана типа МДК-1 («Владипор», Россия), которая представляет собой пористый полимерный пленочный материал на основе фторопласта Ф42Л на подложке из нетканых материалов (полипропилен, лавсан) с тонким разделительным слоем на основе кремнийорганических полимеров. Все реагенты использовались без дополнительной очистки.

При промышленном внедрении процесса газогидратной кристаллизации масштабирование является важным аспектом и должно учитываться при моделировании процесса. В ряде случаев на скорость химической реакции в газах влияют размеры реакционного сосуда и свойства материала, из которого он изготовлен [151]. Уменьшение производительности из-за ухудшения массопереноса является основным негативным фактором при переходе к промышленному масштабу. Также существуют и преимущества при переходе к промышленному масштабу, среди них: снижение макроскопической стохастичности, присущей зародышеобразованию газовых гидратов и времени нуклеации [166]. В настоящее время большинство экспериментальных исследований процесса газогидратной кристаллизации проводятся в модулях объемом примерно 300 мл [13]. Объем используемого пилотного газогидратного кристаллизатора составляет 4.17 л.

Газогидратный кристаллизатор (4.17 л) выполнен из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т с применением смотрового окна из кварцевого стекла, фитингов и клапанов. Рабочий диапазон температур и давлений установки газогидратной кристаллизации составляет 254.15–312.15 К и 0.10–6.00 МПа, соответственно. Охлаждение газогидратного кристаллизатора осуществляется за счет змеевика, помещенного внутри модуля. Для охлаждения змеевика используется система холодильных машин производства «SMC Corporation» (Япония): HRZ004-

L1 (в качестве циркулирующей жидкости используется 60% водный раствор этиленгликоля, температура охлаждения 253.15–313.15 К с точностью ± 0.10 К, мощность охлаждения 4.00 кВт) и HRS060-AF-20 (в качестве циркулирующей жидкости используется дистиллированная вода, температура охлаждения 278.15–313.15 К с точностью ± 0.10 К, мощность охлаждения 4.90 кВт). Газогидратный кристаллизатор откачивали мембранным насосом LVS 105 T-10 ef («Imvac», Германия) с предельным вакуумом $2.00 \cdot 10^{-4}$ МПа при 313.15 К.

Также конструкция модуля включает в себя термопреобразователь сопротивления 5608 («Fluke», США), диапазон измерений 73.15–773.15 К, дрейф ± 0.02 К, общая расширенная неопределенность определения температуры менее 0.03 К и рассчитана при коэффициенте охвата, равном 2 с доверительной вероятностью 95%. Используемый датчик давления P-PT5000 («A-Flow», Франция), диапазон измерений 0.10–6.00 МПа с точностью $\pm 0.05\%$ от диапазона шкалы. Также газогидратный кристаллизатор соединен с сообщающейся емкостью для подачи водного раствора, а смесь перемешивается магнитной мешалкой с диапазоном скоростей 0–400 об/мин с точностью ± 1 об/мин.

Количество загруженного газа контролировалось массовым расходомером EL-FLOW Prestige FG-111B («Bronkhorst High-Tech B.V.», Нидерланды) с максимально измеряемым потоком 500 мл/мин и максимальным рабочим давлением 10.00 МПа с точностью $\pm 0.50\%$ от показаний и $\pm 0.10\%$ от полной шкалы. Давление потока в реактор контролировалось датчиком давления P-602CV («Bronkhorst High-Tech B.V.», Нидерланды) с точностью $\pm 0.50\%$ от полной шкалы.

Для газохроматографического (ГХ) анализа использовалась вакуумная система напуска (Рисунок 6).

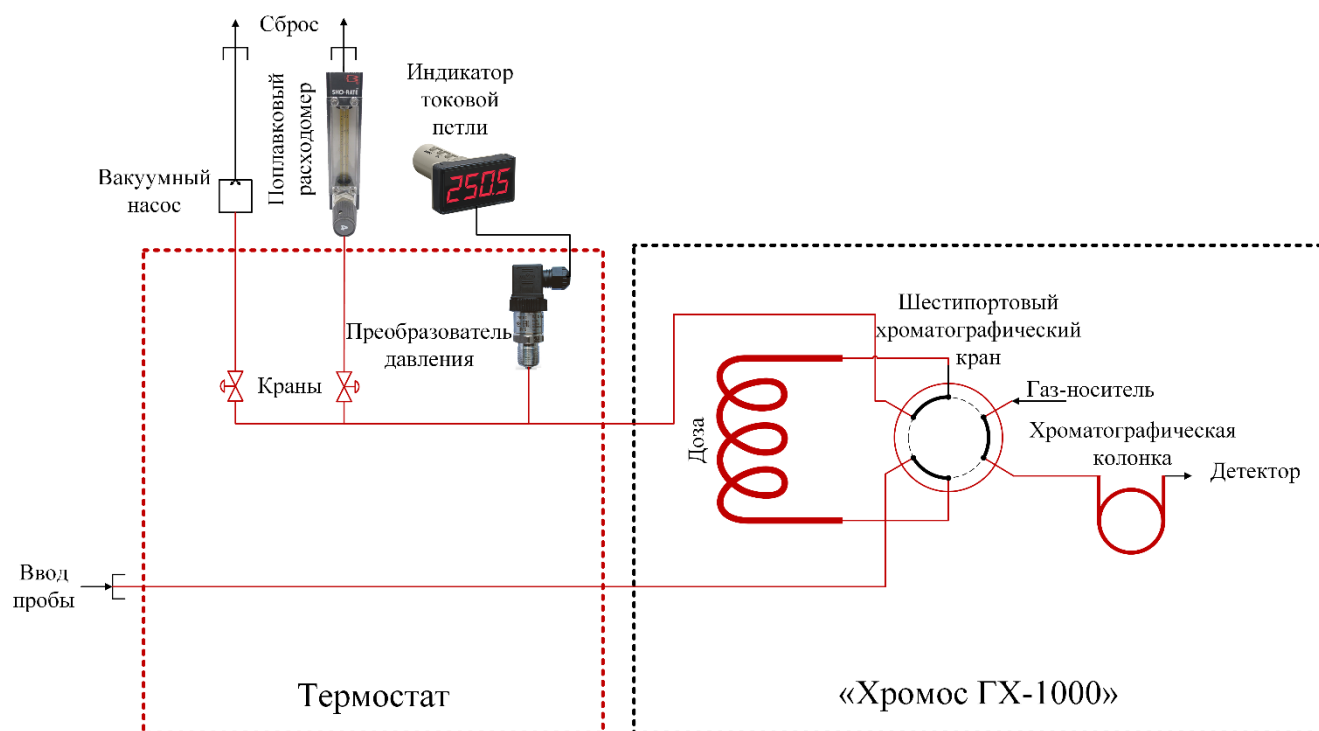


Рисунок 6. Схема вакуумной системы напуска

Для оценки эффективности растворимости газов большое значение имеет количество отбираемой газовой фазы. Поскольку резкое изменение объема влияет на равновесие жидкость-пар. С целью отбора малой дозы газовой фазы из реактора без изменений в процессе газоразделения использовалась специальная авторская схема вакуумной системы напуска на базе газового хроматографа «Хромос ГХ-1000» (ООО «ХРОМОС Инжиниринг», Россия) с детектором по теплопроводности (ДТП), который был откалиброван с использованием газовой смеси с известным соотношением $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{Xe}$ (ООО «Мониторинг», Россия). Точность измерения составляла $\pm 0.06\%$ с вероятностью 95% и была получена при условиях, представленных в Таблице 1. Хроматографическая колонка Пوراпак Q служит для разделения газов в изотермических условиях.

Таблица 1 - Условия проведения ГХ анализа

Компонент ГХ	Характеристика
Детектор	ДТП, 3 В, 373.15 К
Хроматографическая колонка	Порапак Q, 80/100 меш, 313.15 К, l 3 м, \varnothing 2 мм
Доза	1 мл, 373.15 К
Газ-носитель	He 99.9999%, 20 мл/мин

Система вакуумной системы напуска является термостатируемой. В качестве газ-носителя используется He высокой чистоты, приобретенный в ООО «НИИ КМ» (Россия). Для отбора проб использовался шестипортовый хроматографический кран. Вакуумная система напуска использовалась для небольшого снижения давления в газогидратном кристаллизаторе ($<1.00 \cdot 10^{-3}$ МПа) для отсутствия смещения равновесия жидкость-пар.

Для измерения количества деионизированной воды и Na-ЛС были использованы электронные весы UW 2200H («Shimadzu», Япония) с точностью 0.01 г.

Газовую проницаемость измеряли согласно принципиальной схеме установки переменного давления с постоянным объемом с запаздыванием во времени (time-lag) (Рисунок 7).

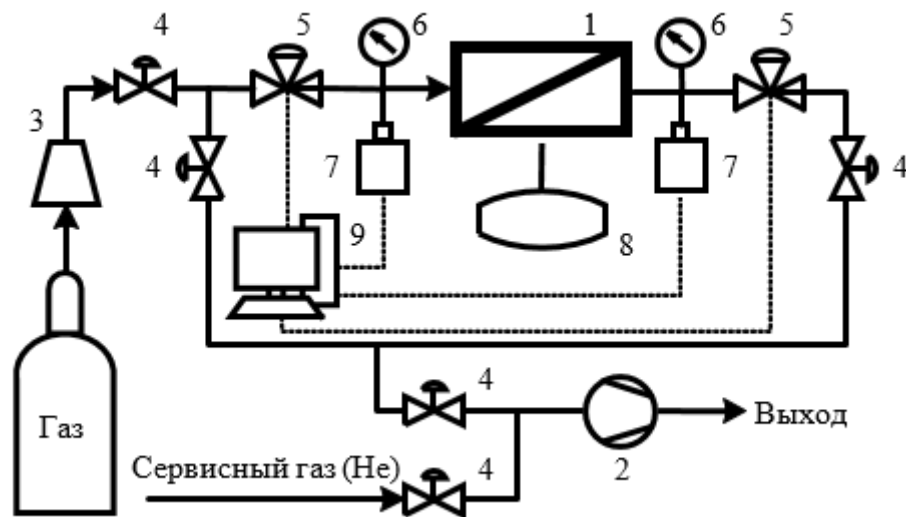


Рисунок 7. Принципиальная схема установки переменного давления с постоянным объемом с запаздыванием во времени (time-lag):

- 1 – ячейка для испытания на проницаемость; 2 – насосная станция; 3 – регулятор давления; 4 – запирающий кран; 5 – пневматический кран; 6 – манометр; 7 – датчик давления; 8 – дополнительный объем со стороны пермеата; 9 – автоматизированное рабочее место

Установка (Рисунок 7) оснащена типовой ячейкой для испытания на проницаемость, изготовленной из нержавеющей стали марки 12X18H10T с уплотнениями из фторопласта-4 (Ф-4), где сторона пермеата соединена с турбонасосной установкой HiCube 80 Eco («Pfeiffer Vacuum», Германия) с предельным давлением $1.00 \cdot 10^{-5}$ МПа. Активная площадь мембраны для проницаемости составляет 5.30 см^2 . Давление на стороне подачи и пермеата контролировалось высокоточными датчиками: WIKA S-10 с диапазоном измерений 0–1.60 МПа («Wika», Германия) с точностью $\pm 0.50\%$ от диапазона и MKS Baratron 750B с диапазоном измерений 0–0.01 МПа («MKS Instruments», США) с точностью $\pm 1\%$ от показаний.

В начале эксперимента газогидратный кристаллизатор промывали деионизированной водой и сушили. Затем кристаллизатор продували гелием и откачивали мембранным насосом. Далее 1700 ± 0.01 мл водного раствора (Na-ЛС (0.30 мас.%)) было добавлено в реактор. Оптимальная концентрация Na-ЛС была выбрана из литературных данных [167]. Водный раствор Na-ЛС был подготовлен растворением необходимого количества Na-ЛС в 100 мл деионизированной воды и после перемешивания общую массу раствора доводили деионизированной водой до 1.70 л.

Затем в объем газогидратного кристаллизатора подавалась газовая смесь CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%). Данная смесь подготовлена манометрическим методом в 40 л газовом баллоне из нержавеющей стали марки 12X18H10T под давлением 6.00 МПа. Состав был проанализирован на ГХ с целью достижения необходимых газовых соотношений.

Начальная температура эксперимента составляла 293.15 К. При данной температуре растворение начиналось при 400 об/мин, раствор перемешивали 3 ч для растворения газа. Перемешивание продолжалось на протяжении всего эксперимента. После квазиравновесия (2 ч после растворения газа) температура уменьшалась до температуры эксперимента. Начальное давление было выбрано на 1.00 МПа выше математически смоделированного давления диссоциации газового гидрата при экспериментальной температуре.

Общий поток подаваемого газа в газогидратный кристаллизатор был записан до отбора газа с использованием массового расходомера. ГХ анализы проводили каждые 30 мин. Анализ проводился из потока ретентата, кроме непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации (анализ проводился из потоков ретентата и пермеата) (Рисунок 8). Для анализа газогидратной фазы, газогидратный кристаллизатор быстро охлаждали до 253.15 К, чтобы избежать диссоциации газового гидрата во время продувки. После удаления газовой фазы, газогидратный кристаллизатор нагревался до 313.15 К для анализа газогидратной фазы. Каждый эксперимент проводился 3 раза и результаты усреднялись.

Температура и давление экспериментов были записаны с использованием онлайн-записи данных в программном пакете MasterSCADA (ООО «ИнСат», Россия) на персональном компьютере. Это позволило рассчитать кинетику гидратообразования. Принципиальная схема и фото установки мембранно-газогидратной кристаллизации представлены на Рисунке 8.

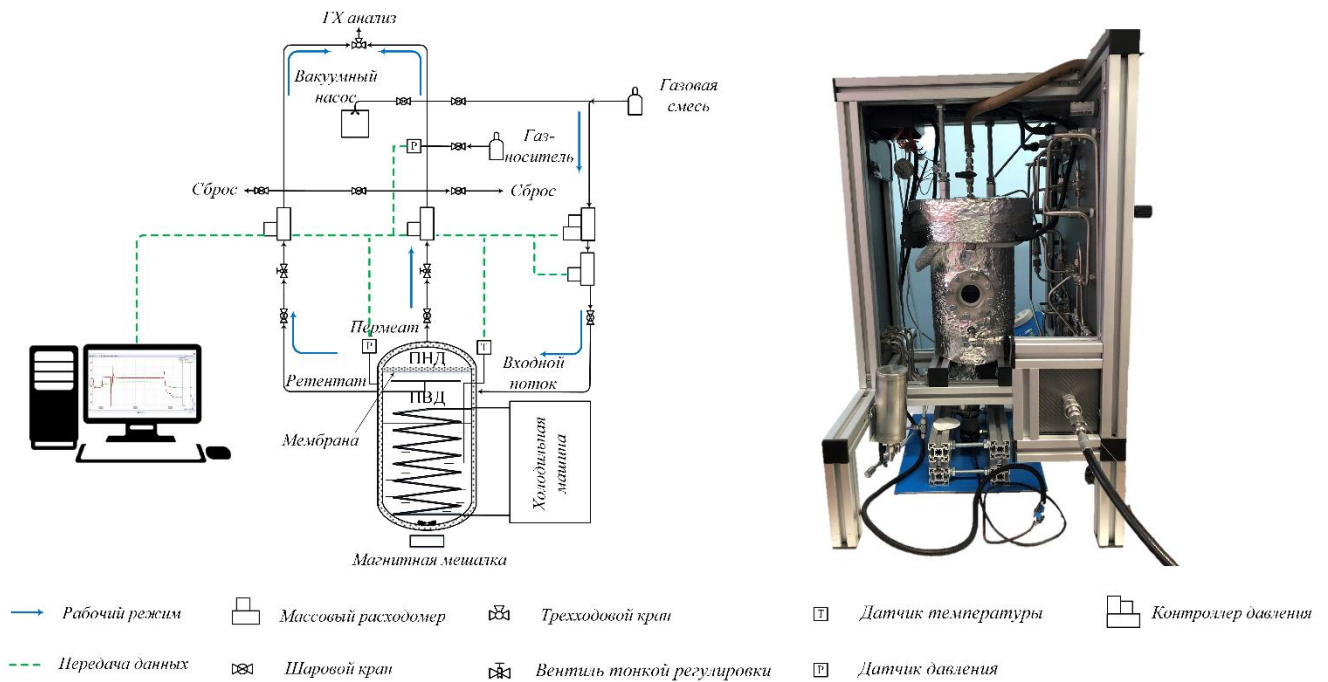


Рисунок 8. Принципиальная схема и фото экспериментальной установки гибридной мембранно-газогидратной кристаллизации

В связи с невысокой температурой в модуле, мембрана может быть расположена непосредственно в модуле, что позволило совместить 2 принципа разделения (мембранный и газогидратный). Кроме того, при исследуемых условиях ни один газ не находится выше линии конденсации на диаграмме состояния. На Рисунке 8 в случае мембранного газоразделения газогидратная полость является полостью высокого давления (ПВД). Основным элементом мембранного модуля является крышка, которая создает полость низкого давления (ПНД). В настоящей работе используется МДК-1 мембрана, т.к. является наиболее устойчивой к многокомпонентным системам (природный газ) и кислым газам, а также является коммерчески доступной.

Газовая проницаемость через МДК-1 мембрану была измерена в соответствии с методом Дайнеса-Баррера [168,169] в модуле переменного давления постоянного объема при начальном трансмембранном давлении 0.10 МПа и температуре 298.15 К.

Относительная погрешность коэффициента проницаемости для одного теста составляет 5.00%, относительная погрешность селективности составляет 7.10%. Относительная погрешность серии экспериментов составляет менее 15.00%. Принимая во внимание относительную погрешность измерения толщины мембраны, равной 2.40%, относительные погрешности коэффициентов диффузии и сорбции равны 5.50% и 7.50%, соответственно.

Далее рассмотрим режимы газогидратной кристаллизации.

При направленной газогидратной кристаллизации отсутствует дополнительный поток газовой смеси. Движущая сила гидратообразования (разница между давлениями термодинамических равновесий жидкость-пар и жидкость-пар-гидрат) уменьшается в процессе потребления газа.

В случае газогидратной кристаллизации при постоянном давлении вначале процесса гидратообразования необходимое давление настраивается с использованием высокоточного датчика давления и массового расходомера. Далее, на протяжении всего процесса, необходимое давление поддерживается в системе с отклонением менее $5.00 \cdot 10^{-3}$ МПа. ГХ анализ проводился каждые 30 мин для контроля процесса разделения с отбором проб газа из зоны кристаллизатора на противоположной стороне от точки подачи с целью отсутствия недостоверных данных. В конце эксперимента выполняется заключительный ГХ анализ и кристаллизатор охлаждается до 253.15 К.

Непрерывная газогидратная кристаллизация отличается от газогидратной кристаллизации при постоянном давлении тем, что после начала гидратообразования и при достижении необходимого экспериментального давления устанавливается поток отбора, равный потоку газогидратной кристаллизации. Также используется комбинация высокоточного датчика давления и массового расходомера. Предполагается, что менее энергетически выгодным (имеющим более низкие значения констант Ленгмюра) компонентам, таким как CH_4 и CO_2 [170], будет легче освободить газогидратную полость, чем занять ее.

Т.к. проницаемость Хе через промышленные полимерные газоразделительные мембраны (ПДМС, ТАЦ, МДК-1) на 2 порядка ниже проницаемости кислых газов [17], то для повышения эффективности концентрирования Хе в газогидратной фазе было предложено использовать мембрану, которая разделяет полости низкого (ПНД) и высокого (ПВД) давления газогидратного кристаллизатора (Рисунок 8). Таким образом, основной особенностью непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации по сравнению с непрерывной газогидратной кристаллизацией является мембрана, размещенная на фланце кристаллизатора и разделяющая его на полости высокого и низкого давления. После достижения необходимого давления, который обеспечивается датчиком давления и массовым расходомером, начинается процесс гидратообразования, мембрана обеспечивает режим непрерывного разделения. Процесс был реализован при равенстве входного потока и потока через мембрану (пермеата), поэтому площадь мембраны выбиралась в соответствии с этими условиями. В данном режиме работы происходит одновременное газогидратное и мембранное разделение. Поскольку физико-химическая природа этих процессов различна, такая гибридизация повышает эффективность разделения с точки зрения коэффициента распределения и газогидратного извлечения Хе. Мембранное газоразделение – это процесс, управляемый давлением, где движущая сила

определяется разностью парциальных давлений компонентов на мембране. В случае полимерных мембран процесс осуществляется в три этапа: адсорбция газовых молекул на поверхности мембраны со стороны входа (полость высокого давления), диффузия через селективный (плотный) слой мембраны, десорбция со стороны прошедшего через мембрану пермеата (полость низкого давления). Таким образом, как сорбция, так и диффузия вносят свой вклад в поток газа через мембрану. Предполагается высокая эффективность концентрирования Хе в газогидратной фазе, т.к. в связи с более высоким коэффициентом сорбции CO_2 , CO_2 будет в большей степени переходить через мембрану по сравнению с Хе.

Количество газа, потребленного в процессе эксперимента имеет вид:

$$\Delta n_{\text{ГГ}} = \frac{P_0 V_0}{Z_0 R T_0} - \frac{P_t V_t}{Z_t R T_t} \quad (31)$$

В связи с тем, что молярный объем газового гидрата отличен от молярного объема водного раствора, объем газа внутри ячейки (V_t) изменяется при образовании газового гидрата, м^3 :

$$V_t = V_{\text{яч}} - (V_{\text{р-ра}} - V_{\text{H}_2\text{O}_t}) - V_{\text{H}_t} = V_{\text{яч}} - V_{\text{р-ра}} + V_{\text{H}_2\text{O}_t} - V_{\text{H}_t}, \quad (32)$$

где $V_{\text{яч}}$ – объем ячейки, м^3 ; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, м^3 ; $V_{\text{H}_2\text{O}_t}$ – объем прореагировавшей воды, м^3 ; V_{H_t} – объем образовавшегося газового гидрата, м^3 . Данное уравнение позволяет рассчитать объем газовой фазы с учетом начального объема раствора, объема прореагировавшей воды, а также объема образовавшихся газовых гидратов.

$$V_{\text{H}_2\text{O}_t} = M \Delta n_{\text{ГГ}} u_w^M, \quad (33)$$

где M – гидратное число для газовой смеси; u_w^M – молярный объем раствора, $\text{м}^3/\text{моль}$.

$$V_{\text{H}_t} = M \Delta n_{\text{ГГ}} u_w^{MT}, \quad (34)$$

где u_w^{MT} – молярный объем пустой газогидратной решетки, $\text{м}^3/\text{моль}$.

В случае экспериментального исследования гидратообразования, необходимо знать количество газа в газогидратной фазе с учетом изменения жидкого, газового и газогидратного объемов. Далее приведен вывод уравнения для расчета количества газа в газогидратной фазе:

$$\Delta n_{\text{ГГ}} = \frac{P_0 V_0}{Z_0 R T_0} - \frac{P_t (V_{\text{яч}} - V_{\text{р-ра}} + V_{\text{H}_2\text{O}_t} - V_{\text{H}_t})}{Z_t R T_t} \quad (35)$$

$$\Delta n_{\text{ГГ}} = \frac{P_0 V_0}{Z_0 R T_0} - \frac{P_t (V_{\text{яч}} - V_{\text{р-ра}} + (M \Delta n_{\text{ГГ}} u_w^M) - (M \Delta n_{\text{ГГ}} u_w^{MT}))}{Z_t R T_t} / Z_t R T_t \quad (36)$$

$$\Delta n_{\text{ГГ}} Z_t R T_t = \frac{P_0 V_0 Z_t R T_t}{Z_0 R T_0} - P_t (V_{\text{яч}} - V_{\text{р-ра}} + (M \Delta n_{\text{ГГ}} u_w^M) - (M \Delta n_{\text{ГГ}} u_w^{MT})) \quad (37)$$

$$\Delta n_{\text{ГГ}} Z_t R T_t + P_t (V_{\text{яч}} - V_{\text{р-ра}} + (M \Delta n_{\text{ГГ}} u_w^M) - (M \Delta n_{\text{ГГ}} u_w^{MT})) = \frac{P_0 V_0 Z_t R T_t}{Z_0 R T_0} \quad (38)$$

$$\Delta n_{\text{ГГ}} Z_t R T_t + P_t V_{\text{яч}} - P_t V_{\text{р-ра}} + P_t (M \Delta n_{\text{ГГ}} u_w^M) - P_t (M \Delta n_{\text{ГГ}} u_w^{MT}) = \frac{P_0 V_0 Z_t R T_t}{Z_0 R T_0} \quad (39)$$

$$\Delta n_{\text{ГГ}} (Z_t R T_t + P_t M u_w^M - P_t M u_w^{MT}) = \frac{P_0 V_0 Z_t R T_t}{Z_0 R T_0} - P_t V_{\text{яч}} - P_t V_{\text{р-ра}} \quad (40)$$

$$\Delta n_{\text{ГГ}} = \frac{\frac{P_0 V_0 Z_t R T_t}{Z_0 R T_0} - P_t V_{\text{яч}} - P_t V_{\text{р-ра}}}{Z_t R T_t + P_t M u_w^M - P_t M u_w^{MT}} \left[\frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{моль} \cdot \text{К} \cdot \text{К}}{\text{моль} \cdot \text{К} \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{К}} \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^3 - \text{Па} \cdot \text{м}^3 \right] \quad (41)$$

Таким образом, количество газа в газогидратной фазе с учетом изменения жидкого, газового и газогидратного объемов [125] выглядит следующим образом:

$$\Delta n_{\text{гг}} = \frac{\frac{P_0 V_0 Z_t R T_t}{Z_0 R T_0} - V_0 P_t}{Z_t R T_t + P_t M v_w^M - P_t M v_w^{MT}}, \quad (42)$$

где P_0, P_t – начальное и в момент времени t давление, Па; V_0 – начальный объем газа, м³; Z_0, Z_t – начальный и в момент времени t коэффициент сжимаемости, рассчитанный согласно [171]; R – универсальная газовая постоянная, Па·м³/(моль·К); T_0, T_t – начальная и в момент времени t температура, К; M – гидратное число; v_w^M – молярный объем раствора, м³/моль; v_w^{MT} – молярный объем пустой газогидратной решетки, м³/моль.

Гидратное число для газовой смеси имеет вид:

$$M = \frac{m}{\sum_i N_i Q_{ji}}, \quad (43)$$

где m – количество молекул воды в газогидратной структуре; N_i – количество газогидратных полостей i -го типа; Q_{ji} – доля заполненных j -ым газом полостей i -го типа.

Молярный объем раствора вычисляется по следующей формуле:

$$v_w^M = \frac{\sum_{j=1}^N x_j M_j}{\rho}, \quad (44)$$

где x_j – массовая доля j -го компонента; M_j – молярная масса j -го компонента, кг/моль; ρ – плотность смеси, кг/м³.

Молярный объем пустой газогидратной решетки КС-I, м³/кмоль [172]:

$$v_w^{MT,I} = (11.84 + 2.22 \cdot 10^{-5} T + 2.24 \cdot 10^{-6} T^2)^3 \frac{10^{-30} N_A}{46.00} - 8.01 \cdot 10^{-9} P + 5.45 \cdot 10^{-12} P^2, \quad (45)$$

где T – температура системы, К; N_A – постоянная Авогадро, 1/моль; P – давление, МПа.

Распределение компонентов между газогидратной и газовой фазами характеризуется коэффициентом газогидратного распределения, который в случае экспериментального исследования выглядит следующим образом (K_j):

$$K_j = \frac{n_j^{\text{гг}} \sum_{j=1}^k n_j^{\text{гф}}}{n_j^{\text{гф}} \sum_{j=1}^k n_j^{\text{гг}}}, \quad (46)$$

где $n_j^{\text{гг}}$ – количество j -го компонента в газогидратной фазе в момент времени t , моль; $n_j^{\text{гф}}$ – количество j -го компонента во входящей газовой фазе, моль.

В случае теоретического исследования коэффициент газогидратного распределения имеет вид (K_j):

$$K_j = \frac{\langle Q_{ji} \rangle \sum f_j}{f_j \sum \langle Q_{ji} \rangle}, \quad (47)$$

где $\langle Q_{ji} \rangle$ – средняя доля заполненных газами газогидратных полостей; f_j – фугитивность j -го газа, Па.

Эффективность разделения целевого компонента из газового потока определяется селективностью разделения (α_j):

$$\alpha_j = \frac{K_j^{\text{гг}}}{K_j^{\text{гф}}}, \quad (48)$$

где $K_j^{\text{гг}}$ – коэффициент газогидратного распределения целевого j -го компонента; $K_j^{\text{гф}}$ – коэффициент газогидратного распределения j -го компонента во входящей газовой фазе.

Эффективность концентрирования в газовом гидрате относительно входящей газовой фазы определяется газогидратным извлечением (R_j):

$$R_j = \frac{n_j^{\text{гг}}}{n_j^{\text{гф}}} 100\%, \quad (49)$$

где $n_j^{\text{гг}}$ – количество j -го компонента в газогидратной фазе в момент времени t , моль; $n_j^{\text{гф}}$ – количество j -го компонента во входящей газовой фазе, моль.

Влияние Na-ЛС не учитывалось при математическом моделировании процесса гидратообразования, т.к. в работе [173] показано, что Na-ЛС не влияет на равновесие газового гидрата CH_4 , а также в работе [174] установлено, что разность плотностей чистой воды и раствора H_2O - Na-ЛС составляла не более 0.13% в диапазоне температур 278.15–303.15 К.

Эффективность мембранного газоразделения характеризуется газовой проницаемостью. Единицей измерения газовой проницаемости является Баррер. В Международной системе единиц 1 Баррер равен $3.35 \cdot 10^{-16}$ моль·м/(м²·с·Па). Коэффициент проницаемости (P_j), Баррер:

$$P_j = \frac{V P_2 T_0}{V_M P_0 T} \frac{h}{A t (P_1 - P_2)}, \quad (50)$$

где V – объем пермеата, м³; P_2 – давление со стороны пермеата, Па; P_1 – давление со стороны подачи, Па; $T_0=273.15$ К; V_M – молярный объем, м³/моль; P_0 – атмосферное давление, Па; T – температура, К; h – толщина мембраны, м; A – площадь мембраны, м²; t – время эксперимента, с.

Для расчета мембранного газоразделения была использована идеальная мембранная селективность (α_j):

$$\alpha_j = \frac{P_j^{\text{гг}}}{P_j^{\text{гф}}}, \quad (51)$$

где $P_j^{\text{гг}}$ – проницаемость целевого j -го компонента, Баррер; $P_j^{\text{гф}}$ – проницаемость j -го компонента, Баррер.

Time-lag (с запаздыванием) методика позволяет определить коэффициент диффузии (D_j) [168,169]:

$$D_j = \frac{h^2}{6\theta_m}, \quad (52)$$

где θ_m – время запаздывания, с.

Коэффициент сорбции (S_j) определяется в виде:

$$S_j = \frac{P_j}{D_j} \quad (53)$$

Расширенная неопределенность (U) измерений была рассчитана по следующей формуле [175]:

$$U = ku_c, \quad (54)$$

где k – коэффициент охвата; u_c – суммарная стандартная неопределенность.

3.3. Определение растворимости диоксида углерода в водных растворах промоторов гидратообразования

С целью определения растворимости CO_2 в газовой смеси в водных растворах промоторов гидратообразования использовались следующие материалы: деионизированная вода с сопротивлением 18.00 МОм·см при 298.15 К (Milli-Q («Merck KGaA», Германия)), ТГФ (чистота 99.90%, ООО «Компонент-Реактив», Россия), Na-ЛС (чистота 95.00%, «Taiwan NJC Corporation», Тайвань), газовая смесь CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%). Для приготовления модельной газовой смеси были приобретены индивидуальные чистые газы CH_4 и CO_2 (чистота 99.99%) в ООО «НИИ КМ» (Россия). Все реагенты использовались без дополнительной очистки.

Характеристика газогидратного кристаллизатора представлена в разделе 3.1.

Газовые составы были определены с использованием газового хроматографа (ГХ) «Хромос ГХ-1000» (ООО «ХРОМОС Инжиниринг», Россия). ГХ оснащен детектором по теплопроводности (ДТП), который был откалиброван с использованием газовой смеси с известным соотношением CH_4 - CO_2 (ООО «Мониторинг», Россия). Точность измерения составляла $\pm 0.03\%$ с вероятностью 95% и получена при условиях, представленных в Таблице 1. Для ГХ анализа использовалась вакуумная система напуска (Рисунок 6).

Для измерения количества деионизированной воды, ТГФ и Na-ЛС были использованы электронные весы UW 2200Н («Shimadzu», Япония) с точностью 0.01 г.

Плотность водных растворов определена с использованием вискозиметра Штабингера SVM 3000 («Anton Paar», Австрия) с диапазоном измерений 273.15–373.15 К и точностью ± 0.5 кг/м³. Вискозиметр был откалиброван при температурах 283.15 и 293.15 К с использованием деионизированной воды.

Исследование растворимости газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах было проведено с использованием ранее полученных данных о равновесии для предотвращения образования газовых гидратов.

Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения газовой растворимости представлена на Рисунке 9.

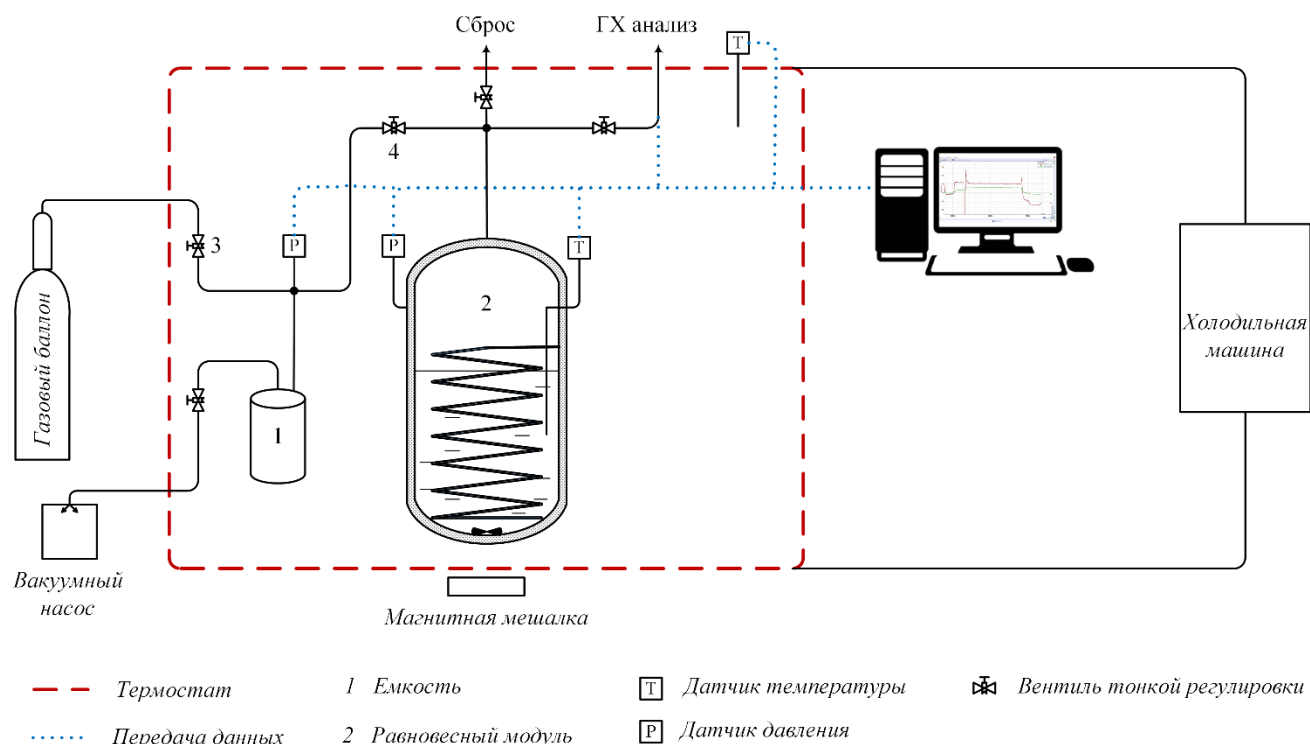


Рисунок 9. Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения газовой растворимости

Объемы емкостей (1) и (2) были предварительно откалиброваны с использованием калиброванного сосуда известного объема. Равновесный модуль (2) промывали деионизированной водой и сушили. Затем модуль трижды продували газом и откачивали мембранным насосом до $2.00 \cdot 10^{-4}$ МПа для удаления воздуха, оставшегося в системе. В модуль загружали заранее определенное количество водного раствора (1700.00 ± 0.01 мл). Плотность водных растворов определяли при температурах 283.15 и 293.15 К при атмосферном давлении. Водный раствор подготавливали растворением Na-ЛС (0.30 мас.%) в 100.00 мл деионизированной воды, и после перемешивания общая масса раствора доведена до 1700.00 мл деионизированной водой.

После закрытия вентилей тонкой регулировки, газовая смесь CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) загружалась в емкость (1) через вентиль тонкой регулировки (3) для достижения необходимого давления. Данная смесь подготовлена манометрическим методом в емкости (1) объемом 4.00 л из нержавеющей стали марки 12X18Н10Т под давлением 6.00 МПа. Состав был проанализирован с помощью ГХ для достижения необходимого газового соотношения. Далее, вентиль тонкой регулировки (4) был открыт в равновесный модуль (2) для полного насыщения водного раствора газовой смесью.

Определение газовой растворимости при различных температурах проводилось путем изменения значения термостата с подключенными холодильными машинами. После каждого

измеренного термодинамического равновесия смесь выгружали, а затем модуль снова готовили к новому термодинамическому равновесию.

Начальные температуры эксперимента составляли 283.15 и 293.15 К. При этих температурах растворение начиналось со скоростью 400 об/мин, перемешивание в модуле в течение 3 ч на каждом плато до полного растворения газа в водном растворе. После достижения квазиравновесия (изменение давления менее $1.00 \cdot 10^{-3}$ МПа в течение 4 ч), газ в систему не подавали, и состав газовой фазы измеряли трижды каждые 30 мин в течение 3 ч. Для каждой исследуемой температуры конечное давление, достигаемое системой, считается равновесным давлением растворения.

ГХ анализ проводили по линии ГХ анализа (Рисунок 9). Температура и давление экспериментов были записаны с использованием онлайн-записи данных в программном пакете MasterSCADA (ООО «ИнСат», Россия) на персональном компьютере.

Растворимость в водном растворе рассчитывалась по формуле, учитывающей разницу в газовой фазе между начальным состоянием (загрузка) и конечным состоянием (равновесие растворения газа):

$$x_i = \frac{n_0 - n_t}{n_w} = \frac{\left(\frac{PV}{ZRT}\right)_0 - \left(\frac{PV}{ZRT}\right)_t}{n_w}, \quad (55)$$

где n_0 , n_t – начальное и в момент времени t количество газовой фазы, моль; n_w – количество водного раствора, моль; P_0 , P_t – начальное и в момент времени t давление, Па; V_0 , V_t – начальный и в момент времени t объем газа, м³; Z – начальный и в момент времени t коэффициент сжимаемости, рассчитанный согласно методу Соаве-Редлиха-Квонга модифицированному уравнению состояния Пенга-Робинсона с правилами смешивания второго порядка Гурона-Видаля; R – универсальная газовая постоянная, Па·м³/(моль·К); T_0 , T_t – начальная и в момент времени t температура, К.

Изменением объема жидкой фазы из-за растворимости газа пренебрегали, т.к. данное изменение несущественно.

Расширенная неопределенность измерений рассчитана согласно уравнению (54).

3.4. Определение фазового равновесия жидкость-пар-гидрат

При определении фазового равновесия жидкость-пар-гидрат использовались следующие материалы: деионизированная вода с сопротивлением 18.00 МОм·см при 298.15 К (Milli-Q («Merck KGaA», Германия)), ТГФ (чистота 99.90%, ООО «Компонент-Реактив», Россия), Na-ЛС (чистота 95.00%, «Taiwan NJC Corporation», Тайвань), газовая смесь CH₄ (81.70 мол.%) - CO₂

(18.30 мол.%). Для приготовления модельной газовой смеси были приобретены индивидуальные чистые газы CH_4 и CO_2 (чистота 99.99%) в ООО «НИИ КМ» (Россия). Все реагенты использовались без дополнительной очистки.

Объем газогидратного кристаллизатора должен быть достаточно большим для минимизации любых возможных флуктуаций температуры [176]. Объем газогидратного кристаллизатора составляет 651 мл, что больше по сравнению с используемыми экспериментальными ячейками (объем около 50 мл [177–179]). Газогидратный кристаллизатор выполнен из нержавеющей стали марки 12X18H10T с применением смотрового окна из кварцевого стекла, фитингов и клапанов.

Рабочий диапазон температур и давлений составляет 254.15–312.15 К и 0.10–6.00 МПа, соответственно. Газогидратный кристаллизатор охлаждается за счет змеевика, помещенного внутри модуля. Для охлаждения змеевика используется система холодильных машин производства «SMC Corporation» (Япония): HRZ004-L1 (в качестве циркулирующей жидкости используется 60% водный раствор этиленгликоля, температура охлаждения 253.15–313.15 К с точностью ± 0.10 К, мощность охлаждения 4.00 кВт) и HRS060-AF-20 (в качестве циркулирующей жидкости используется дистиллированная вода, температура охлаждения 278.15–313.15 К с точностью ± 0.10 К, мощность охлаждения 4.90 кВт). Газогидратный кристаллизатор откачивали мембранным насосом LVS 105 T-10 ef («Ilmvac», Германия) с предельным вакуумом $2.00 \cdot 10^{-4}$ МПа при 313.15 К.

Также конструкция модуля включает в себя термопреобразователь сопротивления 5608 («Fluke», США), диапазон измерений 73.15–773.15 К, дрейф ± 0.02 К, общая расширенная неопределенность определения температуры менее 0.03 К и рассчитана при коэффициенте охвата, равном 2 с доверительной вероятностью 95%. Используемый датчик давления P-PT5000 («A-Flow», Франция), диапазон измерений 0.10–6.00 МПа с точностью $\pm 0.05\%$ от диапазона шкалы. Также газогидратный кристаллизатор соединен с сообщающейся емкостью для подачи водного раствора, а смесь перемешивается магнитной мешалкой с диапазоном скоростей 0–400 об/мин с точностью ± 1 об/мин.

Количество загруженного газа определялось манометрическим методом, смесь сжималась в 40 л герметичном газовом баллоне из нержавеющей стали марки 12X18H10T под давлением 6.00 МПа. Количество загруженного газа контролировалось массовым расходомером EL-FLOW Prestige FG-111B («Bronkhorst High-Tech B.V.», Нидерланды) с максимально измеряемым потоком 500 мл/мин и максимальным рабочим давлением 10.00 МПа с точностью $\pm 0.50\%$ от показаний и $\pm 0.10\%$ от полной шкалы.

Аналитические весы AUW 220D («Shimadzu», Япония) с точностью 0.01 мг были использованы для измерения количества деионизированной воды, ТГФ и Na-ЛС.

В начале эксперимента газогидратный кристаллизатор промыт деионизированной водой и высушен. После кристаллизатор продували азотом и откачивали мембранным насосом. Далее, 100 мл водного раствора (H_2O (95.90 мас.%), ТГФ (3.80 мас.%), Na-ЛС (0.30 мас.%) было загружено в реактор. Водный раствор готовили растворением Na-ЛС (0.30 мас.%) в 50 мл деионизированной воды, затем добавляли ТГФ (3.80 мас.%) и при перемешивании общую массу раствора довели деионизированной водой до 100 мл.

Далее, газовая смесь CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) загружена в газогидратный кристаллизатор. Для подтверждения соотношения газов в смеси, газовые составы определяли на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» (ООО «ХРОМОС Инжиниринг», Россия) с детектором по теплопроводности, который был откалиброван с использованием газовой смеси с известным соотношением CH_4 - CO_2 (ООО «Мониторинг», Россия) с точностью $\pm 0.03\%$ с вероятностью 95%.

Первый цикл гидратообразования проводился со «свежей» водой. Во всех повторных экспериментах степень переохлаждения уменьшалась и использовалась вода с эффектом «памяти» (сохранение остаточных газогидратных структур).

Принципиальная схема экспериментальной установки газогидратной кристаллизации представлена на Рисунке 10.

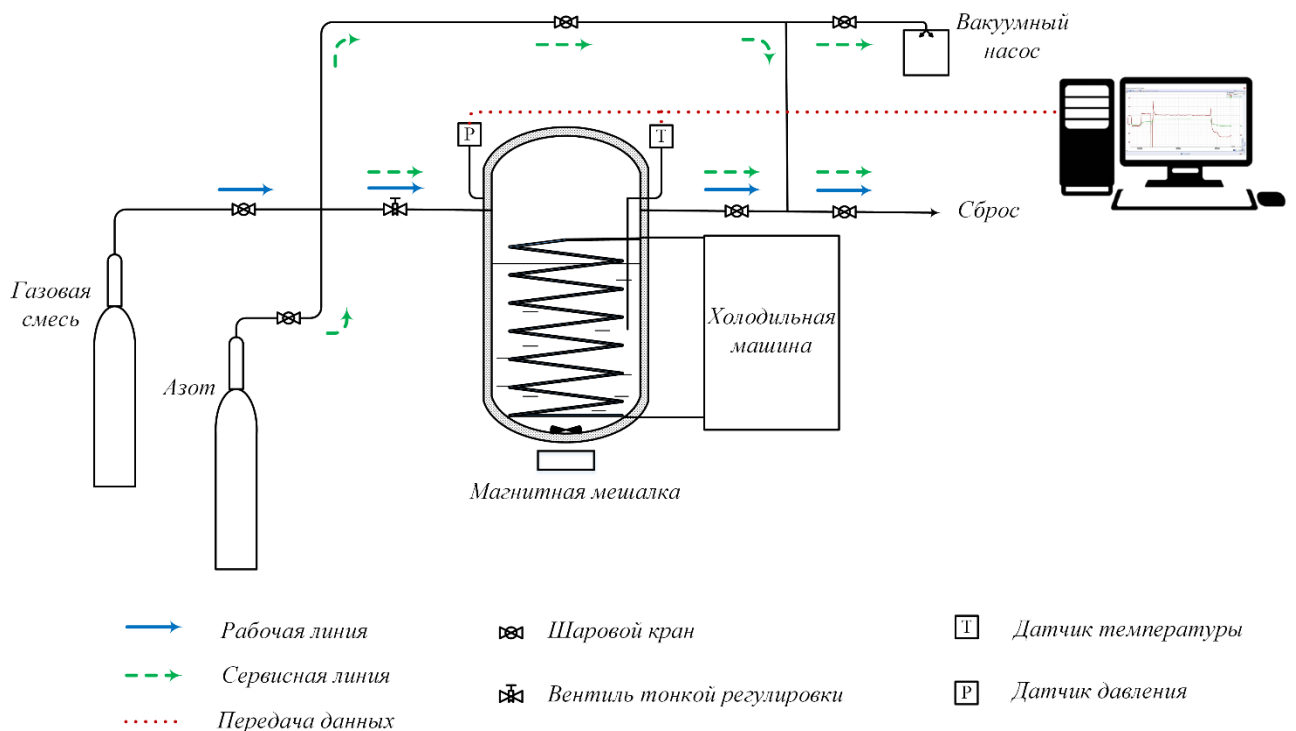


Рисунок 10. Принципиальная схема экспериментальной установки газогидратной кристаллизации

Начальная температура газогидратного кристаллизатора (Рисунок 10) составляла 298.15 К. При данной температуре перемешивание начиналось при 400 об/мин и продолжалось более 4 ч до полного растворения газа. После достижения равновесия жидкость-пар, система находилась в равновесии 3 ч. Затем газогидратный кристаллизатор охлаждался со скоростью 8.40 К/ч с температуры 298.15 К до целевой температуры при постоянном перемешивании. Далее систему поддерживали при целевой температуре до тех пор, пока давление в реакторе не достигло квазиравновесия. Если за 3 ч давление в системе уменьшилось не более чем на $1.00 \cdot 10^{-3}$ МПа, закрытая система считалась приближающейся к квазиравновесной. Затем систему нагревали до 298.15 К со скоростью 0.10 К/ч. В работах [173,180] установлено, что при низкой скорости нагрева, равной 0.10 К/ч, наблюдается согласие экспериментальных и теоретических данных. Также мы обнаружили, что в случае постепенного повышения температуры (0.10 К/ч) во время диссоциации газового гидрата возникает эффект запоминания структуры воды в связи с сохранением остаточных газогидратных полостей (водородных связей), который отсутствует при повышении температуры со скоростью 0.50 К/ч. Перемешивание прекращали во время диссоциации газового гидрата, чтобы повысить точность определения давления диссоциации газового гидрата. Газогидратный кристаллизатор представляет собой закрытую термодинамическую систему.

Температура и давление экспериментов были записаны с использованием онлайн-записи данных в программном пакете MasterSCADA (ООО «ИнСат», Россия) каждые 10 с на персональном компьютере.

Перед экспериментальными исследованиями рассматриваемой смеси в газогидратном кристаллизаторе определялось равновесие жидкость-пар-гидрат смеси CO_2 - H_2O . Т.к. в интервале температур гидратообразования, равном 283.71–288.00 К были получены результаты, близкие к литературным данным [181], следовательно, в газогидратном кристаллизаторе и по используемой нами методике возможно исследование газогидратного равновесия в присутствии водного раствора ТГФ - Na-ЛС.

Энтальпия диссоциации газового гидрата на газ и воду определяется из уравнения Клазиуса-Клапейрона [182]:

$$\frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{\text{дис}}}{ZR}, \quad (56)$$

где P – давление диссоциации газовых гидратов, Па; T – температура диссоциации газовых гидратов, К; $\Delta H_{\text{дис}}$ – энтальпия диссоциации газовых гидратов, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); Z – коэффициент сжимаемости газов при P и T , рассчитанный согласно методу Соаве-Редлиха-Квонга модифицированному уравнением состояния Пенга-Робинсона с правилами смешивания второго порядка Гурона-Видаля.

3.5. Изучение кинетики образования индивидуальных газовых гидратов в присутствии промоторов гидратообразования

В случае изучения кинетики образования индивидуальных газовых гидратов в присутствии промоторов гидратообразования использовались следующие материалы: деионизированная вода с сопротивлением 18.00 МОм·см при 298.15 К (Milli-Q («Merck KGaA», Германия)), ТГФ (чистота 99.90%, ООО «Компонент-Реактив», Россия), Na-ЛС (чистота 95.00%, «Taiwan NJC Corporation», Тайвань), индивидуальные чистые газы CH_4 и CO_2 (чистота 99.99%), приобретенные в ООО «НИИ КМ» (Россия). Все компоненты использовались без дополнительной очистки.

Характеристика газогидратного кристаллизатора представлена в разделе 3.1.

Для измерения количества деионизированной воды, ТГФ и Na-ЛС были использованы электронные весы UW 2200H («Shimadzu», Япония) с точностью 0.01 г.

В экспериментальной работе был исследован наиболее изученный в литературе режим направленной газогидратной кристаллизации (дополнительного ввода газовой смеси в газогидратный кристаллизатор не происходило, давление газовой смеси понижалось за счет образования газовых гидратов).

В начале эксперимента газогидратный кристаллизатор (Рисунок 10) промывали деионизированной водой и сушили. Далее газогидратный кристаллизатор был продут азотом, после чего откачан мембранным насосом. Затем водный раствор H_2O (95.90 мас.%) - ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) (1700.00±0.01 мл) добавлен в реактор. Водный раствор был подготовлен следующим образом: Na-ЛС (0.30 мас.%) растворен в 100 мл деионизированной воды, после чего добавлен ТГФ (3.80 мас.%), затем при перемешивании общую массу раствора довели до 1700 мл деионизированной водой. Далее в объем газогидратного кристаллизатора контролируемо подавался CH_4 или CO_2 .

Начальная температура эксперимента составляла 293.15 К. При данной температуре растворение начиналось при 400 об/мин, раствор выдерживали при перемешивании 3 ч для растворения газа. Перемешивание сохранялось на протяжении всего эксперимента. После квазиравновесия (2 ч после растворения газа) температура уменьшалась до температуры эксперимента. Начальное давление было выбрано на 1.00 МПа выше математически смоделированного давления диссоциации газового гидрата при температуре эксперимента.

Каждый эксперимент проводился 3 раза и результаты усреднялись. Температура и давление экспериментов были записаны с использованием онлайн-записи данных в программном пакете MasterSCADA (ООО «ИнСат», Россия) на персональном компьютере. Это позволило

рассчитать кинетику гидратообразования. Принципиальная схема экспериментальной установки газогидратной кристаллизации представлена на Рисунке 10.

В случае экспериментального исследования гидратообразования, количество газа в газогидратной фазе с учетом изменения жидкого, газового и газогидратного объемов, гидратное число для газовой смеси, молярный объем раствора рассчитаны согласно уравнениям (42-44).

При добавлении ТГФ газовые гидраты CH_4 и CO_2 образуют КС-II [13]. Молярный объем пустой газогидратной решетки КС-II [172], $\text{м}^3/\text{кмоль}$:

$$v_w^{MT,II} = (17.13 + 2.25 \cdot 10^{-4}T + 2.01 \cdot 10^{-6}T^2 + 1.01 \cdot 10^{-9}T^3)^3 \frac{10^{-30}N_A}{136.00} - 8.01 \cdot 10^{-9}P + 5.45 \cdot 10^{-12}P^2, \quad (57)$$

где T – температура системы, К; N_A – постоянная Авогадро, $1/\text{моль}$; P – давление системы, МПа.

Объем газа, содержащийся в единице объема газового гидрата [12], м^3 газа/ м^3 газового гидрата:

$$V_{gh} = \frac{V_g \rho_h}{M_h}, \quad (58)$$

где V_g – молярный объем газа, $\text{м}^3/\text{моль}$; ρ_h – плотность газового гидрата, $\text{кг}/\text{м}^3$; M_h – молярная масса газового гидрата, $\text{кг}/\text{моль}$.

Плотность газового гидрата [13] имеет вид:

$$\rho_h = \frac{mM_w + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^N Q_{ji} N_i M_j}{N_A V_{яч}}, \quad (59)$$

где m – количество молекул воды в газогидратной структуре; M_w – молярная масса воды, $\text{кг}/\text{моль}$; N_i – количество газогидратных полостей i -го типа; M_j – молярная масса j -го компонента, $\text{кг}/\text{моль}$; $V_{яч}$ – объем элементарной ячейки, м^3 ; c – количество компонентов в газогидратной фазе.

Молярная масса газового гидрата может быть представлена в виде:

$$M_h = M_j + M_w n \quad (60)$$

Расширенная неопределенность измерений рассчитана согласно уравнению (54).

Согласно кинетической модели, предложенной Хурана и др. [166], вначале образуется газовый гидрат ТГФ, затем происходит диффузия растворенного CH_4 и CO_2 через насыщенный слой газового гидрата ТГФ и поглощение газа в малых газогидратных полостях.

Допущения модели:

1. Скорость образования газового гидрата ТГФ выше, чем скорость образования газового гидрата CH_4 и CO_2 .
2. Пустые полости ТГФ служат сопротивлением для диффузии CH_4 и CO_2 в газогидратные полости, происходит «прыжковая» диффузия.
3. В системе предполагается радиальная однородность.
4. Экспериментальная температура является функцией времени.
5. Фугитивность CH_4 и CO_2 изменяется линейно в области смешанного газового гидрата CH_4 - ТГФ и CO_2 - ТГФ и в зоне реакции.

6. Состав газогидратной фазы совпадает с равновесным составом и не изменяется при увеличении газогидратного извлечения CH_4 и CO_2 .

7. Скорость растворения CH_4 и CO_2 в растворе незначительна по сравнению со скоростью диффузии CH_4 и CO_2 через газовый гидрат ТГФ.

В работе [47] при рассмотрении систем CH_4 - ТГФ и CO_2 - ТГФ на основании рамановских спектров получено, что ТГФ занимает почти все большие газогидратные полости. Таким образом, в случае кинетического моделирования в настоящей работе будет рассматриваться заполнение CH_4 и CO_2 малых газогидратных полостей.

Скорость образования газового гидрата вычисляется по следующей формуле:

$$\frac{dN}{dt} = K_H A (f_t - f_{\text{равн}}), \quad (61)$$

где K_H – константа скорости поглощения CH_4 и CO_2 в малых газогидратных полостях КС-II, моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}$); A – площадь реактора, м^2 ; f_t – фугитивность газового гидрата в момент времени t , МПа; $f_{\text{равн}}$ – фугитивность квазиравновесия, МПа.

Диффузия через насыщенный слой CH_4 - ТГФ и CO_2 – ТГФ имеет вид:

$$\frac{dN_{\text{газ}}}{dt} = K_{\text{газ}} A (f_{\text{газ}} - f_t), \quad (62)$$

где $K_{\text{газ}}$ – константа скорости массопередачи CH_4 и CO_2 через насыщенный слой газового гидрата, моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}$); $f_{\text{газ}}$ – фугитивность растворенного газа, МПа.

$$K_{\text{газ}} = \frac{K'_{\text{газ}}}{x}, \quad (63)$$

где $K'_{\text{газ}}$ – эффективный коэффициент массопередачи CH_4 и CO_2 в газовом гидрате ТГФ, моль/($\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}$); x – высота слоя жидкости с незаполненными газом малыми газогидратными полостями, м.

$$x = L \left(1 - \frac{Q_1}{Q_{\text{равн}}} \right), \quad (64)$$

где L – высота слоя жидкости, м; Q_1 – поглощение CH_4 и CO_2 в момент времени t в малых газогидратных полостях; $Q_{\text{равн}}$ – равновесное поглощение.

В квазиравновесных условиях скорость гидратообразования в реакционной зоне равна скорости переноса через газогидратную зону CH_4 - ТГФ и CO_2 - ТГФ:

$$\frac{dN_{\text{газ}}}{dt} = \left(\frac{A}{\frac{1}{K_H} + \frac{x}{K'_{\text{газ}}}} \right) (f_{\text{газ}} - f_t) \quad (65)$$

$$\frac{dN_{\text{газ}}}{dt} = K_{\text{эфф}} A (f_{\text{газ}} - f_t), \quad (66)$$

где $K_{\text{эфф}}$ – общая линейная движущая сила, моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}$).

Влияние Na-ЛС не учитывалось при математическом моделировании процесса гидратообразования, т.к. в работе [173] показано, что Na-ЛС не влияет на равновесие газового гидрата CH_4 , а также в работе [174] установлено, что максимальная разность плотностей чистой воды и раствора H_2O - Na-ЛС составляла не более 0.13%.

3.6. Изучение режимов газогидратной кристаллизации при выделении диоксида углерода из метансодержащей газовой смеси

С целью изучения режимов газогидратной кристаллизации при выделении CO_2 из метансодержащих газовых смесей использовались следующие материалы: деионизированная вода с сопротивлением $18.00 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ при 298.15 К (Milli-Q («Merck KGaA», Германия)), ТГФ (чистота 99.90%, «Компонент-Реактив», Россия), Na-ЛС (чистота 95.00%, «Taiwan NJC Corporation», Тайвань), газовая смесь CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%), для приготовления модельной газовой смеси был приобретен ряд индивидуальных чистых газов (CH_4 и CO_2 чистотой 99.99%) в ООО «НИИ КМ» (Россия). Все реагенты использовались без дополнительной очистки.

Характеристика газогидратного кристаллизатора представлена в разделе 3.1.

Количество загруженного газа определялось манометрическим методом, смесь сжималась в 40 л герметичном газовом баллоне из нержавеющей стали марки 12X18H10T под давлением 6.00 МПа. Количество загруженного газа контролировалось массовым расходомером EL-FLOW Prestige FG-111B («Bronkhorst High-Tech B.V.», Нидерланды) с максимально измеряемым потоком 500 мл/мин и максимальным рабочим давлением 10.00 МПа с точностью $\pm 0.50\%$ от показаний и $\pm 0.10\%$ от полной шкалы. Давление потока в реактор контролировалось датчиком давления P-602CV («Bronkhorst High-Tech B.V.», Нидерланды) с точностью $\pm 0.50\%$ от полной шкалы.

Газовые составы были определены с использованием газового хроматографа (ГХ) «Хромос ГХ-1000» (ООО «ХРОМОС Инжиниринг», Россия) с детектором по теплопроводности (ДТП), который был откалиброван с использованием газовой смеси с известным соотношением CH_4 - CO_2 (ООО «Мониторинг», Россия) с точностью $\pm 0.03\%$ с вероятностью 95% при условиях, представленных в Таблице 1. Для ГХ анализа использовалась вакуумная система напуска (Рисунок 6).

Для измерения количества деионизированной воды, ТГФ и Na-ЛС были использованы электронные весы UW 2200H («Shimadzu», Япония) с точностью 0.01 г.

Перед экспериментальными исследованиями газогидратный кристаллизатор промывали деионизированной водой и сушили. Далее кристаллизатор продували гелием и откачивали мембранным насосом. Затем в кристаллизатор добавляли 1700.00 ± 0.01 мл водного раствора (ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) / Na-ЛС (0.30 мас.%)). Na-ЛС (0.30 мас.%) растворяли в 100.00 мл деионизированной воды, если необходимо, добавлен ТГФ (3.80 мас.%), после перемешивания раствор доводили до 1700.00 мл деионизированной водой. Затем газовую смесь CH_4 (81.70

мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) загружали в газогидратный кристаллизатор. Состав был проанализирован с помощью ГХ для подтверждения соотношения газов в смеси.

Начальная температура эксперимента составляла 293.15 К. Перемешивание начиналось со скоростью 400 об/мин при этой температуре, раствор выдерживали при перемешивании в течение 3 ч для растворения газа. Перемешивание в системе продолжалось на протяжении всего эксперимента. После квазиравновесия (2 ч после растворения газа) температура снижалась до температуры эксперимента. Начальное давление было выбрано на 1.00 или 2.00 МПа выше математически смоделированного давления диссоциации газового гидрата при температуре эксперимента.

Общее количество подаваемого газа в газогидратный кристаллизатор регистрировали перед процедурой отбора проб с помощью массового расходомера. Для анализа газогидратной фазы в конце эксперимента газогидратный кристаллизатор быстро охлаждали до 253.15 К, чтобы избежать диссоциации газового гидрата во время продувки. После удаления газовой фазы газогидратный кристаллизатор нагревали до 313.15 К для анализа газогидратной фазы. Каждый эксперимент проводился три раза, результаты усреднялись.

Температура и давление экспериментов регистрировались с помощью онлайн-записи данных в программе MasterSCADA (ООО «ИнСат», Россия) на персональном компьютере. Это позволило рассчитать кинетику гидратообразования. Принципиальная схема и фотография экспериментальной установки газогидратной кристаллизации представлены на Рисунке 11.

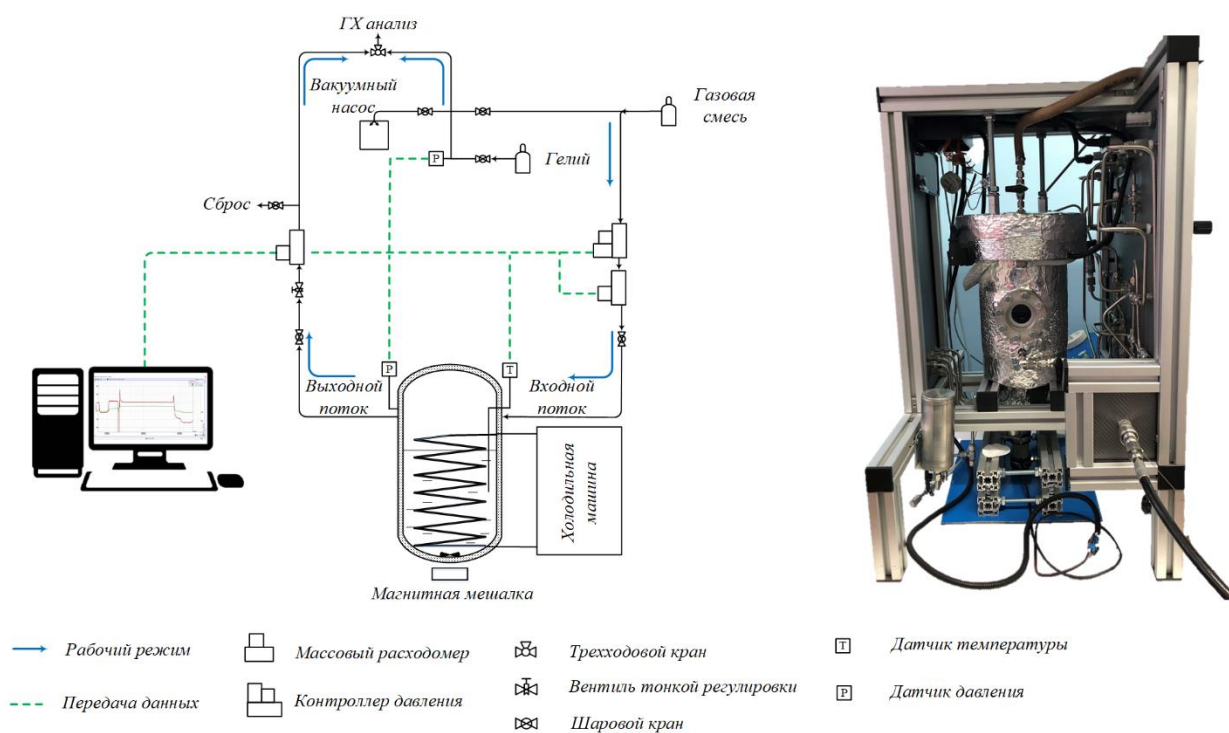


Рисунок 11. Принципиальная схема и фото установки газогидратной кристаллизации

Исследованы режимы направленной кристаллизации и кристаллизации при постоянном давлении, описанные в разделе 3.1.

В случае экспериментального исследования гидратообразования, количество газа в газогидратной фазе с учетом изменения жидкого, газового и газогидратного объемов, гидратное число для газовой смеси, молярный объем раствора рассчитаны согласно уравнениям (42-44).

Газовая смесь CH_4 - CO_2 с и без ТГФ образует КС-II и КС-I, соответственно [13].

Распределение компонентов между газогидратной и газовой фазами характеризуется коэффициентом газогидратного распределения, который в случае экспериментального исследования выглядит следующим образом (K_j):

$$K_j = \frac{n_j^{\text{гг}} \sum_{j=1}^k n_j^{\text{гф}}}{n_j^{\text{гф}} \sum_{j=1}^k n_j^{\text{гг}}}, \quad (67)$$

где $n_j^{\text{гг}}$ – количество j -го компонента в газогидратной фазе в момент времени t , моль; $n_j^{\text{гф}}$ – количество j -го компонента во входящей газовой фазе, моль.

Эффективность концентрирования в газогидратной фазе относительно входящей газовой фазы определяется газогидратным извлечением (R_j):

$$R_j = \frac{n_j^{\text{гг}}}{n_j^{\text{гф}}} 100\%, \quad (68)$$

где $n_j^{\text{гг}}$ – количество j -го компонента в газогидратной фазе в момент времени t , моль; $n_j^{\text{поток}}$ – количество j -го компонента во входящей газовой фазе, моль.

Влияние Na-ЛС не учитывалось при математическом моделировании процесса гидратообразования, т.к. в работе [173] показано, что Na-ЛС не влияет на равновесие газового гидрата CH_4 , а также в работе [174] установлено, что разность плотностей чистой воды и раствора H_2O - Na-ЛС составляла не более 0.13%.

Расширенная неопределенность измерений рассчитана согласно уравнению (54).

4. Моделирование выделения ксенона из метансодержащих газовых смесей

4.1. Расчет коэффициента газогидратного распределения ксенона при разделении метансодержащих газовых смесей

На коэффициент газогидратного распределения оказывает влияние состав газовой смеси, а также температура и давление эксперимента. В связи с этим, рассмотрим зависимость коэффициента газогидратного распределения Хе от данных переменных.

Для расчета процента заполненных газом газогидратных полостей и коэффициента газогидратного распределения необходимо определить параметры потенциала Кихара. Экспериментально определенные параметры потенциала Кихара зависят от исследуемой системы, отклонения параметра ε_j/k составляют 6.24–16.63%, отклонения параметра σ_j составляют 0.02–0.22% [152,183–185] от средних потенциальных параметров. На основании данных о давлении диссоциации газовых гидратов рассматриваемой смеси были использованы следующие параметры потенциала Кихара: CH₄: $\varepsilon_{\text{газ}}/k=210$ К, $\sigma_{\text{газ}}=2.87$ Å, $a_{\text{газ}}=0.26$ Å; CO₂: $\varepsilon_{\text{газ}}/k=500$ К, $\sigma_{\text{газ}}=2.12$ Å, $a_{\text{газ}}=0.68$ Å; H₂S: $\varepsilon_{\text{газ}}/k=480$ К, $\sigma_{\text{газ}}=2.55$ Å, $a_{\text{газ}}=0.49$ Å; Хе: $\varepsilon_{\text{газ}}/k=360$ К, $\sigma_{\text{газ}}=2.79$ Å, $a_{\text{газ}}=0.25$ Å.

Для метансодержащих газовых смесей при нормированном увеличении концентрации Хе и уменьшении концентраций остальных газов получены проценты заполненных газами малых и больших газогидратных полостей, проценты среднего заполнения газами полостей и коэффициент газогидратного распределения (Таблицы 2-4). Расчет параметров газогидратного равновесия проводился при постоянном давлении, равном давлению диссоциации газовых гидратов газовой смеси при максимальной концентрации газа с наибольшим давлением диссоциации газового гидрата (CH₄ (94.85 мол.%)). Давление Хе было увеличено на 1 кПа, давления CH₄, H₂S, CO₂ были нормированы на постоянное давление газовой смеси.

Таблица 2 - Проценты заполненных газами малых (Q_1) и больших (Q_2) газогидратных полостей, средний процент заполненных газами полостей ($\langle Q_{ji} \rangle$) и коэффициент газогидратного распределения (K_j) для газовой смеси CH₄ - H₂S - Хе при различных концентрациях (C_j) извлекаемого газа – Хе при $T=273.15$ К и $P_{\text{смеси}}=1.11$ МПа

Газ	C_j , %	Q_1 , %	Q_2 , %	$\langle Q_{ji} \rangle$, %	K_j	C_j , %	Q_1 , %	Q_2 , %	$\langle Q_{ji} \rangle$, %	K_j
CH ₄	94.85	35.07	48.44	45.10	0.51	94.76	34.83	48.21	44.86	0.51
H ₂ S	5.00	59.58	43.45	47.48	10.16	5.00	59.18	43.23	47.22	10.11

Xe	0.15	1.13	0.82	0.89	6.37	0.24	1.79	1.30	1.42	6.34
Σ				93.48					93.51	
Газ	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j
CH ₄	94.68	34.60	47.97	44.63	0.50	94.59	34.37	47.73	44.39	0.50
H ₂ S	4.99	58.78	43.02	46.96	10.06	4.99	58.39	42.81	46.71	10.01
Xe	0.33	2.45	1.78	1.95	6.31	0.42	3.09	2.25	2.46	6.28
Σ				93.53					93.56	
Газ	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j
CH ₄	94.51	34.14	47.50	44.16	0.50	94.42	33.91	47.27	43.93	0.50
H ₂ S	4.98	58.00	42.60	46.45	9.96	4.98	57.61	42.39	46.20	9.91
Xe	0.51	3.74	2.73	2.98	6.25	0.60	4.37	3.19	3.49	6.22
Σ				93.59					93.62	

Таблица 3 - Проценты заполненных газами малых (Q_1) и больших (Q_2) газогидратных полостей, средний процент заполненных газами полостей ($\langle Q_{ji} \rangle$) и коэффициент газогидратного распределения (K_j) для газовой смеси CH₄ - CO₂ - Xe при различных концентрациях (C_j) извлекаемого газа – Xe при $T=273.15$ К и $P_{смеси}=2.44$ МПа

Газ	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j
CH ₄	94.85	82.98	85.53	84.89	0.95	94.81	82.39	85.20	84.49	0.94
CO ₂	5.00	9.84	7.26	7.91	1.67	5.00	9.77	7.23	7.87	1.67
Xe	0.15	2.62	1.40	1.70	12.02	0.19	3.32	1.77	2.16	11.96
Σ				94.50					94.52	
Газ	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j
CH ₄	94.77	81.80	84.87	84.10	0.94	94.73	81.22	84.55	83.72	0.93
CO ₂	5.00	9.70	7.21	7.83	1.66	4.99	9.63	7.18	7.79	1.65
Xe	0.23	4.01	2.15	2.61	11.90	0.27	4.69	2.52	3.06	11.84
Σ				94.54					94.56	
Газ	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j
CH ₄	94.69	80.65	84.23	83.33	0.93	94.65	80.09	83.91	82.95	0.93
CO ₂	4.99	9.56	7.15	7.75	1.64	4.99	9.49	7.12	7.72	1.63
Xe	0.31	5.36	2.89	3.50	11.78	0.36	6.02	3.25	3.94	11.73
Σ				94.58					94.60	

Таблица 4 - Проценты заполненных газами малых (Q_1) и больших (Q_2) газогидратных полостей, средний процент заполненных газами полостей ($\langle Q_{ji} \rangle$) и коэффициент газогидратного распределения (K_j) для газовой смеси $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2 - \text{Xe}$ при различных концентрациях (C_j) извлекаемого газа – Xe при $T=273.15$ К и $P_{\text{смеси}}=1.52$ МПа

Газ	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j
CH_4	94.85	49.27	61.78	58.65	0.66	94.79	48.93	61.50	58.35	0.66
H_2S	2.50	41.85	27.70	31.24	13.32	2.50	41.56	27.58	31.07	13.25
CO_2	2.50	2.95	2.67	2.74	1.17	2.50	2.93	2.66	2.73	1.16
Xe	0.15	1.58	1.04	1.18	8.36	0.22	2.26	1.49	1.68	8.32
Σ				93.81					93.84	
Газ	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j
CH_4	94.73	48.60	61.21	58.06	0.65	94.66	48.26	60.93	57.77	0.65
H_2S	2.50	41.28	27.45	30.91	13.19	2.50	40.99	27.33	30.74	13.12
CO_2	2.50	2.91	2.65	2.71	1.16	2.50	2.89	2.64	2.70	1.15
Xe	0.28	2.93	1.94	2.19	8.27	0.35	3.59	2.38	2.68	8.23
Σ				93.87					93.89	
Газ	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j	$C_j, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$\langle Q_{ji} \rangle, \%$	K_j
CH_4	94.60	47.93	60.66	57.48	0.65	94.54	47.61	60.38	57.19	0.64
H_2S	2.49	40.72	27.20	30.58	13.06	2.49	40.44	27.08	30.42	12.99
CO_2	2.49	2.87	2.63	2.69	1.15	2.49	2.85	2.61	2.67	1.14
Xe	0.41	4.25	2.82	3.18	8.19	0.48	4.89	3.26	3.66	8.15
Σ				93.92					93.95	

Таблицы 2-4 показывают, что при увеличении концентрации Xe и нормированном уменьшении концентраций CH_4 , H_2S , CO_2 суммарная концентрация газов в газогидратной фазе увеличивается, т.к. увеличивается концентрация Xe в газогидратной фазе. Чем больше суммарный процент заполненных газами газогидратных полостей, тем меньше коэффициент газогидратного распределения рассматриваемых газов.

На Рисунке 12 показана зависимость коэффициента газогидратного распределения Xe от концентрации Xe в различных газовых смесях при постоянных давлениях газовых смесей, соответствующих давлению диссоциации газовых гидратов при максимальной концентрации CH_4 .

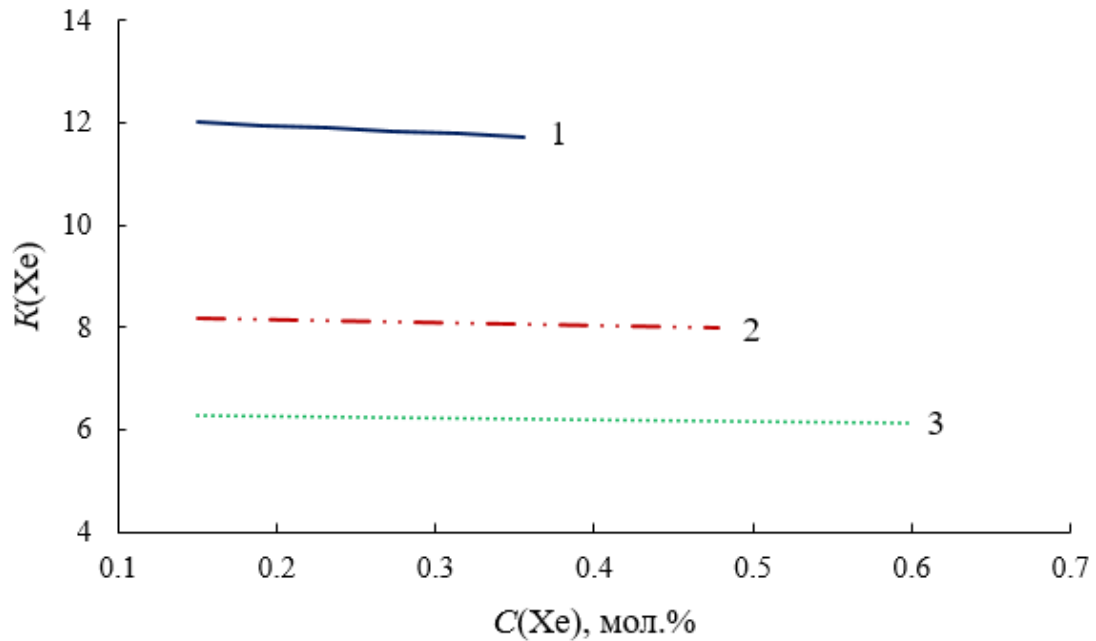


Рисунок 12. Зависимость коэффициента газогидратного распределения Xe в газовых смесях 1–3 от концентрации Xe при $T=273.15$ К:

1 – CH₄ - CO₂ - Xe, $P_{смеси}=2.44$ МПа, 2 – CH₄ - H₂S - CO₂ - Xe, $P_{смеси}=1.52$ МПа, 3 – CH₄ - H₂S - Xe, $P_{смеси}=1.11$ МПа

Из Рисунка 12 видно, что коэффициент газогидратного распределения Xe существенно зависит от состава газовой смеси и слабо зависит от изменения концентрации Xe. В 1-ой газовой смеси лучшим гидратообразователем является Xe, т.к. это газ с наименьшим давлением диссоциации газового гидрата ($P_{дис}(Xe) < P_{дис}(CO_2) < P_{дис}(CH_4)$). Лучшим гидратообразователем во 2-ой и 3-ей газовых смесях является H₂S, т.к. это газ с наименьшим давлением диссоциации газового гидрата ($P_{дис}(H_2S) < P_{дис}(Xe) < P_{дис}(CO_2) < P_{дис}(CH_4)$). Следовательно, наиболее эффективно газогидратное извлечение Xe из газовой смеси CH₄ - CO₂ - Xe.

Таким образом, для эффективного извлечения Xe из природного газа технологией газогидратной кристаллизации необходим состав газовой смеси без примесей с близким к Xe давлением диссоциации газового гидрата. Когда в газовой смеси присутствует H₂S с достаточно высокой эффективностью выделяется как Xe, так и H₂S. В связи с этим, для выделения преимущественно Xe, природный газ должен быть очищен от H₂S или необходимо применять дополнительные методы разделения. Например, возможно использование мембранного газоразделения [186,187], т.к. проницаемость благородных газов через промышленные полимерные газоразделительные мембраны типа полидиметилсилоксан (ПДМС) или триацетат целлюлозы (ТАЦ) на 1-2 порядка ниже, чем проницаемость H₂S [188].

В результате теоретических расчетов установлено, что газогидратные полости заполнены газом не полностью. В газовой смеси CH₄ - H₂S - CO₂ - Xe при $T=273.15$ К средний процент

заполненных газами полостей составляет 93.88%. Рассмотрим зависимость среднего процента заполненных газами полостей от давления газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (2.50 мол.%) - CO_2 (2.50 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) (Таблица 5). Давление газовой смеси увеличивается от давления диссоциации газовых гидратов при $T=273.15$ К до давления диссоциации газового гидрата CH_4 при $T=273.15$ К.

Таблица 5 – Средний процент заполненных газами полостей газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (2.50 мол.%) - CO_2 (2.50 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) от давления газовой смеси при $T=273.15$ К

$P_{\text{смеси}}$, МПа	CH_4		H_2S		CO_2		Xe		ΣQ_j , %
	Q_1 , %	Q_2 , %	Q_1 , %	Q_2 , %	Q_1 , %	Q_2 , %	Q_1 , %	Q_2 , %	
1.52	49.27	61.78	41.85	27.70	2.95	2.67	1.58	1.04	93.81
1.80	49.61	62.44	42.14	28.00	2.97	2.70	1.59	1.05	94.72
2.08	49.86	62.93	42.35	28.22	2.98	2.72	1.60	1.06	95.40
2.36	50.05	63.31	42.51	28.39	2.99	2.74	1.61	1.07	95.92
2.64	50.20	63.61	42.64	28.53	3.00	2.75	1.61	1.07	96.33

Из Таблицы 5 следует, что при увеличении давления газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (2.50 мол.%) - CO_2 (2.50 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) от 1.52 до 2.64 МПа средний процент заполненных газами полостей увеличивается на 2.69%.

Т.к. изменение температуры и давления влияет на процесс гидратообразования, рассмотрим зависимость коэффициента газогидратного распределения Xe от температуры и давления газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (2.50 мол.%) - CO_2 (2.50 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) (Рисунок 13). Давление газовой смеси увеличивается от давления диссоциации газовых гидратов смеси до давления диссоциации газового гидрата CH_4 при данной температуре.

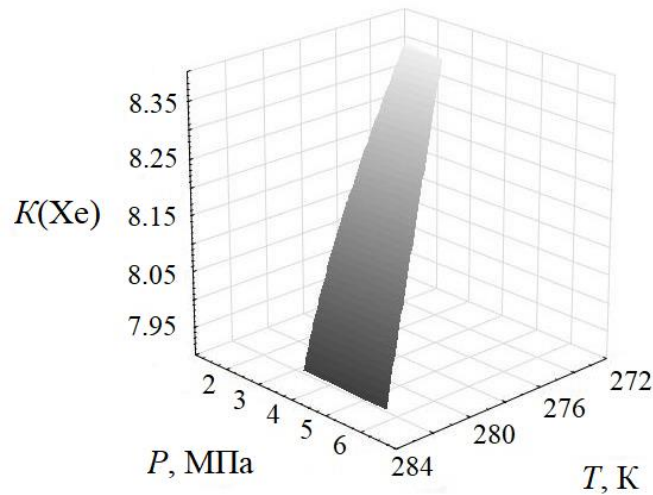


Рисунок 13. Зависимость коэффициента газогидратного распределения Xe от температуры и давления газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (2.50 мол.%) - CO_2 (2.50 мол.%) - Xe (0.15 мол.%)

При увеличении температуры и давления газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (2.50 мол.%) - CO_2 (2.50 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) уменьшается коэффициент газогидратного распределения Xe (Рисунок 13). В температурном диапазоне 273.15–283.15 К максимальный коэффициент газогидратного распределения Xe равен 8.36 при $P_{\text{смеси}}=1.52$ МПа и $T=273.15$ К, минимальный коэффициент газогидратного распределения Xe равен 7.93 при $P_{\text{смеси}}=6.20$ МПа и $T=283.15$ К. Таким образом, при увеличении температуры процесса гидратообразования на 10 К коэффициент газогидратного распределения Xe уменьшился на 5.42%.

4.2. Влияние концентрации сероводорода на коэффициент газогидратного распределения ксенона

В связи с тем, что концентрация сероводорода (H_2S) на различных месторождениях природного газа различается [19,189,190], необходимо определить зависимость коэффициента газогидратного распределения Xe от концентрации H_2S и температуры гидратообразования.

Для расчета процента заполненных газом газогидратных полостей и коэффициента газогидратного распределения, необходимо определить параметры потенциала Кихара. Экспериментально определенные параметры потенциала Кихара являются приближенными, отклонения параметра ε_j/k составляют 6.24–16.63%, отклонения потенциального параметра σ_j составляют 0.02–0.22% [152,183–185] от средних потенциальных параметров. Для соответствия

рассчитываемых давлений диссоциации газовых гидратов с экспериментальными давлениями диссоциации газовых гидратов, были выбраны параметры потенциала Кихара с ошибкой их определения 0.22–12.64%: CH_4 : $\epsilon_{\text{газ}}/k=250$ К, $\sigma_{\text{газ}}=2.54$ Å, $a_{\text{газ}}=0.26$ Å; CO_2 : $\epsilon_{\text{газ}}/k=510$ К, $\sigma_{\text{газ}}=2.11$ Å, $a_{\text{газ}}=0.68$ Å; H_2S : $\epsilon_{\text{газ}}/k=570$ К, $\sigma_{\text{газ}}=2.33$ Å, $a_{\text{газ}}=0.49$ Å; Xe : $\epsilon_{\text{газ}}/k=460$ К, $\sigma_{\text{газ}}=2.45$ Å, $a_{\text{газ}}=0.25$ Å.

Параметры потенциала Кихара влияют на константы Ленгмюра для малых и больших газогидратных полостей. Рассчитанные константы Ленгмюра представлены на Рисунке 14.

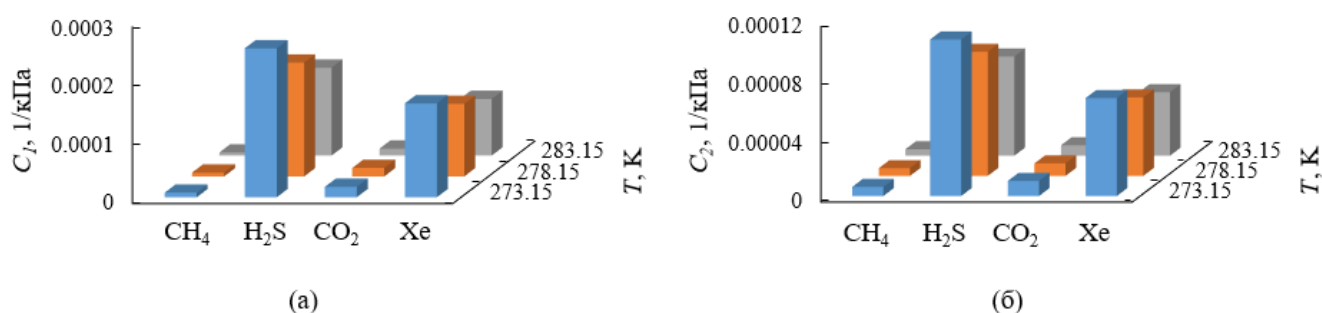


Рисунок 14. Константы Ленгмюра для малых (а) и больших (б) газогидратных полостей от температуры процесса гидратообразования

Определяющим параметром сферически сглаженной потенциальной функции ячейки, которая влияет на константы Ленгмюра, является глубина межмолекулярной потенциальной ямы. Т.к. молекулы H_2S имеют наибольшую глубину межмолекулярной потенциальной ямы, следовательно, молекулы H_2S имеют большую сферически сглаженную потенциальную функцию ячейки и большие значения констант Ленгмюра. Следовательно, молекулы H_2S имеют самое низкое давление диссоциации газового гидрата из рассматриваемых газов.

Молекулы CO_2 имеют меньшую глубину межмолекулярной ямы по сравнению с молекулами H_2S . Однако среди рассматриваемых газов молекулы CO_2 имеют меньшее расстояние между молекулярными центрами при потенциале бинарного взаимодействия, равном нулю, следовательно, молекулы CO_2 имеют минимальный множитель, который учитывает силы притяжения и отталкивания. Константы Ленгмюра для молекул CO_2 будут меньше, чем константы Ленгмюра для молекул H_2S , следовательно, давление диссоциации газового гидрата CO_2 больше, чем давление диссоциации газового гидрата H_2S .

Рассмотрим зависимость процента заполненных Xe газогидратных полостей относительно концентрации H_2S в газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (2.50 мол.%) - CO_2 (2.50 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) при $T=273.15$ – 283.15 К (Таблица 6).

Таблица 6 - Зависимость процента заполненных Хе газогидратных полостей от концентрации H_2S в газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (2.50 мол.%) - CO_2 (2.50 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) при $T=273.15-283.15$ К

$C(H_2S)$, мол.%	$T=273.15$ К		$T=278.15$ К		$T=283.15$ К	
	$Q_1(Хе)$, %	$Q_2(Хе)$, %	$Q_1(Хе)$, %	$Q_2(Хе)$, %	$Q_1(Хе)$, %	$Q_2(Хе)$, %
$3.08 \cdot 10^{-4}$	2.87	1.40	2.75	1.37	2.63	1.34
1.02	2.24	1.19	2.17	1.17	2.10	1.15
2.01	1.83	1.03	1.79	1.02	1.74	1.01
2.99	1.55	0.91	1.52	0.91	1.49	0.90
3.94	1.34	0.82	1.32	0.81	1.31	0.81
4.88	1.18	0.74	1.17	0.74	1.16	0.73

В Таблице 6 показано, что при увеличении температуры гидратообразования от 273.15 до 283.15 К и концентрации H_2S от $3.08 \cdot 10^{-4}$ до 4.88 мол.%, процент заполненных Хе малых газогидратных полостей уменьшается незначительно больше (в 1.06 раз) по сравнению с процентом заполненных Хе больших газогидратных полостей (в 1.03 раз).

Зависимость коэффициента газогидратного распределения Хе от концентрации H_2S и температуры гидратообразования показана на Рисунке 15.

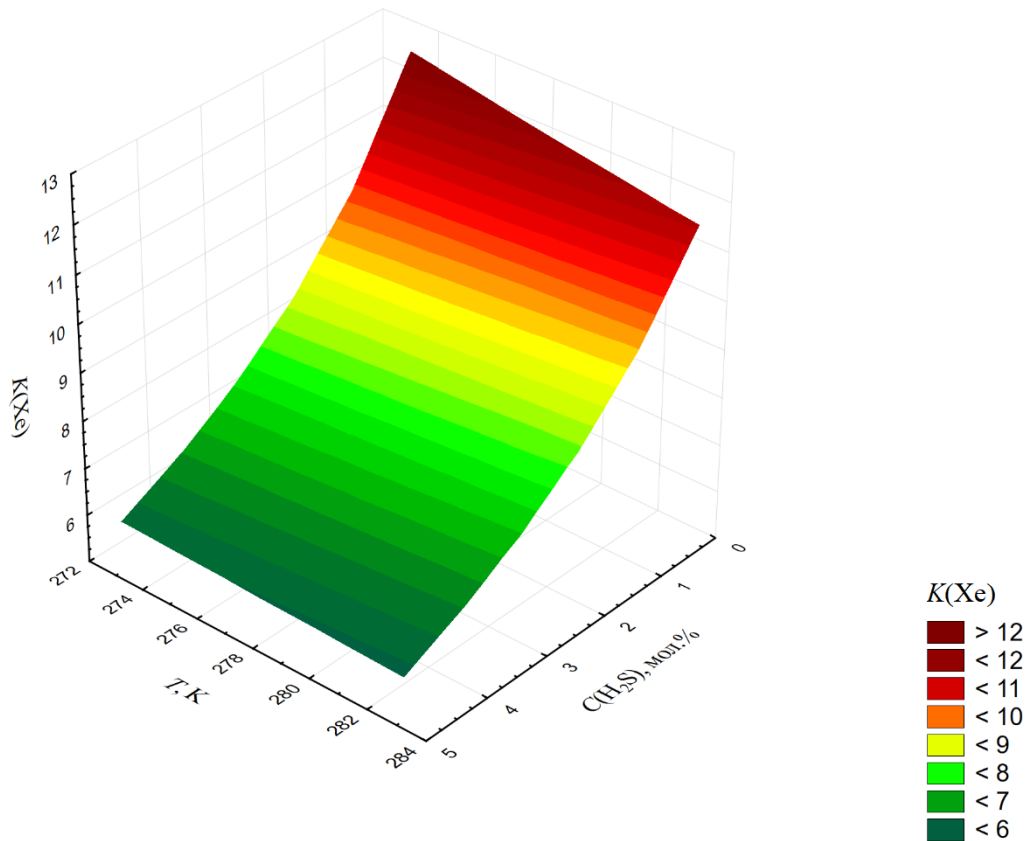


Рисунок 15. Влияние концентрации H_2S и температуры гидратообразования на коэффициент газогидратного распределения X_e

На Рисунке 15 показано, что при увеличении температуры гидратообразования от 273.15 до 283.15 К и концентрации H_2S от $3.08 \cdot 10^{-4}$ до 4.88 мол.%, коэффициент газогидратного распределения X_e уменьшается от 12.37 до 5.90. Это связано с тем, что при увеличении температуры гидратообразования константы Ленгмюра уменьшаются, происходит перераспределение газов в газогидратных полостях, проценты заполненных газом газогидратных полостей уменьшаются, следовательно, коэффициент газогидратного распределения X_e уменьшается.

Коэффициент газогидратного распределения X_e увеличивается при уменьшении температуры процесса и уменьшении концентрации H_2S . Из Рисунка 15 видно, что изменение концентрации H_2S в исходной газовой смеси значительно влияет на коэффициент газогидратного распределения X_e по сравнению с температурой процесса.

Т.к. извлечение H_2S из смеси природного газа является энергозатратным, а зависимость коэффициента газогидратного распределения X_e от концентрации H_2S является экспоненциальной, то для эффективного газогидратного извлечения X_e достаточно концентрации H_2S на месторождении природного газа менее 1 мол. %.

4.3. Расчет газогидратного извлечения ксенона методом многократной направленной газогидратной кристаллизации

При одностадийной газогидратной кристаллизации концентрация Хе в газогидратной фазе является низкой, поэтому с целью оценки концентрирования Хе в газогидратной фазе предложено использовать многократную газогидратную кристаллизацию.

Для расчета процента заполненных газом газогидратных полостей и коэффициента газогидратного распределения необходимо определить параметры потенциала Кихара. На основании данных о давлении диссоциации газовых гидратов для рассматриваемой газовой смеси были подобраны следующие параметры потенциала Кихара: CH_4 : $\epsilon_{\text{газ}}/k=210$ К, $\sigma_{\text{газ}}=2.87$ Å, $a_{\text{газ}}=0.26$ Å; CO_2 : $\epsilon_{\text{газ}}/k=500$ К, $\sigma_{\text{газ}}=2.12$ Å, $a_{\text{газ}}=0.68$ Å; H_2S : $\epsilon_{\text{газ}}/k=480$ К, $\sigma_{\text{газ}}=2.55$ Å, $a_{\text{газ}}=0.49$ Å; Хе: $\epsilon_{\text{газ}}/k=360$ К, $\sigma_{\text{газ}}=2.79$ Å, $a_{\text{газ}}=0.25$ Å.

Константы Ленгмюра были получены для рассматриваемых газов в результате расчета по уравнению (4), полученные константы Ленгмюра позволяют рассчитать давление диссоциации газового гидрата по уравнению (2) (Таблица 7).

Таблица 7 - Константы Ленгмюра для малых (C_1) и больших (C_2) газогидратных полостей и индивидуальные давления диссоциации газовых гидратов при $T=273.15$ К

Газовая молекула	C_1 , 1/кПа	C_2 , 1/кПа	$P_{\text{дис}}$, МПа		
			Рассчитанное нами	Среднее давление (экспериментальные давления)	σ , %
CH_4	$7.89 \cdot 10^{-3}$	$6.37 \cdot 10^{-3}$	2.63	2.63 (2.72 [87], 2.68 [191], 2.48 [192])	0.04
CO_2	$1.77 \cdot 10^{-2}$	$1.03 \cdot 10^{-2}$	1.27	1.27 (1.22 [193], 1.34 [194], 1.31 [195], 1.21 [196])	0.16
Хе	$1.58 \cdot 10^{-1}$	$6.58 \cdot 10^{-2}$	0.15	0.15 (0.15 [197], 0.16 [83], 0.15 [14])	0.01
H_2S	$2.52 \cdot 10^{-1}$	$1.06 \cdot 10^{-1}$	0.10	0.10 (0.10 [198], 0.10 [199], 0.10 [200])	0.03

* σ – относительная погрешность

Таблица 7 показывает, что отклонения рассчитанного давления диссоциации газового гидрата составляют 0.01–0.16% от среднего экспериментально определенного давления диссоциации газового гидрата для этих газов. Следовательно, представленные параметры

потенциала Кихара могут быть использованы для теоретического расчета коэффициента газогидратного распределения.

Процесс гидратообразования разделен на 6 итераций на каждой стадии (Рисунок 16).

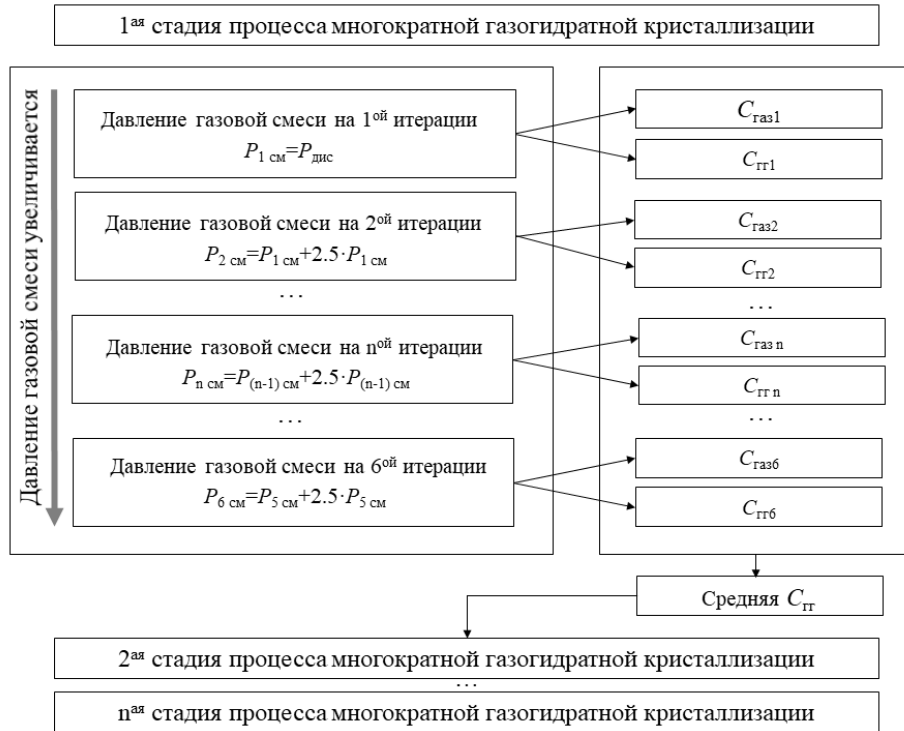


Рисунок 16. Блок-схема многократной направленной газогидратной кристаллизации

Рисунок 16 показывает, что начальная концентрация газа на второй и последующей стадии равна средней концентрации газа в газогидратной фазе с предыдущей стадии. Данный процесс рассматривается до тех пор, пока средняя концентрация Хе в газовой и газогидратной фазах начнет изменяться незначительно.

При многократной направленной газогидратной кристаллизации для каждой последующей стадии давление диссоциации газовой смеси уменьшается из-за перехода наиболее гидратообразующего газа в газогидратную фазу и перераспределения газовой смеси между газогидратной и газовой фазами. Газ с низким давлением диссоциации газового гидрата в большей степени концентрируется в газогидратной фазе. Постоянная температура сохраняется на протяжении процесса гидратообразования.

Получено, что при уменьшении доли газа, перешедшего в газогидратную фазу, газогидратные полости преимущественно заполняются Хе и H_2S с низкими давлениями диссоциации газового гидрата. При увеличении доли газа, перешедшего в газогидратную фазу, концентрация CH_4 и CO_2 в газогидратной фазе увеличивается. Т.к. средняя концентрация H_2S и Хе в газовой и газогидратной фазах значительно уменьшается при увеличении доли газа,

перешедшего в газогидратную фазу, следовательно, CO_2 начинает переходить в газогидратную фазу (давление диссоциации газового гидрата CO_2 ниже, чем CH_4), и средняя концентрация CO_2 в газовой фазе уменьшается. Получено, что для наиболее эффективного извлечения Хе оптимальная доля газа перешедшего в газогидратную фазу равна 2.50%.

Рассмотрим зависимость средней концентрации Хе в газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) от стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации (Рисунок 17).

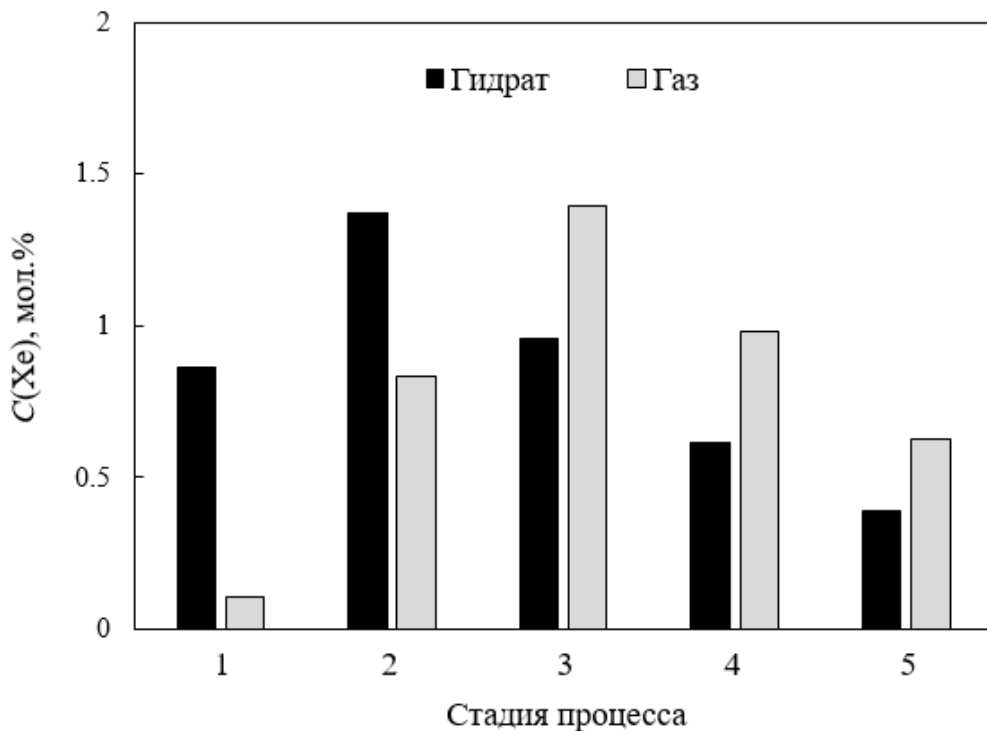


Рисунок 17. Зависимость средней концентрации Хе от стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации для газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) при $T=273.15$ К

Рисунок 17 показывает, что в газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) максимальная средняя концентрация Хе в газогидратной фазе наблюдается на 2-ой стадии и равна 1.37 мол.%. Максимальная средняя концентрация Хе в газовой фазе наблюдается на 3-ей стадии и равна 1.40 мол.%. Также получено, что при многократной направленной газогидратной кристаллизации H_2S концентрируется в газовой и газогидратной фазах более значительно, чем другие компоненты. Средний коэффициент газогидратного распределения H_2S в 183.59 и 4.18 раз больше, чем средний коэффициент газогидратного распределения CH_4 и Хе, соответственно. Это объясняется большими константами Ленгмюра H_2S (Таблица 7), следовательно, H_2S обладает лучшей адсорбцией газогидратными полостями, и имеет низкое

давление диссоциации газового гидрата, следовательно, H_2S будет в большей степени концентрироваться в газогидратной фазе по сравнению с другими компонентами.

Средняя концентрация H_2S в газовой и газогидратной фазах на 3-ей стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации составляет 89.16 и 98.50 мол.%, соответственно, а средняя концентрация Xe в газовой фазе на 3-ей стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации увеличивается слабо по сравнению со второй стадией (1.40 и 1.37 мол.%, соответственно).

Зависимость средней концентрации Xe от стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации для газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) показана на Рисунке 18.

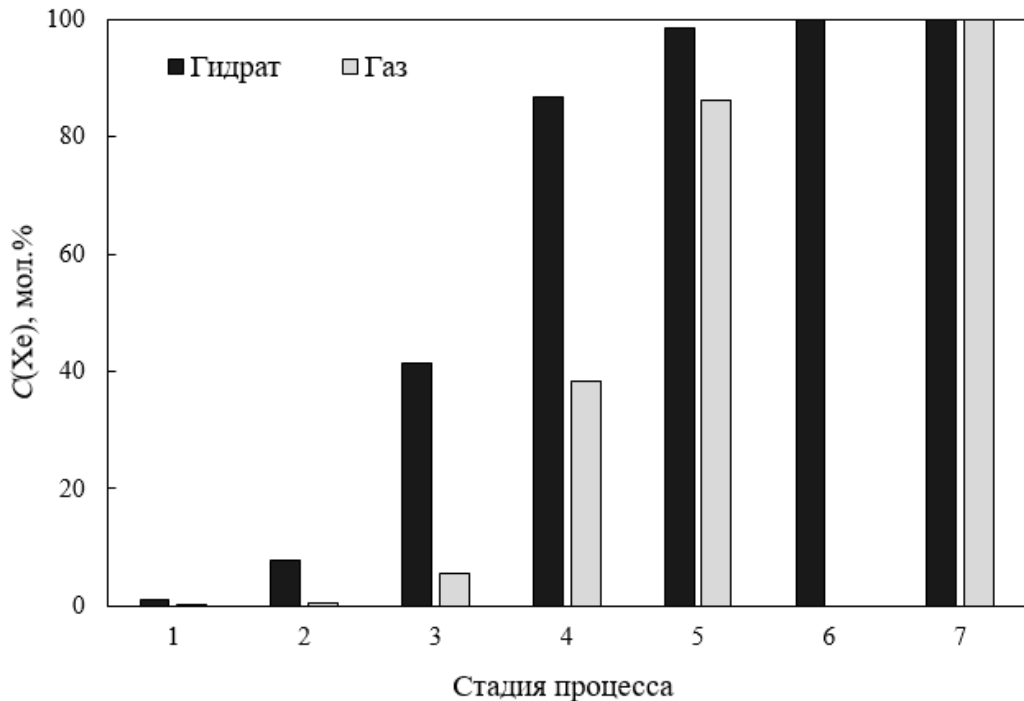


Рисунок 18. Зависимость средней концентрации Xe от стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации для газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) при $T=273.15$ К

Рисунок 18 показывает, что на 7-ой стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации из газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) можно выделить практически чистый Xe . Это связано с тем, что в рассматриваемой газовой смеси лучшим гидратообразующим газом является газ с меньшим давлением диссоциации газового гидрата – Xe ($P_{\text{дис}}(\text{CH}_4) > P_{\text{дис}}(\text{CO}_2) > P_{\text{дис}}(\text{Xe})$), следовательно, Xe будет преимущественно концентрироваться в газогидратной фазе при уменьшении давления газовой смеси.

Т.к. $c_{go}(\text{CH}_4)$, $c_{go}(\text{CO}_2) \gg c_{go}(\text{Xe})$, на первых 3-ех стадиях (при большей концентрации газов с высоким давлением диссоциации газового гидрата) концентрация Xe мала, и парциальное давление Xe ниже, чем давление диссоциации газового гидрата Xe, и газогидратная кристаллизация протекает при высоком давлении газовой смеси. Средняя концентрация CH_4 в газогидратной и газовой фазах уменьшается на каждой стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации, т.к. в рассматриваемой газовой смеси CH_4 является худшим гидратообразующим газом ($P_{duc}(\text{CH}_4) > P_{duc}(\text{CO}_2) > P_{duc}(\text{Xe})$). На 7-ой стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации средний коэффициент газогидратного распределения CH_4 составляет 0.21. Средняя концентрация CO_2 в газогидратной и газовой фазах увеличивается на первых 3-ех стадиях многократной направленной газогидратной кристаллизации до стадии, когда давление газовой смеси становится больше, чем давление диссоциации газового гидрата CO_2 . После 3-ей стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации давление газовой смеси резко уменьшается (в 3.96 раз) из-за резкого уменьшения средней концентрации CH_4 в газогидратной и газовой фазах (5.10 и 1.67 раз, соответственно), и Xe начинает концентрироваться в газогидратной и газовой фазах. Средний коэффициент газогидратного распределения Xe после 3-ей стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации уменьшается в 1.08 раз. Это связано с тем, что после 3-ей стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации средняя концентрация Xe в газовой фазе увеличивается значительно (в 6.81 раз) по сравнению со средней концентрацией Xe в газогидратной фазе (в 2.10 раз).

Средняя концентрация Xe в газогидратной и газовой фазах газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) изменяется незначительно после 6-ой стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации. Следовательно, для эффективного извлечения Xe из газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) достаточно 6-ти стадий многократной направленной газогидратной кристаллизации. Средняя концентрация Xe на 6-ой стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации в газогидратной фазе составляет 99.81 мол.%, в газовой фазе 98.29 мол.%, средний коэффициент газогидратного распределения Xe составляет 8.48.

В газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (2.50 мол.%) - CO_2 (2.50 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) рассмотрим зависимость средней концентрации Xe в газогидратной фазе от стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации в температурном диапазоне 268.15–278.15 К (Рисунок 19).

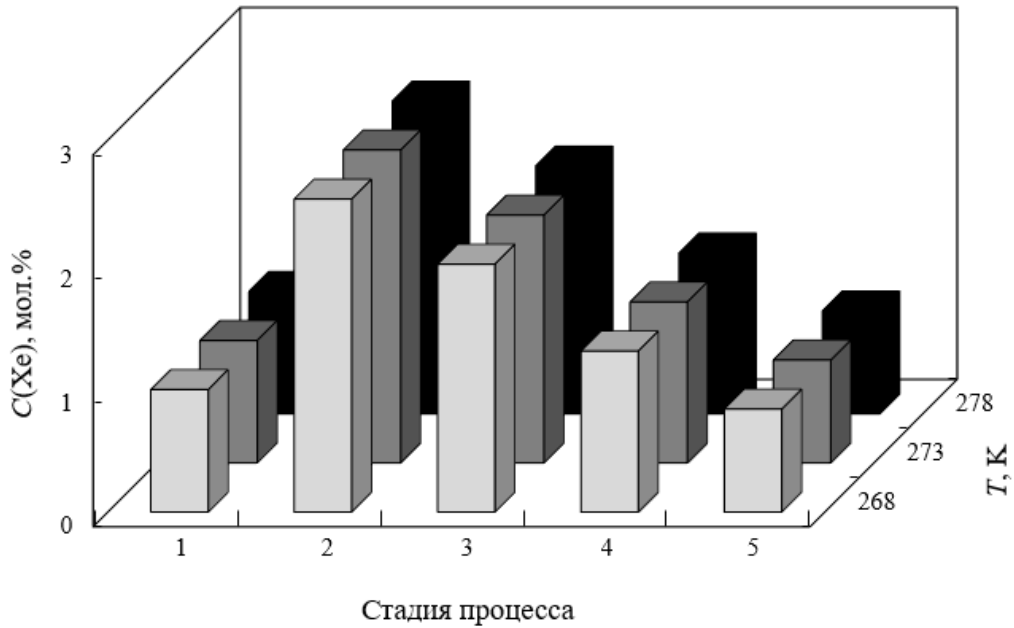


Рисунок 19. Зависимость средней концентрации Хе в газогидратной фазе от стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации и температуры для газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (2.50 мол.%) - CO_2 (2.50 мол.%) - Хе (0.15 мол.%)

В газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (2.50 мол.%) - CO_2 (2.50 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) лучшим гидратообразующим газом является газ с минимальным давлением диссоциации газового гидрата – H_2S . Средняя концентрация H_2S в газогидратной и газовой фазах увеличивается на каждой стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации. Средняя концентрация CH_4 в газогидратной и газовой фазах уменьшается на каждой стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации, т.к. в рассматриваемой газовой смеси CH_4 является худшим гидратообразующим газом ($P_{\text{дис}}(\text{CH}_4) > P_{\text{дис}}(\text{CO}_2) > P_{\text{дис}}(\text{Хе}) > P_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{S})$). Средняя концентрация CO_2 в газогидратной фазе уменьшается, средний коэффициент газогидратного распределения CO_2 уменьшается от 1.38 до 0.09. Максимальная средняя концентрация CO_2 в газовой фазе и максимальная средняя концентрация Хе в газогидратной фазе наблюдается на 2-ой стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации. Это связано с тем, что на 2-ой стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации средние концентрации CH_4 и CO_2 в газогидратной фазе резко уменьшаются (в 4.13 и 2.42 раз, соответственно), средний коэффициент газогидратного распределения CH_4 и CO_2 уменьшается в 2.17 и 3.54 раз, соответственно. После 2-ой стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации H_2S концентрируется в газогидратной фазе, средняя концентрация Хе в газогидратной фазе уменьшается. Средняя концентрация Хе в газовой фазе уменьшается после 3-ей стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации, т.к. концентрация H_2S

в газовой фазе продолжает увеличиваться, и на 4-ой стадии средняя концентрация H_2S в газовой фазе равна 96.44 мол.% при $T=273.15$ К.

Максимальная средняя концентрация Хе в газогидратной фазе наблюдается на 2-ой стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации и равна 2.52 мол.%.

Таким образом, для эффективного извлечения Хе из рассматриваемых газовых смесей требуется индивидуальная температура и давление газовой смеси, а также количество стадий.

4.4. Выбор оптимального режима при выделении ксенона из метансодержащих газовых смесей технологией газогидратной кристаллизации

В связи с наличием различных режимов газогидратной кристаллизации, для эффективного газогидратного извлечения Хе необходим выбор оптимального режима газогидратной кристаллизации.

Перед проведением экспериментальных исследований процесса гидратообразования математически смоделировано разделение газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) режимом направленной газогидратной кристаллизации. При расчете Q_{ji} константы Ленгмюра были рассчитаны с использованием следующих параметров потенциала Кихара [13]: CH_4 : $\epsilon_{\text{газ}}/k=155.593$ К, $\sigma_{\text{газ}}=3.144$ Å, $a_{\text{газ}}=0.383$ Å; CO_2 : $\epsilon_{\text{газ}}/k=175.405$ К, $\sigma_{\text{газ}}=2.976$ Å, $a_{\text{газ}}=0.681$ Å; Хе: $\epsilon_{\text{газ}}/k=193.708$ К, $\sigma_{\text{газ}}=3.330$ Å, $a_{\text{газ}}=0.236$ Å.

Рассчитано давление диссоциации газового гидрата ($P_{\text{дис}}$), доли заполненных газом малых (Q_1) и больших (Q_2) газогидратных полостей, а также коэффициенты газогидратного распределения (K_j). Результаты представлены в Таблице 8.

Таблица 8 - Математическое моделирование газогидратной кристаллизации газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) при направленной кристаллизации при $T=272.15$ и 274.15 К

T , К	$P_{\text{дис}}$, МПа	Q_1			Q_2			K_j		
		CH_4	CO_2	Хе	CH_4	CO_2	Хе	CH_4	CO_2	Хе
272.15	2.09	0.786	0.023	0.010	0.777	0.140	0.023	0.90	2.43	14.64
274.15	2.56	0.803	0.024	0.010	0.785	0.139	0.023	0.90	2.40	14.31

Из Таблицы 8 видно, что CH_4 занимает малые и большие газогидратные полости, CO_2 и Xe предпочтительно занимают большие газогидратные полости. Таким образом, CO_2 и Xe конкурируют за заполнение больших газогидратных полостей.

Также Таблица 8 показывает, что коэффициент газогидратного распределения CH_4 слабо зависит от температуры, в отличие от CO_2 и Xe . Коэффициенты газогидратного распределения CO_2 и Xe увеличиваются при уменьшении температуры. Это связано с уменьшением газовой адсорбции газогидратными полостями при увеличении температуры процесса [201]. Т.к. процесс адсорбции является экзотермическим, следовательно, течению данного процесса должно способствовать понижение температуры.

Рассмотрим направленную газогидратную кристаллизацию, которая является наиболее изученной. Исследование проводилось с целью определения оптимального времени гидратообразования с целью увеличения эффективности процесса. Была исследована скорость гидратообразования газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) при направленной кристаллизации при добавлении водного раствора Na-ЛС (0.30 мас.%) в течение 7 ч при $T=272.15$ К (Рисунок 20).

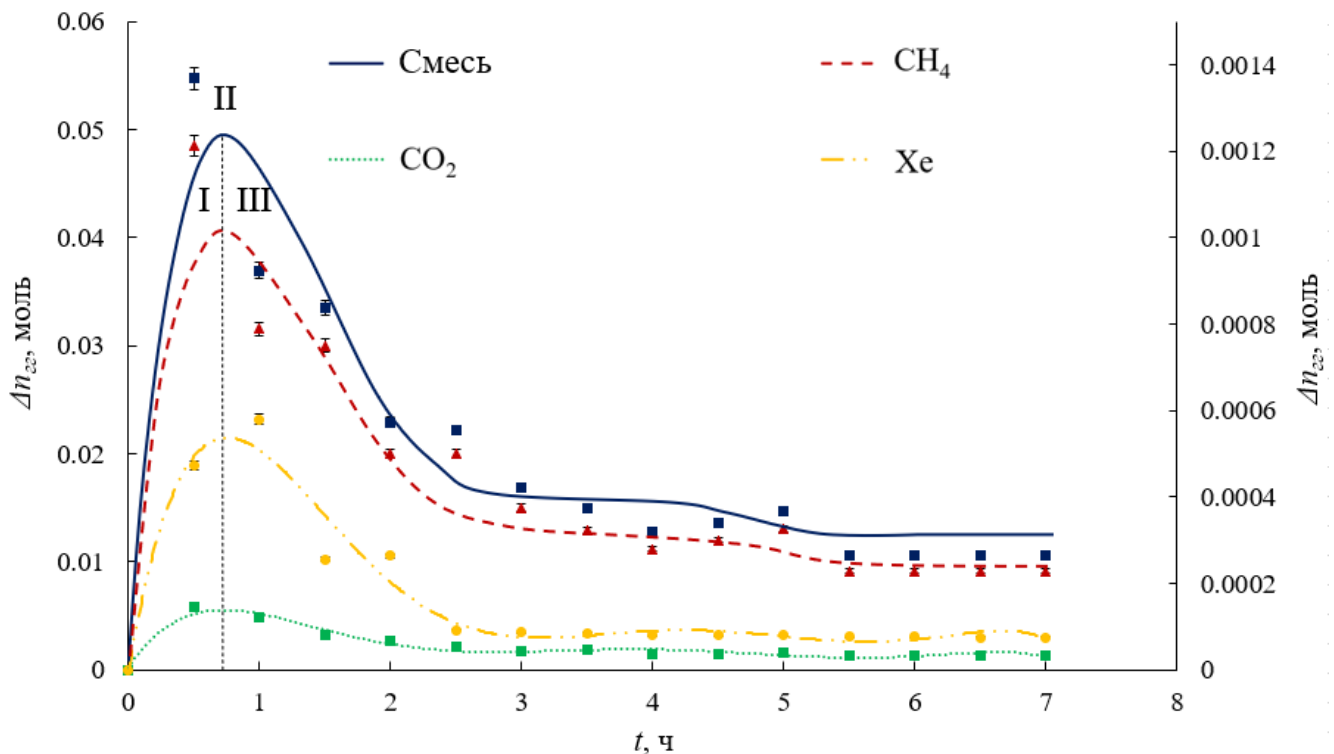


Рисунок 20. Скорость гидратообразования газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) при направленной газогидратной кристаллизации при добавлении водного раствора Na-ЛС (0.30 мас.%) в течение 7 ч при $T=272.15$ К
Левая ось: Смесь, CH_4 , CO_2 ; Правая ось: Xe

Как показано на Рисунке 20, скорость гидратообразования представлена полиномом шестой степени, который наиболее точно соответствует искомой поверхности. Рассчитанная расширенная неопределенность измерения газа в газогидратной фазе составляет 1.96%.

Как видно из Рисунка 20, до 1 ч после начала процесса гидратообразования, наблюдаются пики. Что было также получено в работах [125,202]. В начале эксперимента газ растворялся и наблюдалась нуклеация газовых гидратов. Далее наблюдалось увеличение газового потребления (до 1 ч), происходил быстрый рост газовых гидратов. В процессе роста газовых гидратов газовые молекулы переходят из газовой фазы в жидкую фазу и плотно упакованы в газогидратной ячейке [203]. Т.к. молекулы воды и газа потребляются в процессе гидратообразования, скорость образования газовых гидратов уменьшается со временем и выравнивается в конце гидратообразования. Достигнутое квазиравновесное состояние может быть связано с ограничениями массо- и теплопереноса, в результате малой движущей силы и низкой скорости гидратообразования.

Таким образом, пики (переходная область (II)) (Рисунок 20) разделяют 2 зоны гидратообразования: I – кинетическая, связанная с быстрым ростом газовых гидратов; III – диффузионная, связанная с уменьшением диффузии газа в газогидратную фазу.

Также Рисунок 20 показывает, что через 4 ч после начала гидратообразования, скорость гидратообразования изменяется слабо. В связи с этим, проведем сравнительный анализ режимов гидратообразования. В Таблице 9 показаны значения коэффициентов газогидратного распределения, факторов разделения и процентов газогидратного извлечения газовой смеси CH₄ (94.85 мол.%) - CO₂ (5.00 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) при добавлении водного раствора Na-ЛС (0.30 мас.%) через 4 ч после начала процесса гидратообразования.

Таблица 9 - Сравнительный анализ эффективности режимов газогидратной кристаллизации газовой смеси CH₄ (94.85 мол.%) - CO₂ (5.00 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) при добавлении водного раствора Na-ЛС (0.30 мас.%) через 4 ч после начала процесса гидратообразования

Режим газогидратной кристаллизации	T, К	K _j			α _j		R _j , %			
		CH ₄	CO ₂	Xe	Xe/CH ₄	Xe/CO ₂	CH ₄	CO ₂	Xe	Σ
Направленная	272.15	0.93	2.48	5.45	5.85	2.20	11.16	25.96	55.73	6.56
	274.15	0.92	2.22	4.68	5.07	2.11	10.23	24.55	51.88	4.88
При постоянном давлении	272.15	0.96	1.63	2.18	2.27	1.34	39.90	67.66	90.51	40.05
	274.15	0.95	1.58	2.07	2.18	1.31	33.52	62.31	84.45	38.54
Непрерывная	272.15	0.92	2.35	4.25	4.63	1.81	18.03	46.23	83.45	19.49
	274.15	0.91	2.24	3.89	4.27	1.74	12.06	43.39	75.76	18.85

Непрерывная мембранно- газогидратная	272.15	0.98	1.57	4.08	4.16	2.60	26.18	37.16	93.05	27.34
	274.15	0.97	1.43	3.56	3.66	2.49	24.92	36.54	91.11	25.91

Относительная стандартная неопределенность (u_r): $u_r(y)=0.005$ моль; расширенная неопределенность (U): $U(T)=0.03$ К при коэффициенте охвата, равном 2 с доверительной вероятностью 95%.

В соответствии с Таблицей 9, при направленной газогидратной кристаллизации коэффициенты газогидратного распределения CH_4 и CO_2 соответствуют математически смоделированным (Таблица 8) (максимальное отклонение составляет $\pm 8\%$). Однако математически смоделированный коэффициент газогидратного распределения Хе ($K(\text{Хе})=14.64$ при 272.15 К) в 2 раза больше экспериментального ($K(\text{Хе})=5.45$ при 272.15 К). Это связано со следующими допущениями математического моделирования:

1. Модель идеального раствора может быть использована приблизительно точной для углеводородов в газогидратной фазе (возможно из-за эффекта экранирования молекул воды). Однако предположения идеального раствора не являются точными для плотной газовой фазы [13], которой является Хе.

2. В случае математического моделирования, в соответствии с моделью адсорбции Ленгмюра, каждая полость содержит одну газовую молекулу. Однако, каждая полость может содержать две газовые молекулы [13]. Таким образом, при математическом моделировании коэффициенты газогидратного распределения могут быть больше в отличии от экспериментально определенных.

Таким образом, данные допущения приводят к разнице между теоретическим и экспериментальным коэффициентом газогидратного распределения Хе.

В Таблице 9 показано, что при уменьшении температуры эксперимента газогидратное извлечение увеличивается. Температурная зависимость связана со степенью переохлаждения (разница между температурами термодинамических равновесий жидкость-пар и жидкость-пар-гидрат). Увеличение степени переохлаждения приводит к ускорению кинетики и увеличению газовой адсорбции. Кроме того, для более гидратообразующего газа (Хе) данное влияние более значительно.

Получено, что состав CH_4 в газогидратной фазе ниже, чем в газовой фазе, в то время как составы CO_2 и Хе в газогидратной фазе выше по сравнению с газовой фазой.

Как видно из Таблицы 9, фактор разделения Хе/ CH_4 в 2 раза больше, чем Хе/ CO_2 . Это связано с большей разницей в давлениях диссоциации газового гидрата Хе и CH_4 ($P_{\text{дис}}(\text{Хе})=0.21$ МПа, $P_{\text{дис}}(\text{CH}_4)=2.99$ МПа), чем Хе и CO_2 ($P_{\text{дис}}(\text{Хе})=0.21$ МПа, $P_{\text{дис}}(\text{CO}_2)=0.91$ МПа) при $T=272.15$ К. Большее давление диссоциации газового гидрата CH_4 связано с меньшей глубиной

межмолекулярной потенциальной ямы, что приводит к меньшей энергии взаимодействия молекул воды и газа. Математически, в работе [204] показано, что давление диссоциации газового гидрата чувствительно к потенциальным параметрам: большее значение глубины межмолекулярной потенциальной ямы приводит к большему значению объемного интеграла, следовательно, к меньшему давлению диссоциации газового гидрата.

В связи с тем, что при более низкой температуре процесс гидратообразования происходит быстрее, рассмотрим процесс гидратообразования при $T=272.15$ К.

Для рассмотрения эффективности газогидратного извлечения, представленного в Таблице 9, рассмотрим смесевое и компонентное извлечение газов в газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) при добавлении водного раствора Na-ЛС (0.30 мас.%) при направленной, при постоянном давлении, непрерывной и непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации через 4 ч после начала процесса гидратообразования при $T=272.15$ К (Рисунок 21).

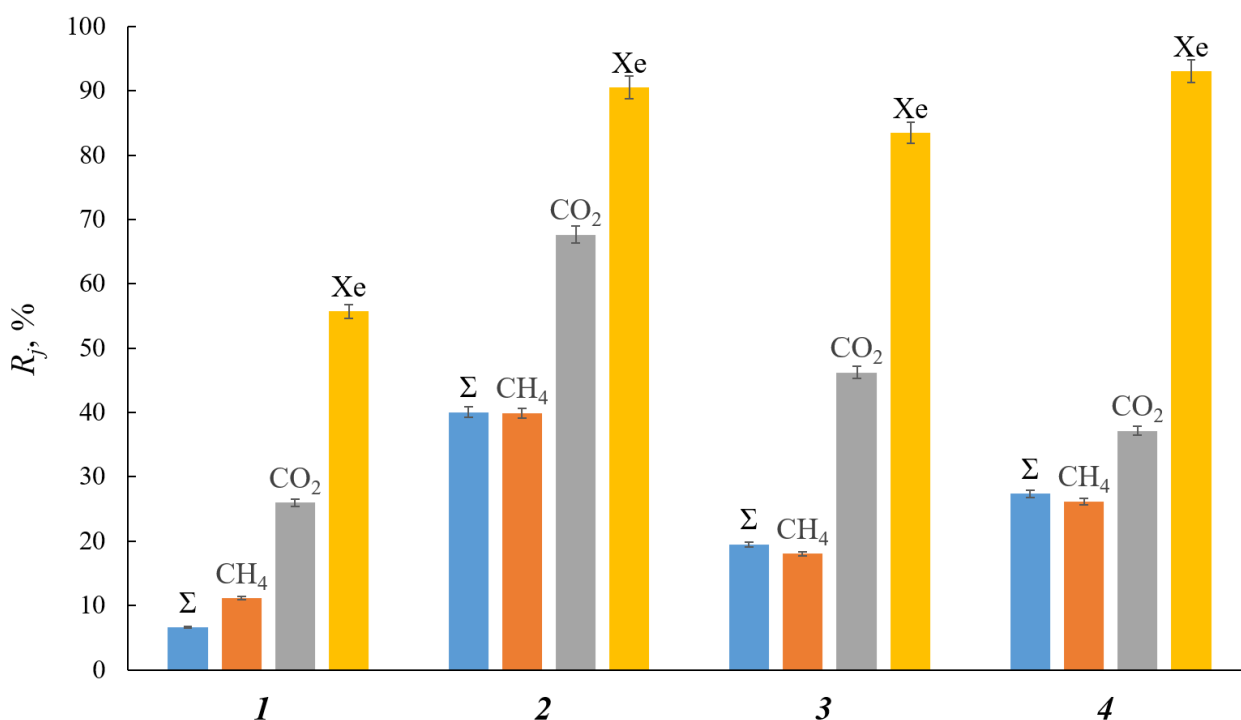


Рисунок 21. Смесевое (Σ) и компонентное извлечение газов в газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) при добавлении водного раствора кинетического промотора гидратообразования лаурилсульфата натрия (Na-ЛС) (0.30 мас.%) через 4 ч после начала процесса гидратообразования при $T=272.15$ К при реализации: **1** направленной газогидратной кристаллизации, **2** при постоянном давлении газогидратной кристаллизации, **3** непрерывной газогидратной кристаллизации, **4** непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации

Из Рисунка 21 следует, что газогидратное извлечение CH_4 при реализации всех режимов не превышает 39.90%. Это означает, что концентрирование основного компонента природного

газа возможно в газовой фазе из-за более высокого давления диссоциации газового гидрата по сравнению с примесными компонентами. Из Рисунка 21 следует, что при непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации концентрация CH_4 в газогидратной фазе в 1.45 раз больше, чем при непрерывной кристаллизации. Однако в связи с преимущественным заполнением CH_4 малых газогидратных полостей (Таблица 8), CH_4 не будет влиять на концентрацию Хе (Хе преимущественно заполняет большие газогидратные полости).

Как показано на Рисунке 21, при направленной газогидратной кристаллизации, которая является наиболее изученным режимом, газогидратное извлечение Хе ($R(\text{Хе})=55.73\%$) является минимальным среди других режимов. Газогидратное извлечение Хе ($R(\text{Хе})=83.45\%$) при непрерывной кристаллизации в 1.50 раз больше, чем при направленной кристаллизации. Это связано с тем, что при непрерывной газогидратной кристаллизации поток слабо гидратообразующих газов постоянно отводится, что приводит к преимущественному заполнению газогидратных полостей наиболее гидратообразующим газом (Хе).

Из Рисунка 21 получено, что максимальное газогидратное извлечение Хе составляет 93.05% при непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации. Это связано с низкой концентрацией CO_2 (конкурирующий с Хе газ) в газогидратной фазе. Из Рисунка 21 можно сделать вывод, что газогидратное извлечение CO_2 при непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации в 1.24 раза меньше, чем при непрерывной кристаллизации. Это означает, что при непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации почти половина CO_2 отводится через мембрану.

Также, Рисунок 21 показывает, что максимальное газогидратное извлечение смеси составляет 40.05% при кристаллизации при постоянном давлении. Это объясняется большим переходом газовой смеси в газогидратную фазу в связи с отсутствием сброса газа и сохранением высокого давления при газогидратной кристаллизации.

Таким образом, выбор оптимального режима при извлечении Хе из природного газа определяется необходимой степенью очистки природного газа.

Далее рассмотрим экспериментально полученные газовые проницаемости CH_4 , CO_2 , Хе и идеальную селективность Хе/ CH_4 и CO_2 /Хе для МДК-1 мембраны при $T=298.15$ К и $P=0.11$ МПа (Таблица 10), а также коэффициенты диффузии и сорбции для CH_4 , CO_2 , Хе в МДК-1 мембране при $T=298.15$ К (Таблица 11).

Таблица 10 - Значения коэффициента проницаемости и идеальной селективности для МДК-1 мембраны при $T=298.15$ К и $P=0.11$ МПа

P_j , Баррер	α_j
----------------	------------

CH ₄	CO ₂	Хе	Хе/CH ₄	CO ₂ /Хе
230.00	1820.00	1150.00	5.00	1.58

1 Баррер=3.35·10⁻¹⁶ моль·м/(м²·с·Па)

Таблица 11 - Значения коэффициента диффузии и сорбции в МДК-1 мембране при T=298.15 К

$D_j \cdot 10^{-10}, \text{ м}^2/\text{с}$			$S_j \cdot 10^{-3}, \text{ моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$		
CH ₄	CO ₂	Хе	CH ₄	CO ₂	Хе
3.21	3.36	3.04	0.24	1.81	1.27

Таблица 10 показывает, что идеальная мембранная селективность МДК-1 мембраны для CO₂/Хе равна 1.58. Однако несмотря на такое малое значение, мембранный процесс, выполняемый в тех же условиях (температура, давление, скорость отбора), что и непрерывное разделение, обеспечивает повышенную эффективность разделения, что приводит к увеличению извлечения Хе более чем на 10%. Поскольку разделение осуществлялось при низкой температуре (272.15 и 274.15 К) и высоком давлении (выше 2.00 МПа), эффективная (реальная) мембранная селективность увеличивается.

Как видно из Таблицы 11, коэффициенты диффузии для МДК-1 мембраны для CH₄, CO₂, Хе сопоставимы. Между тем, коэффициент сорбции для CH₄ на порядок ниже, чем для CO₂ и Хе. Исходя из этого, мембранное газоразделение Хе в основном определяется вкладом сорбционной составляющей. Кроме того, разделение происходило при низкой температуре и высоком давлении, что приводило к увеличению эффективности сорбции. Таким образом, эти два фактора приводят к увеличению селективности мембраны, что приводит к увеличению газогидратного извлечения Хе.

Далее рассмотрим газогидратное поглощение Хе в газовой смеси CH₄ (94.85 мол.%) - CO₂ (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) при добавлении водного раствора Na-ЛС (0.30 мас.%) при направленной, при постоянном давлении, непрерывной и непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации в течение 4 ч при T=272.15 К (Рисунок 22).

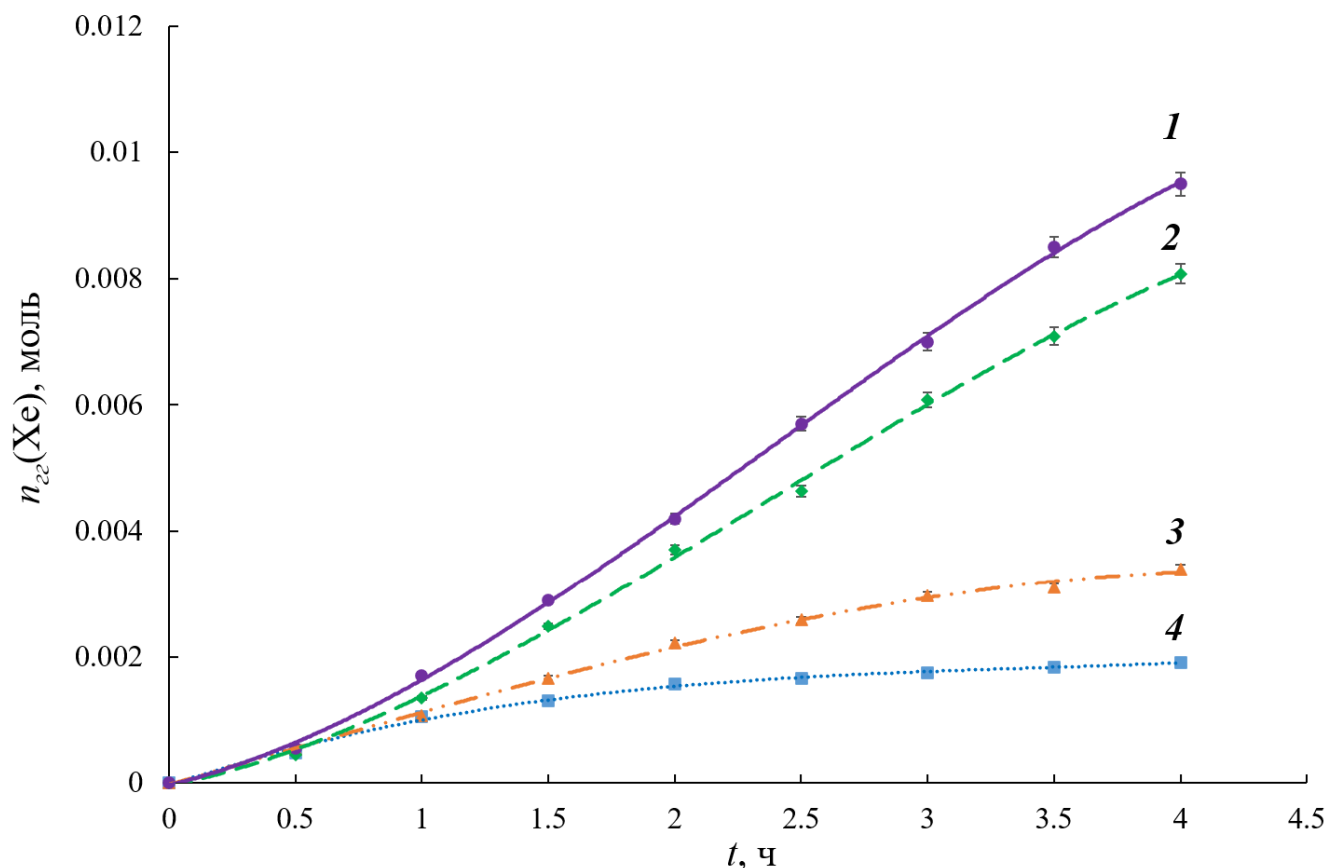


Рисунок 22. Газогидратное поглощение Xe в газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Xe (0.15 мол.%) при добавлении водного раствора Na-ЛС (0.30 мас.%) в течение 4 ч при $T=272.15$ К при реализации: *1* непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации, *2* непрерывной газогидратной кристаллизации, *3* при постоянном давлении газогидратной кристаллизации, *4* направленной газогидратной кристаллизации

Как показано на Рисунке 22, экспериментальное газогидратное поглощение Xe представлено полиномом третьей степени, который наиболее точно соответствует искомой поверхности.

Из Рисунка 22 можно сделать вывод, что максимальное газогидратное поглощение Xe составляет 0.0095 моль при непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации. Это связано с тем, что поток разделяется на три зоны, таким образом обеспечивается наиболее эффективное разделение газовой смеси.

В случае непрерывной газогидратной кристаллизации, газогидратное поглощение Xe через 4 ч после начала гидратообразования в 1.18 раз меньше, чем при непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации. Также обе кривые имеют качественное согласие. Установлено, что через 8 ч после начала гидратообразования, режимы непрерывной и непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации достигают квазиравновесия (дальнейшее уменьшение давления в системе не более $1.00 \cdot 10^{-2}$ МПа).

При направленной и при постоянном давлении газогидратной кристаллизации, газогидратное поглощение Хе изменяется незначительно, и максимальное газогидратное поглощение Хе через 4 ч после начала процесса гидратообразования составляет 0.002 и 0.003 моль, соответственно. В случае данных режимов, газогидратное поглощение Хе увеличивается относительно быстро только вначале гидратообразования (до 2 ч), затем диффузия Хе уменьшается. Газогидратное поглощение Хе достигает квазиравновесия через 3 и 3.5 ч при направленной и при постоянном давлении газогидратной кристаллизации, соответственно.

Рисунок 22 также показывает, что до 0.5 ч при реализации всех режимов газогидратное поглощение Хе имеет одинаковое значение (поглощение Хе составляет 0.0005 моль при $t=0.5$ ч), что означает одинаково быструю начальную нуклеацию газового гидрата.

Далее рассмотрим скорость гидратообразования Хе в газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) при добавлении водного раствора Na-ЛС (0.30 мас.%) при направленной, при постоянном давлении, непрерывной и направленной мембранно-газогидратной кристаллизации в течение 4 ч при $T=272.15$ К (Рисунок 23).

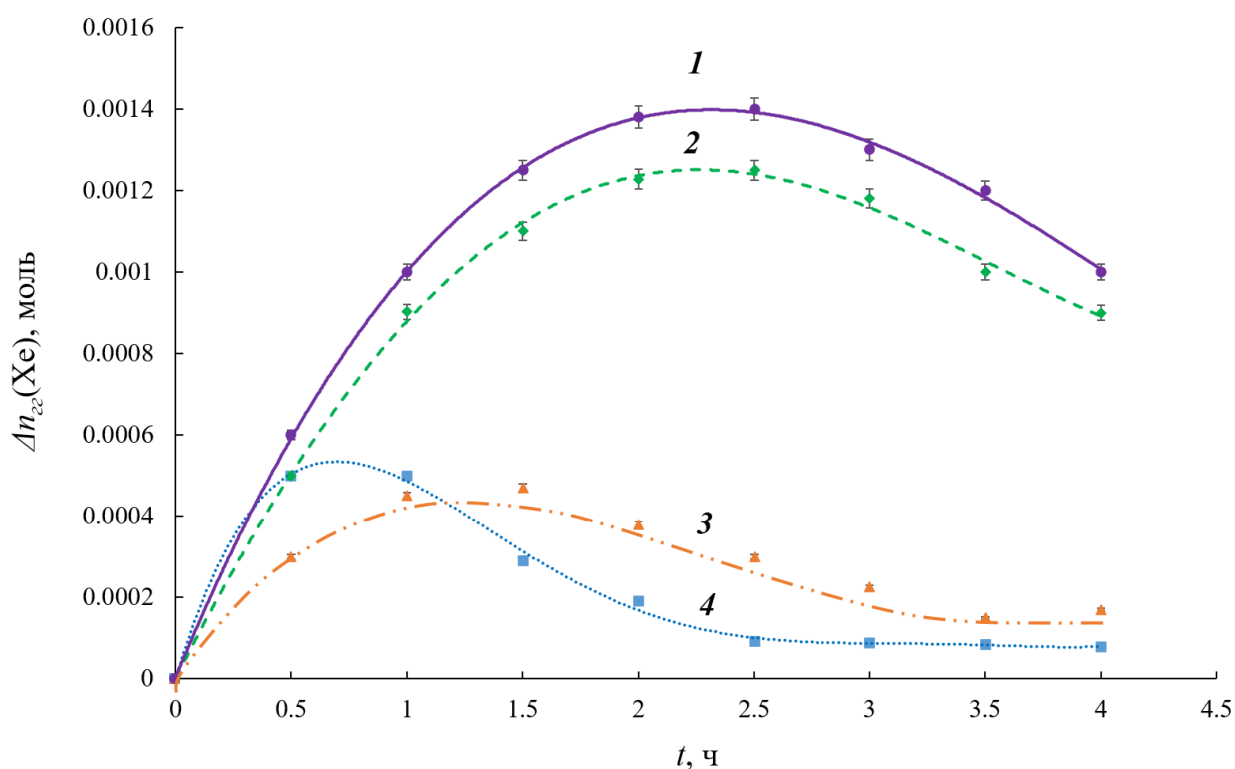


Рисунок 23. Скорость гидратообразования Хе в газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) при добавлении водного раствора Na-ЛС (0.30 мас.%) в течение 4 ч при $T=272.15$ К при реализации: **1** непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации, **2** непрерывной газогидратной кристаллизации, **3** при постоянном давлении газогидратной кристаллизации, **4** направленной газогидратной кристаллизации

Как показано на Рисунке 23, экспериментальная скорость гидратообразования Хе представлена полиномом четвертой степени, который наиболее точно соответствует искомой поверхности.

Рисунок 23 показывает, что скорость гидратообразования Хе при непрерывной и непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации вначале гидратообразования резко увеличивается, и достигает максимума через 2.5 ч. Затем диффузия Хе в газогидратную фазу уменьшается из-за заполнения большей части больших газогидратных полостей.

В случае направленной газогидратной кристаллизации, скорость гидратообразования Хе достигает максимума до 1 ч. Это объясняется увеличением диффузии Хе в газогидратную фазу вначале процесса гидратообразования. Далее адсорбция Хе газогидратными полостями уменьшается из-за заполнения больших газогидратных полостей CO_2 .

В случае кристаллизации при постоянном давлении, максимальная скорость гидратообразования Хе находится правее по сравнению с направленной кристаллизацией и максимальна при $t=1$ ч. Далее уменьшается более медленно по сравнению с направленной газогидратной кристаллизацией. Это связано с тем, что при газогидратной кристаллизации при постоянном давлении адсорбция Хе газогидратными полостями уменьшается более медленно по сравнению с направленной газогидратной кристаллизацией. Таким образом, создаются условия для дальнейшего заполнения Хе больших газогидратных полостей.

4.5. Расчет коэффициента газогидратного распределения ксенона при разделении многокомпонентной метансодержащей газовой смеси

В настоящее время экспериментальные исследования процесса гидратообразования природного газа проводятся на метансодержащих смесях с небольшим количеством компонентов (от двух до четырех). Кроме того, имеется мало данных о гидратообразовании $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$. В связи с этим, математически смоделирован коэффициент газогидратного распределения Хе при разделении многокомпонентных метансодержащих газовых смесей. Состав рассматриваемых газовых смесей:

1. CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (0.50–8.00 мол.%) - $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Хе (0.15 мол.%)
2. CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (4.00 мол.%) - $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30–4.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%)

3. CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (0.30–5.00 мол.%) - C_3H_8 (4.00 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Xe (0.15 мол.%)

4. CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (4.00 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (0.50–3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Xe (0.15 мол.%)

5. CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (0.50–10.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (4.00 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Xe (0.15 мол.%)

Для обеспечения оптимальных условий и дальнейшего его транспорта природный газ должен поступать на установки комплексной подготовки газа под давлением не ниже 4.00–6.00 МПа, в зависимости от рабочего давления магистрального газопровода [205]. В связи с этим, моделирование проводилось при давлениях диссоциации газовых гидратов, а также при 4.00 и 8.00 МПа в диапазоне температур, равном 273.15–283.15 К.

Коэффициент газогидратного распределения зависит от многих факторов, например, от температуры и давления процесса, состава газовой смеси, присутствия промоторов процесса гидратообразования и т.д. В связи с этим, рассмотрим зависимость коэффициента газогидратного распределения извлекаемого компонента – Xe из газовой смеси CH_4 (80.05 мол.%) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (0.50 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Xe (0.15 мол.%), приближенной к составу природного газа, от температуры процесса при давлениях диссоциации газовых гидратов (Рисунок 24).

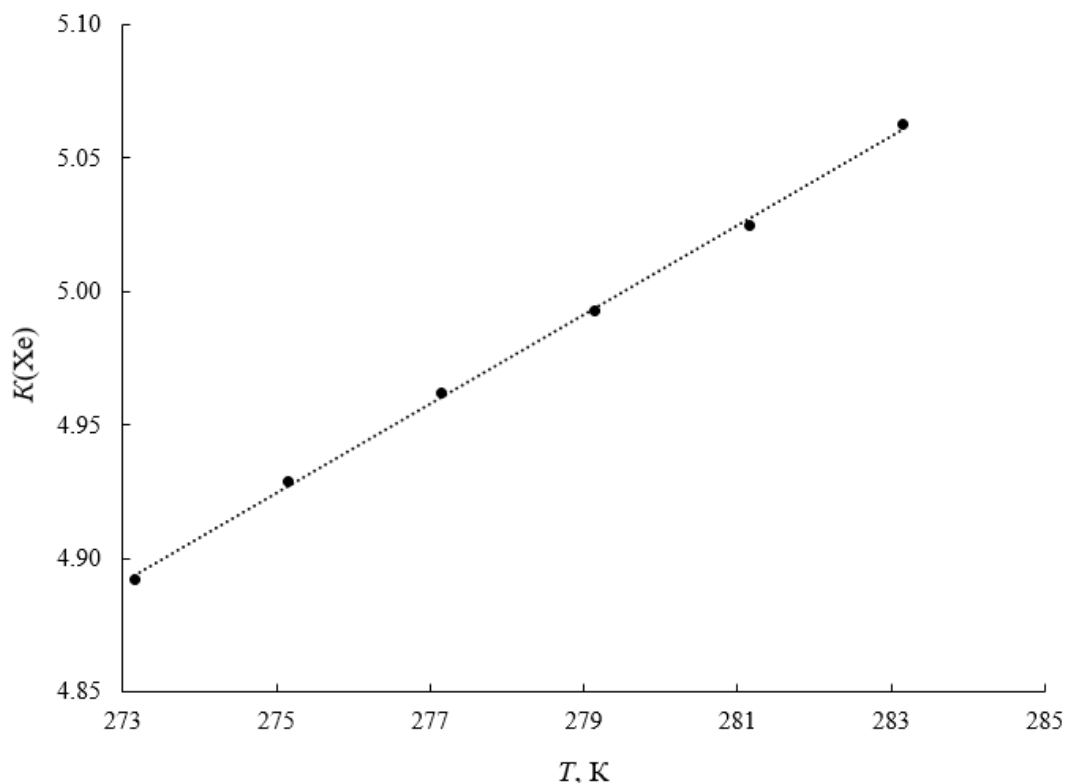


Рисунок 24. Влияние температуры на коэффициент газогидратного распределения Хе в газовой смеси CH_4 (80.05 мол.%) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (0.50 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Хе (0.15 мол.%)

Из Рисунка 24 видно, что коэффициент газогидратного распределения Хе увеличивается при увеличении температуры. Это связано с увеличением процента заполненных Хе малых и больших газогидратных полостей в связи с уменьшением процента заполненных C_3H_8 и $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ больших газогидратных полостей (в 1.21 и 1.27 раз, соответственно). Таким образом, заполнение газами газогидратных полостей при увеличении температуры процесса различно. В связи с этим, рассмотрим температурную зависимость заполнения газогидратных полостей в газовой смеси CH_4 (80.05 мол.%) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (0.50 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) при давлениях диссоциации газовых гидратов (Таблицы 12-13).

Таблица 12 - Заполнение малых газогидратных полостей (Q_1) в модельной газовой смеси CH_4 (80.05 мол.%) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (0.50 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) при давлениях диссоциации газовых гидратов

T, K	$Q_1, \%$								
	CH_4	C_2H_6	CO_2	C_3H_8	$\text{n-C}_4\text{H}_{10}$	N_2	H_2S	Хе	Σ
273.15	52.90	$2.97 \cdot 10^{-3}$	1.50	0	0	0.04	10.96	0.68	66.08
275.15	55.80	$3.20 \cdot 10^{-3}$	1.57	0	0	0.04	11.08	0.70	69.19
277.15	58.62	$3.42 \cdot 10^{-3}$	1.63	0	0	0.05	11.12	0.71	72.13
279.15	61.37	$3.62 \cdot 10^{-3}$	1.69	0	0	0.05	11.07	0.71	74.90
281.15	64.09	$3.80 \cdot 10^{-3}$	1.73	0	0	0.06	10.93	0.72	77.53
283.15	66.80	$3.93 \cdot 10^{-3}$	1.77	0	0	0.07	10.68	0.71	80.03

Таблица 13 - Заполнение больших газогидратных полостей (Q_2) в модельной газовой смеси CH_4 (80.05 мол.%) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (0.50 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) при давлениях диссоциации газовых гидратов

T, K	$Q_2, \%$								
	CH_4	C_2H_6	CO_2	C_3H_8	$\text{n-C}_4\text{H}_{10}$	N_2	H_2S	Хе	Σ
273.15	8.65	47.44	1.97	35.68	4.53	$2.54 \cdot 10^{-3}$	0.33	0.27	98.86
275.15	9.24	47.99	2.07	34.66	4.39	$2.90 \cdot 10^{-3}$	0.34	0.28	98.97
277.15	9.91	48.55	2.17	33.56	4.23	$3.33 \cdot 10^{-3}$	0.35	0.29	99.06

279.15	10.67	49.10	2.28	32.38	4.04	$3.86 \cdot 10^{-3}$	0.36	0.30	99.14
281.15	11.57	49.65	2.41	31.06	3.82	$4.51 \cdot 10^{-3}$	0.38	0.31	99.21
283.15	12.67	50.19	2.55	29.58	3.56	$5.35 \cdot 10^{-3}$	0.39	0.32	99.27

Из Таблиц 12-13 следует, что при увеличении температуры процесса от 273.15 до 283.15 К суммарное заполнение малых и больших газогидратных полостей газами CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , N_2 , H_2S , Xe увеличивается, а газами C_3H_8 , $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ уменьшается. Различное заполнение малых и больших газогидратных полостей при увеличении температуры, вероятно, связано с различным изменением констант Ленгмюра. В связи с этим рассмотрим зависимость констант Ленгмюра для C_3H_8 и $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ в больших газогидратных полостях (C_2) от температуры процесса (Рисунки 25-26).

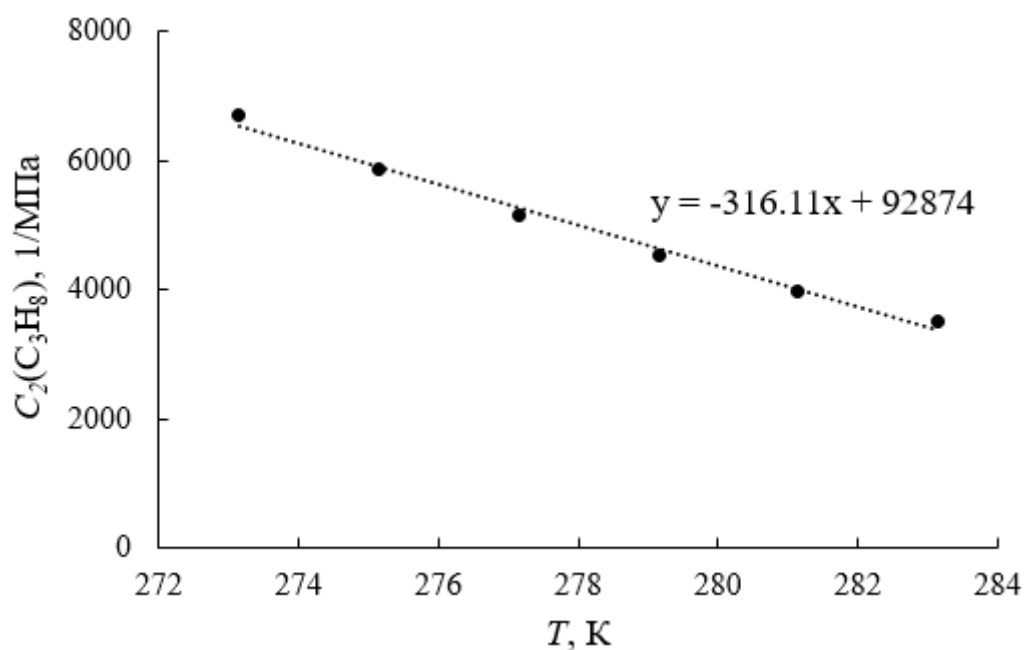


Рисунок 25. Зависимость констант Ленгмюра для C_3H_8 в больших газогидратных полостях от температуры процесса

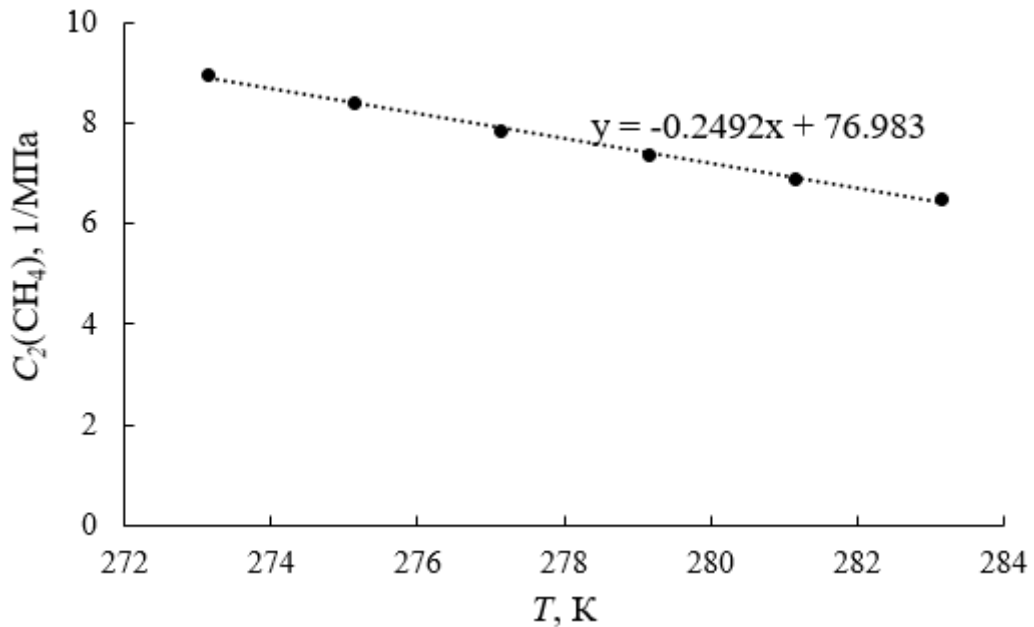


Рисунок 26. Зависимость констант Ленгмюра для CH₄ в больших газогидратных полостях от температуры процесса

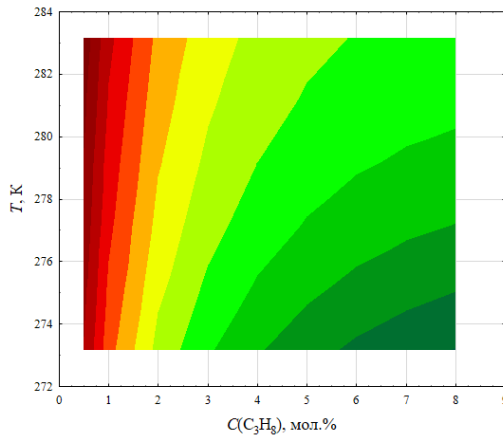
Из Рисунков 25-26 следует, что константы Ленгмюра для C₃H₈ и CH₄ уменьшаются с увеличением температуры процесса. Это связано с ухудшением адсорбции газа полостями газового гидрата при повышении температуры процесса. Однако наклон температурной зависимости констант Ленгмюра для C₃H₈ в больших газогидратных полостях намного больше, чем такой же наклон для CH₄. Таким образом, при повышении температуры процесса газ с большим температурным изменением константы Ленгмюра будет соответствовать общепринятой зависимости ухудшения адсорбции газа полостями газогидрата с повышением температуры. Таким образом, при уменьшении температуры процесса происходит конкурирующая адсорбция за заполнение газогидратных полостей. Преимущества конкурирующей адсорбции C₃H₈ могут быть объяснены высоким сродством к заполнению газогидратных полостей, следовательно, большей силой Ван-дер-Ваальса.

Рассматриваемая газовая смесь CH₄ (80.05 мол.%) - C₂H₆ (8.00 мол.%) - CO₂ (5.00 мол.%) - C₃H₈ (0.50 мол.%) - н-C₄H₁₀ (3.00 мол.%) - N₂ (3.00 мол.%) - H₂S (0.30 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) образует КС-II. Из Таблиц 12-13 видно, что молекулы C₂H₆, C₃H₈, н-C₄H₁₀ могут занимать только большие газогидратные полости КС-II из-за большего молекулярного диаметра по сравнению с другими рассматриваемыми газами. Молекулярные диаметры рассматриваемых газов уменьшаются в следующем порядке: $d(\text{н-C}_4\text{H}_{10})=7.10 \text{ \AA} > d(\text{C}_3\text{H}_8)=6.28 \text{ \AA} > d(\text{C}_2\text{H}_6)=5.50 \text{ \AA} > d(\text{CO}_2)=5.12 \text{ \AA} > d(\text{H}_2\text{S})=4.58 \text{ \AA} = d(\text{Хе})=4.58 \text{ \AA} > d(\text{CH}_4)=4.36 \text{ \AA} > d(\text{N}_2)=4.10 \text{ \AA}$ [13]. Средний диаметр малых и больших газогидратных полостей КС-II составляет 7.82 и 9.46 Å, соответственно [13]. Газовые молекулы не могут находиться ближе 2.50–3.00 Å от стенок

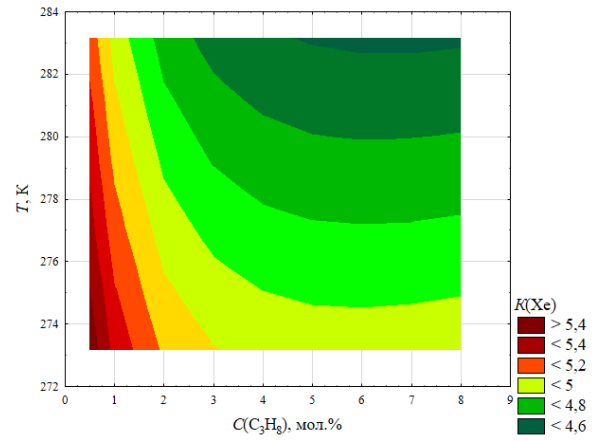
газогидратной полости [204]. Таким образом, существуют физико-химические / структурные ограничения при заполнении молекулами $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, C_3H_8 , C_2H_6 малых газогидратных полостей КС-II. Из-за меньшего диаметра молекулы CH_4 , N_2 , H_2S , Xe в большей степени заполняют малые газогидратные полости КС-II. Молекулы CO_2 заполняют как малые, так и большие газогидратные полости КС-II. Суммарное заполнение малых и больших газогидратных полостей при $T=275.15$ К составляет 69.19 и 98.97%, соответственно (Таблицы 12-13). Таким образом, малые газогидратные полости КС-II заполнены газовыми молекулами не полностью. Однако большие газогидратные полости заполнены газовыми молекулами почти полностью. Таким образом, газовый гидрат является стабильным.

Одним из параметров, определяющих процент заполненных газогидратных полостей является давление диссоциации газовых гидратов. Газ с меньшим давлением диссоциации газовых гидратов будет обладать лучшей способностью заполнить газогидратную полость. Давления диссоциации газовых гидратов (P_{duc}) индивидуальных компонентов природного газа при $T=275.15$ К, рассчитанные в среде Aspen HYSYS V10, уменьшаются в следующем порядке: $P_{duc}(\text{N}_2)=19.90$ МПа $>$ $P_{duc}(\text{CH}_4)=3.14$ МПа $>$ $P_{duc}(\text{CO}_2)=1.39$ МПа $>$ $P_{duc}(\text{C}_2\text{H}_6)=0.60$ МПа $>$ $P_{duc}(\text{C}_3\text{H}_8)=0.25$ МПа $>$ $P_{duc}(\text{Xe})=0.19$ МПа $>$ $P_{duc}(\text{H}_2\text{S})=0.11$ МПа. Данные о равновесии индивидуального газового гидрата $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ [206] отсутствуют, т.к. индивидуальный газовый гидрат $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ не может быть образован. Из рассматриваемых нами компонентов природного газа наиболее трудно заполняющим газогидратные полости является N_2 , а лучшими гидратообразующими свойствами обладает H_2S . Данное предположение подтверждает наибольшее значение среднего процента заполненных H_2S малых и больших газогидратных полостей по сравнению с начальной концентрацией H_2S в паровой фазе по сравнению с другими рассматриваемыми компонентами. Газы с близкими давлениями диссоциации газовых гидратов, например, Xe и H_2S после окончания процесса гидратообразования возможно разделить другими методами газоразделения, например, с использованием мембранного газоразделения. Т.к. проницаемость H_2S через полимерную полуволоконную мембрану на основе полисульфона на порядок больше проницаемости Xe . Разделение после окончания процесса гидратообразования C_3H_8 – компонента природного газа с близким к Xe давлением диссоциации газовых гидратов возможно с использованием технологии низкотемпературной ректификации.

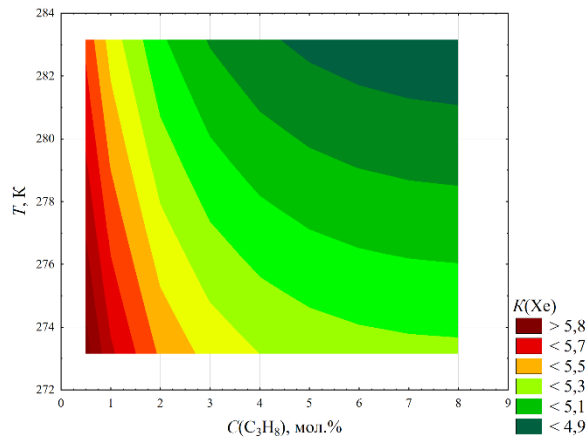
Далее, рассмотрим влияние изменения концентрации C_3H_8 , H_2S , CO_2 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, C_2H_6 в температурном диапазоне 273.15–283.15 К на коэффициент газогидратного распределения Xe при давлениях диссоциации газовых гидратов, 4.00 и 8.00 МПа (Рисунки 27-31).



$P = P_{оис}$

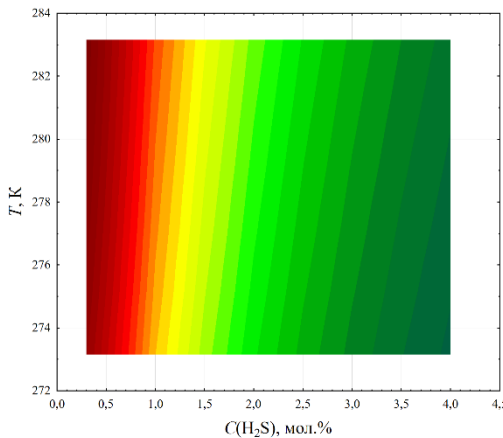


$P = 4.00$ МПа

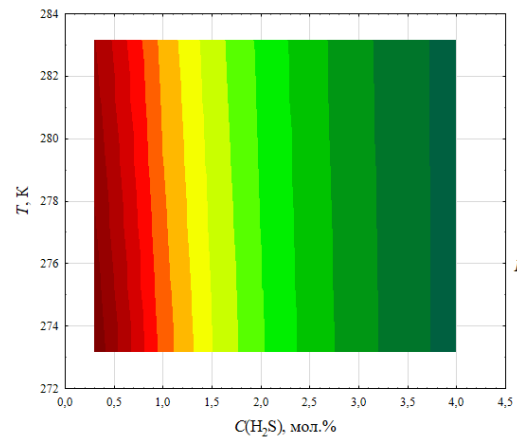


$P = 8.00$ МПа

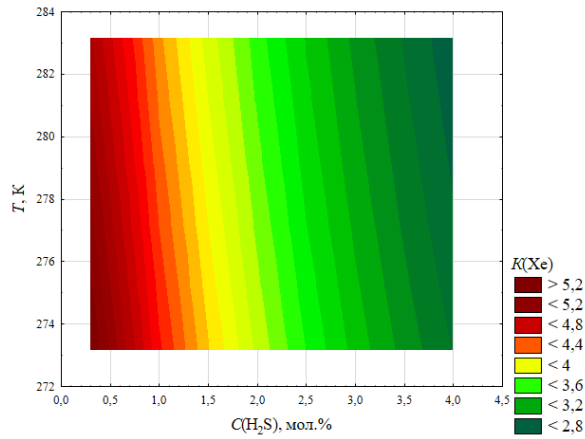
Рисунок 27. Влияние концентрации C_3H_8 и температуры процесса на коэффициент газогидратного распределения Xe в газовой смеси CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (0.50–8.00 мол.%) - $n-C_4H_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Xe (0.15 мол.%)



$P = P_{оис}$

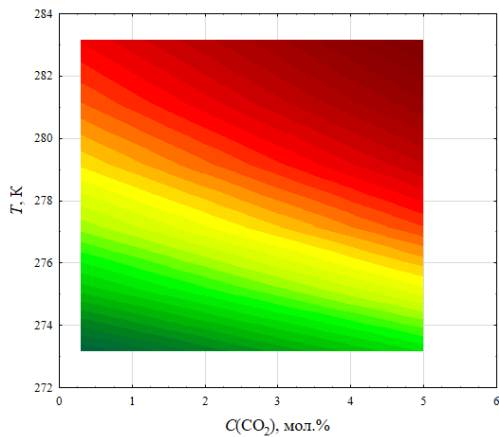


$P = 4.00$ МПа

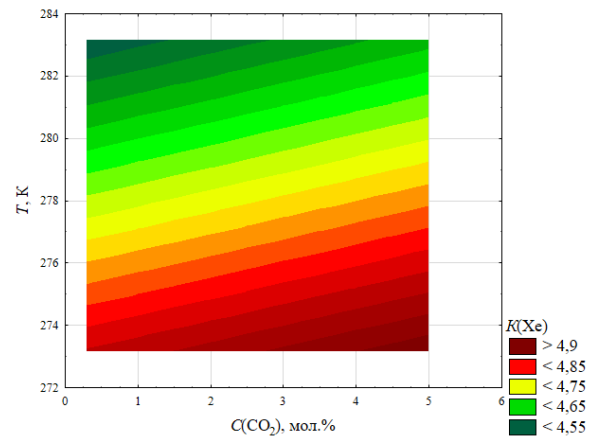


$P=8.00$ МПа

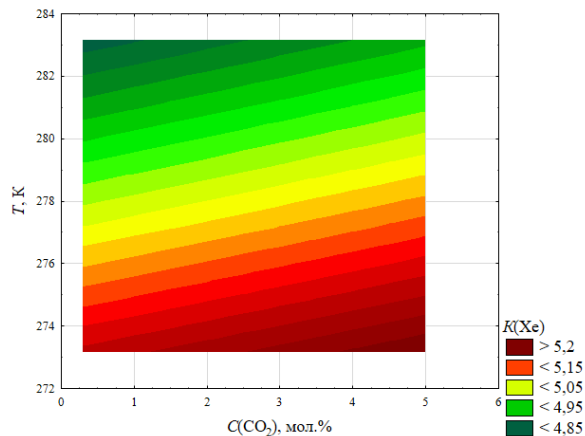
Рисунок 28. Влияние концентрации H_2S и температуры процесса на коэффициент газогидратного распределения Xe в газовой смеси CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (4.00 мол.%) - $n-C_4H_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30–4.00 мол.%) - Xe (0.15 мол.%)



$P=P_{дис}$



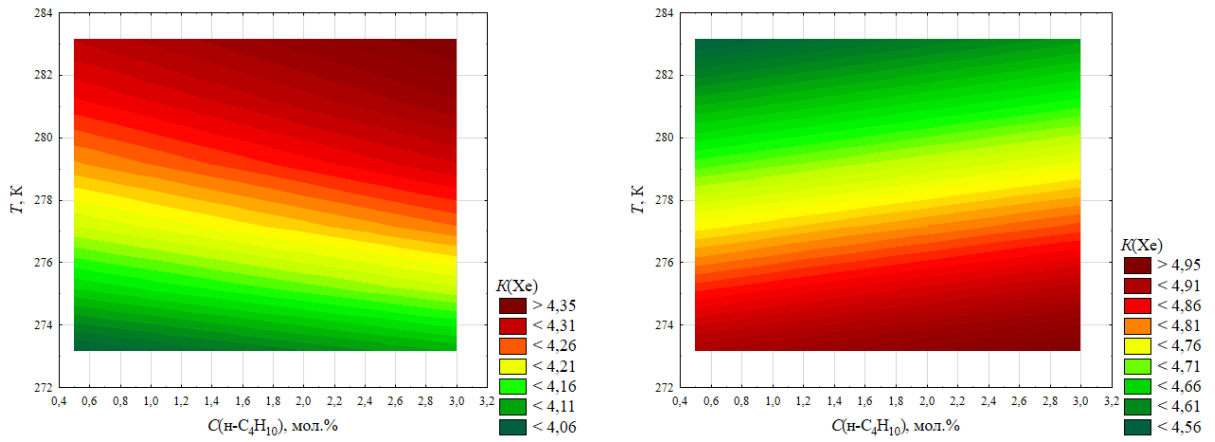
$P=4.00$ МПа



$P=8.00$ МПа

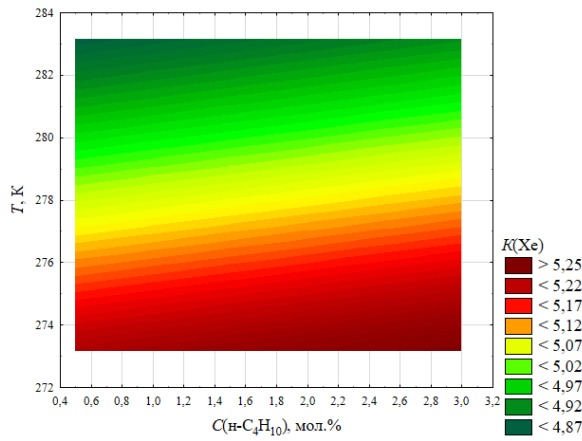
Рисунок 29. Влияние концентрации CO_2 и температуры процесса на коэффициент газогидратного распределения Xe в газовой смеси CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (8.00 мол.%)

- CO₂ (0.30–5.00 мол.%) - C₃H₈ (4.00 мол.%) - н-C₄H₁₀ (3.00 мол.%) - N₂ (3.00 мол.%) - H₂S (0.30 мол.%) - Xe (0.15 мол.%)



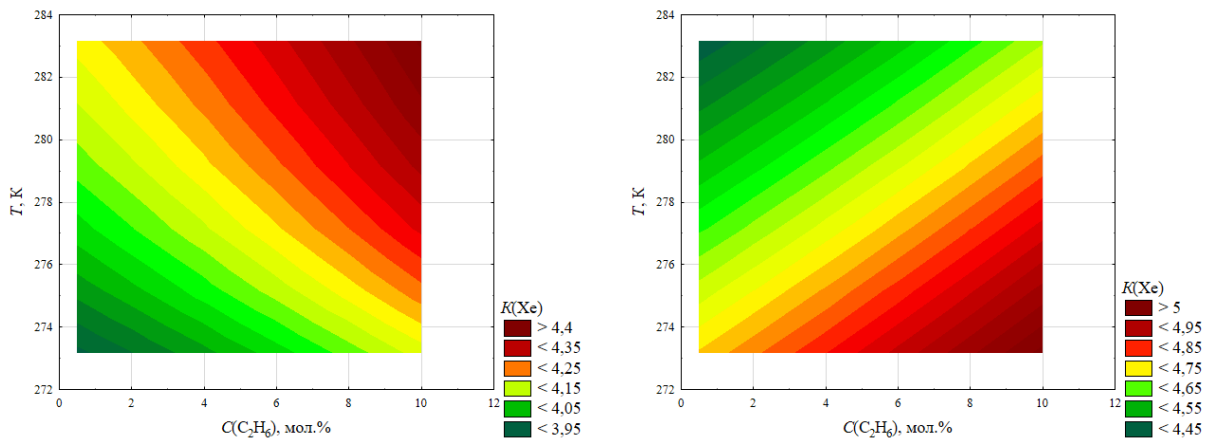
$P = P_{дис}$

$P = 4.00 \text{ МПа}$



$P = 8.00 \text{ МПа}$

Рисунок 30. Влияние концентрации н-C₄H₁₀ и температуры процесса на коэффициент газогидратного распределения Xe в газовой смеси CH₄ (состав нормирован) - C₂H₆ (8.00 мол.%) - CO₂ (5.00 мол.%) - C₃H₈ (4.00 мол.%) - н-C₄H₁₀ (0.50–3.00 мол.%) - N₂ (3.00 мол.%) - H₂S (0.30 мол.%) - Xe (0.15 мол.%)



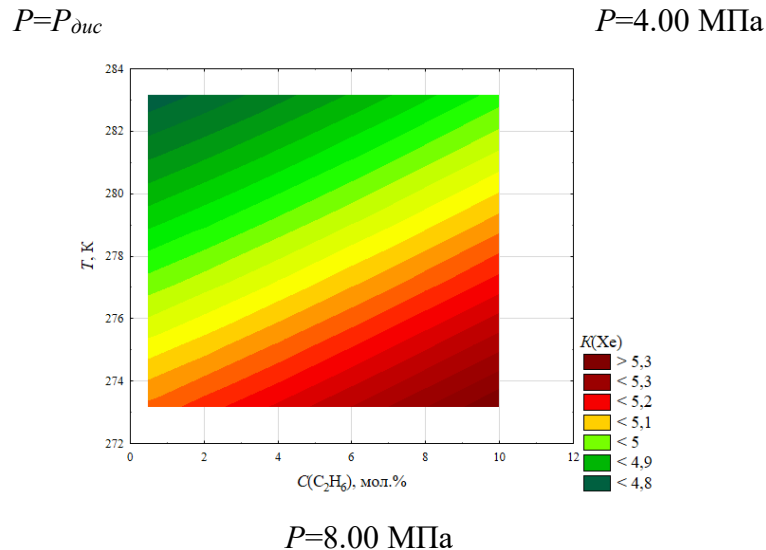


Рисунок 31. Влияние концентрации C_2H_6 и температуры процесса на коэффициент газогидратного распределения X_e в газовой смеси CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (0.50–10.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (4.00 мол.%) - $n-C_4H_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - X_e (0.15 мол.%)

Из Рисунков 27-31 следует, что при увеличении температуры процесса с увеличением давления диссоциации газовых гидратов рассматриваемых газовых смесей коэффициент газогидратного распределения X_e увеличивается, что было также показано на Рисунке 24. В случае постоянных давлений (4.00 и 8.00 МПа) коэффициент газогидратного распределения X_e уменьшается при увеличении температуры процесса. Это связано с ухудшением адсорбции X_e газогидратными полостями при увеличении температуры процесса.

Из Рисунков 27-31 видно, что температурная зависимость коэффициента газогидратного распределения X_e существенно различается в зависимости от компонента природного газа. Получено, что увеличение концентрации C_3H_8 и H_2S приводит к уменьшению коэффициента газогидратного распределения X_e . При увеличении концентрации $n-C_4H_{10}$, CO_2 , C_2H_6 коэффициент газогидратного распределения X_e увеличивается. Увеличение коэффициента газогидратного распределения X_e связано с пропорциональным уменьшением CH_4 , C_3H_8 , включенных в газогидратную фазу. Таким образом, низкие концентрации CH_4 и C_3H_8 в природном газе способствуют концентрированию X_e в газогидратной фазе.

Максимальный коэффициент газогидратного распределения X_e во всех рассматриваемых газовых смесях, равный 5.94, наблюдается при минимальной концентрации C_3H_8 в газовой смеси CH_4 (80.05 мол.%) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (0.50 мол.%) - $n-C_4H_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - X_e (0.15 мол.%) при $T=273.15$ К и $P=8.00$ МПа. Это объясняется меньшей концентрацией C_3H_8 в больших газогидратных полостях, что позволило X_e заполнить большие газогидратные полости. А также объясняется лучшей газовой адсорбцией в

газогидратных полостях при более низкой температуре процесса и увеличением сжимаемости газов в газогидратных полостях при высоком давлении, что приводит к увеличению концентрирования газов в газогидратной фазе.

Преимуществом присутствия C_3H_8 в газогидратной фазе является то, что C_3H_8 действует как термодинамический промотор гидратообразования, т.е. снижает давление диссоциации газовых гидратов. Кроме снижения давления C_3H_8 значительно улучшает кинетику гидратообразования [88].

Таким образом, для эффективного концентрирования Хе в газогидратной фазе необходим состав природного газа с минимальным содержанием C_3H_8 .

5. Моделирование выделения диоксида углерода из метансодержащих газовых смесей

5.1. Исследование растворимости газовой смеси CH_4 - CO_2 в водных растворах ТГФ - Na-ЛС

С целью определения движущей силы экспериментально исследована растворимость газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%). Исследование растворимости газовой смеси в водных растворах проводилось с использованием математически смоделированных данных о равновесии газовых гидратов для предотвращения образования газовых гидратов. Процесс растворения, исследованный на основе предложенной экспериментальной методики (раздел 3.3), показан на Рисунках 32-33.

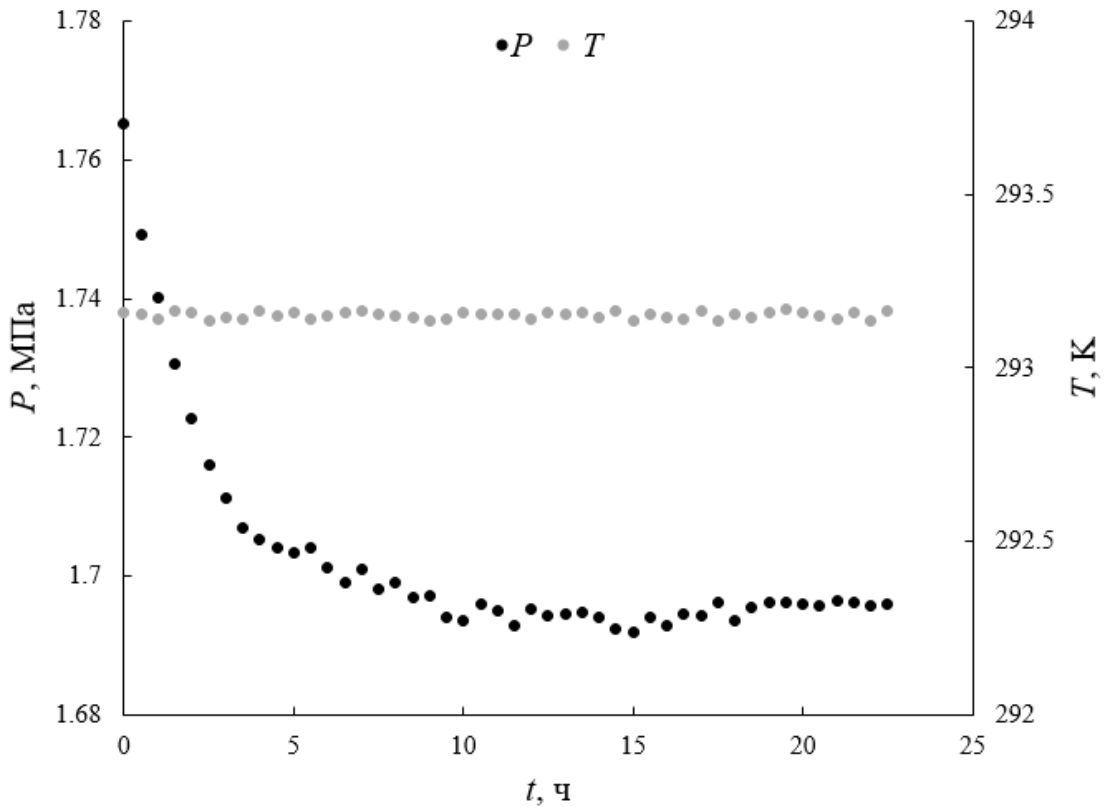


Рисунок 32. Зависимость давления и температуры процесса растворимости газа от времени для смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) - H_2O - ТГФ (3.80 мас.%) при $P=1.70$ МПа и $T=293.15$ К

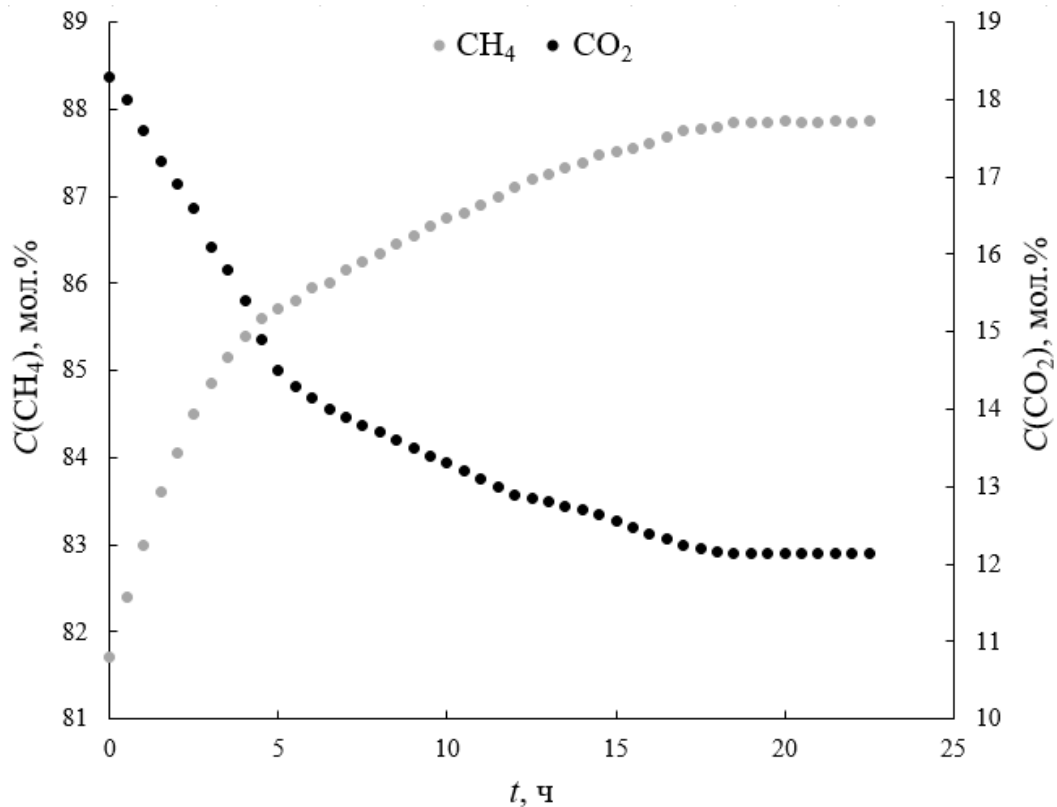


Рисунок 33. Зависимость концентрации CH_4 (левая ось) и CO_2 (правая ось) в газовой фазе в процессе растворимости газа от времени для смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) - H_2O - ТГФ (3.80 мас.%) при $P=1.70$ МПа и $T=293.15$ К

Согласно уравнению (55) была рассчитана растворимость газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах. Для каждой исследованной температуры давление квазиравновесия является равновесным давлением растворения. Результаты представлены в Таблицах 14-15.

Таблица 14 - Экспериментальная растворимость газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в растворах H_2O и H_2O - ТГФ (3.80 мас.%)

T , К	P , МПа	H_2O		H_2O - ТГФ (3.80 мас.%)	
		$x(\text{CH}_4)$, моль/моль	$x(\text{CO}_2)$, моль/моль	$x(\text{CH}_4)$, моль/моль	$x(\text{CO}_2)$, моль/моль
283.15	0.60	$4.09 \cdot 10^{-5}$	$6.46 \cdot 10^{-4}$	$2.62 \cdot 10^{-5}$	$6.39 \cdot 10^{-4}$
293.15	0.60	$3.94 \cdot 10^{-5}$	$4.88 \cdot 10^{-4}$	-	-
	1.00	$1.19 \cdot 10^{-4}$	$9.38 \cdot 10^{-4}$	$8.29 \cdot 10^{-5}$	$9.26 \cdot 10^{-4}$
	1.70	-	-	$2.65 \cdot 10^{-4}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$

Относительная стандартная неопределенность (u_r) $u_r(P)=0.0005$ МПа; расширенные неопределенности (U) $U(x)=1.87\%$, $U(T)=0.03$ К, которые были рассчитаны при коэффициенте охвата 2 с доверительной вероятностью 95%.

Таблица 15 - Экспериментальная растворимость газовой смеси CH₄ (81.70 мол.%) - CO₂ (18.30 мол.%) в растворах H₂O - Na-ЛС (0.30 мас.%) и H₂O - ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%)

T, К	P, МПа	H ₂ O - Na-ЛС (0.30 мас.%)		H ₂ O - ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%)	
		x(CH ₄), моль/моль	x(CO ₂), моль/моль	x(CH ₄), моль/моль	x(CO ₂), моль/моль
293.15	1.00	-	-	0.11·10 ⁻³	0.99·10 ⁻³
	1.30	-	-	0.37·10 ⁻³	1.10·10 ⁻³
	1.70	-	-	0.46·10 ⁻³	1.60·10 ⁻³
	2.30	0.62·10 ⁻³	1.88·10 ⁻³	0.55·10 ⁻³	1.82·10 ⁻³
	3.07	1.00·10 ⁻³	2.34·10 ⁻³	0.94·10 ⁻³	2.29·10 ⁻³
	3.70	1.50·10 ⁻³	2.91·10 ⁻³	-	-
	4.02	2.38·10 ⁻³	3.62·10 ⁻³	-	-
	5.04	3.36·10 ⁻³	4.28·10 ⁻³	-	-

Относительная стандартная неопределенность (u_r) $u_r(P)=0.0005$ МПа; расширенные неопределенности (U) $U(x)=1.87\%$, $U(T)=0.03$ К, которые были рассчитаны при коэффициенте охвата 2 с доверительной вероятностью 95%.

Известно, что растворимость газа в воде увеличивается при увеличении давления (при постоянной температуре) и понижении температуры (при постоянном давлении), что подтверждается данными Таблиц 14-15.

Также из Таблиц 14-15 видно, что растворимость CH₄ в водных растворах примерно на порядок ниже растворимости CO₂. Растворимость определяется балансом межмолекулярных сил между растворителем и растворенным веществом и изменением энтропии, которое сопровождает растворение. Таким образом, молекулы CO₂ обладают лучшей способностью образовывать водородные связи с молекулами воды по сравнению с молекулами CH₄. Т.к. гидратообразование происходит из водной фазы, разница в растворимости рассматриваемых компонентов природного газа (CH₄ и CO₂) подтверждает возможность их разделения технологией газогидратной кристаллизации.

Как следует из Таблиц 14-15, добавление ТГФ незначительно снижает растворимость CH₄ и CO₂ в водных растворах (в 1.01–1.56 раз). Поскольку H₂O смешивается с ТГФ (3.80 мас.%), вероятно, отсутствуют доступные молекулы ТГФ для растворения газов. Следовательно, количество свободной воды, доступной для растворения газа, незначительно уменьшается.

Также из Таблиц 14-15 можно сделать вывод, что при $T=293.15$ К, $P=1.00$ и 1.70 МПа при использовании раствора H₂O - ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) растворимость CH₄ и CO₂

незначительно выше по сравнению с раствором H_2O - ТГФ (3.80 мас.%). Для CH_4 и CO_2 в среднем в 1.53 и 1.06 раз, соответственно. Таким образом, добавление Na-ЛС позволяет незначительно увеличить растворимость газа, что позволит увеличить газогидратное извлечение. Предполагается, что увеличение растворимости газа связано с образованием гидрофобной связи между молекулой газа и цепями поверхностно-активного вещества. А также улучшение контакта газ-вода возможно за счет более низкого межфазного натяжения в присутствии Na-ЛС.

Различные стандартные, широко используемые термодинамические методы были рассмотрены в программном комплексе Aspen Plus V10 для расчета растворимости газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в растворах H_2O , H_2O - ТГФ (3.80 мас.%), H_2O - Na-ЛС (0.30 мас.%), H_2O - ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%). В Aspen Plus V10 включены параметры бинарного взаимодействия всех рассматриваемых компонентов. Полученные данные сравниваются с установленными нами экспериментальными данными. Были исследованы два типа методов: 1 – методы коэффициентов активности (NRTL, NRTL-RK, UNIFAC, UNIQUAC, Wilson), 2 – методы уравнения состояния (HYSR, HYSSRK, Peng-Rob, RK-Aspen, RK-Soave, SRK). Результаты представлены на Рисунках 34-41.

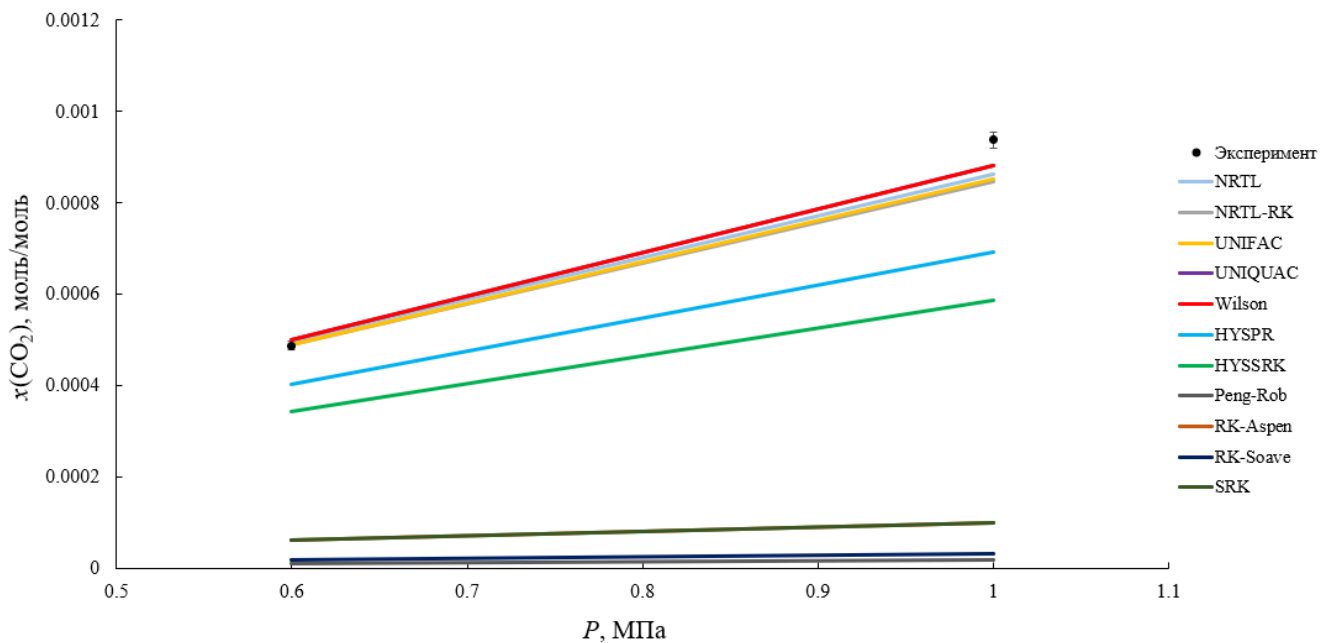
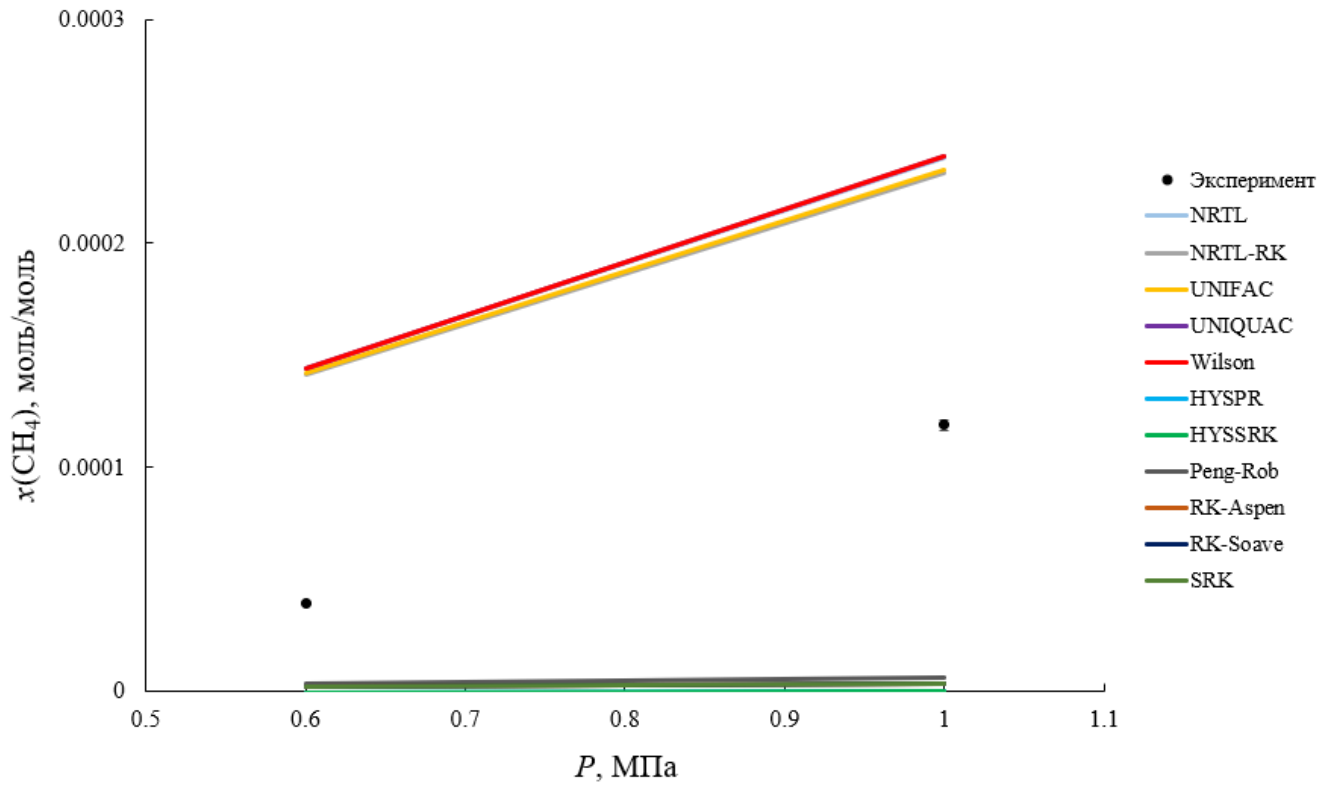
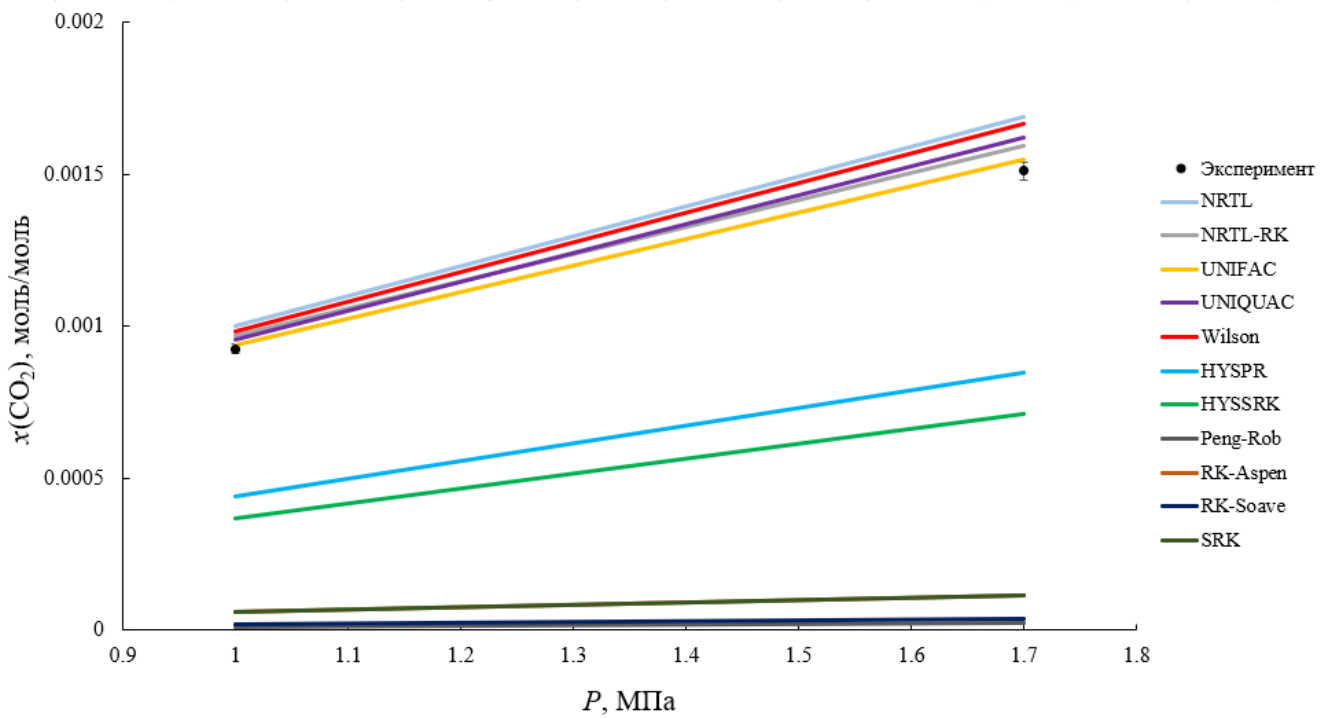


Рисунок 34. Растворимость CO_2 в H_2O при $T=293.15$ К

Рисунок 35. Растворимость CH_4 в H_2O при $T=293.15$ КРисунок 36. Растворимость CO_2 в растворе H_2O - ТГФ (3.80 мас.%) при $T=293.15$ К

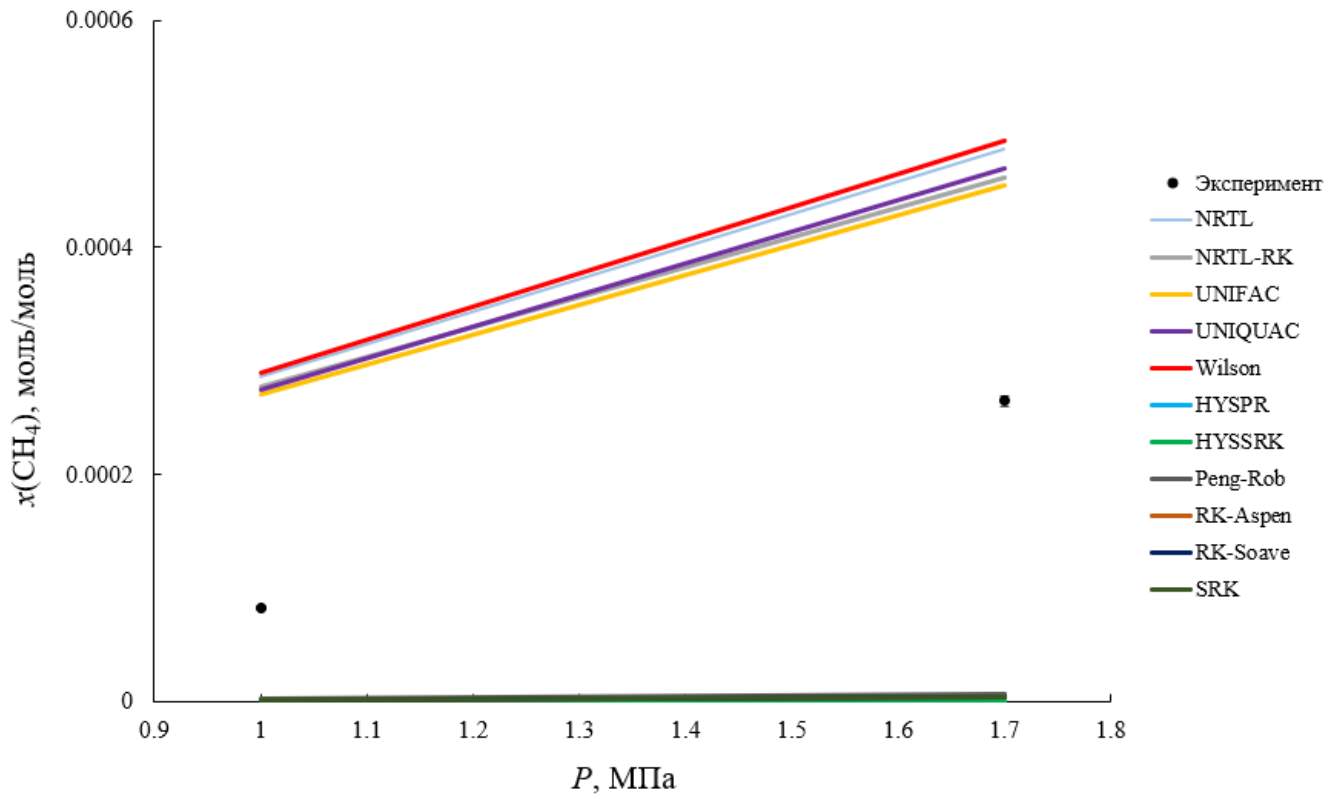


Рисунок 37. Растворимость CH_4 в растворе H_2O - ТГФ (3.80 мас.%) при $T=293.15$ К

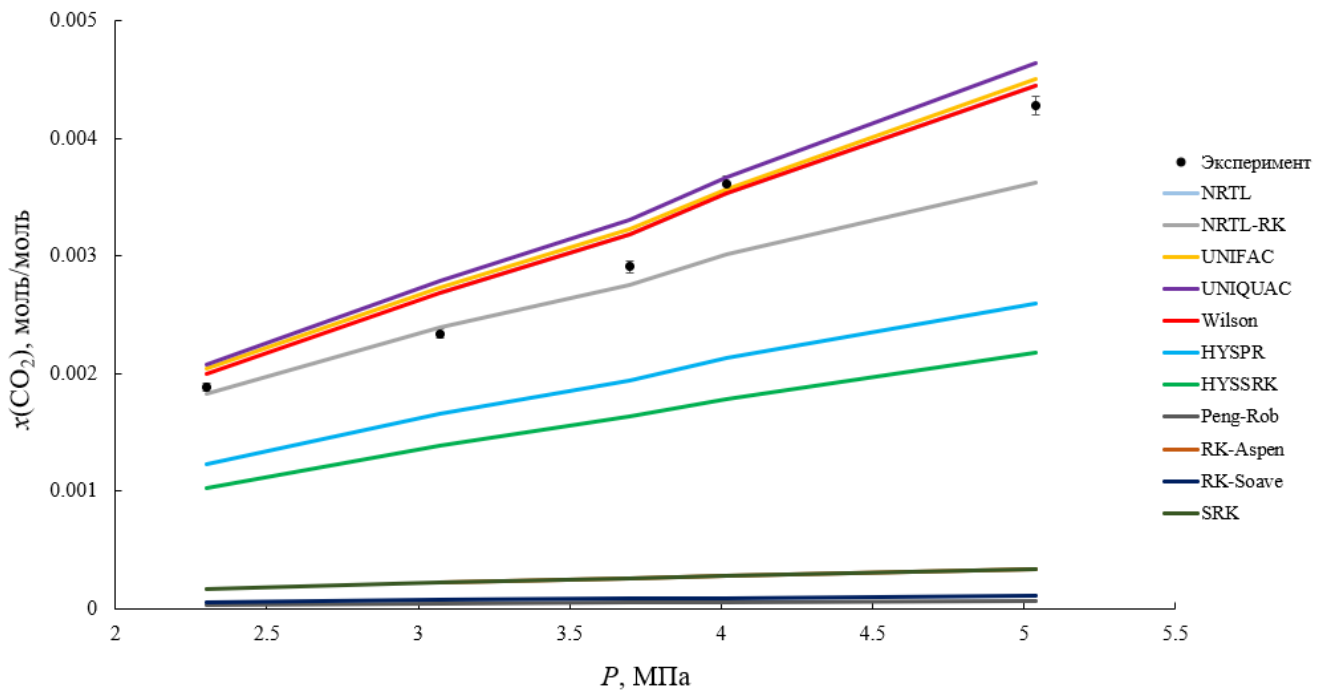


Рисунок 38. Растворимость CO_2 в растворе H_2O - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=293.15$ К

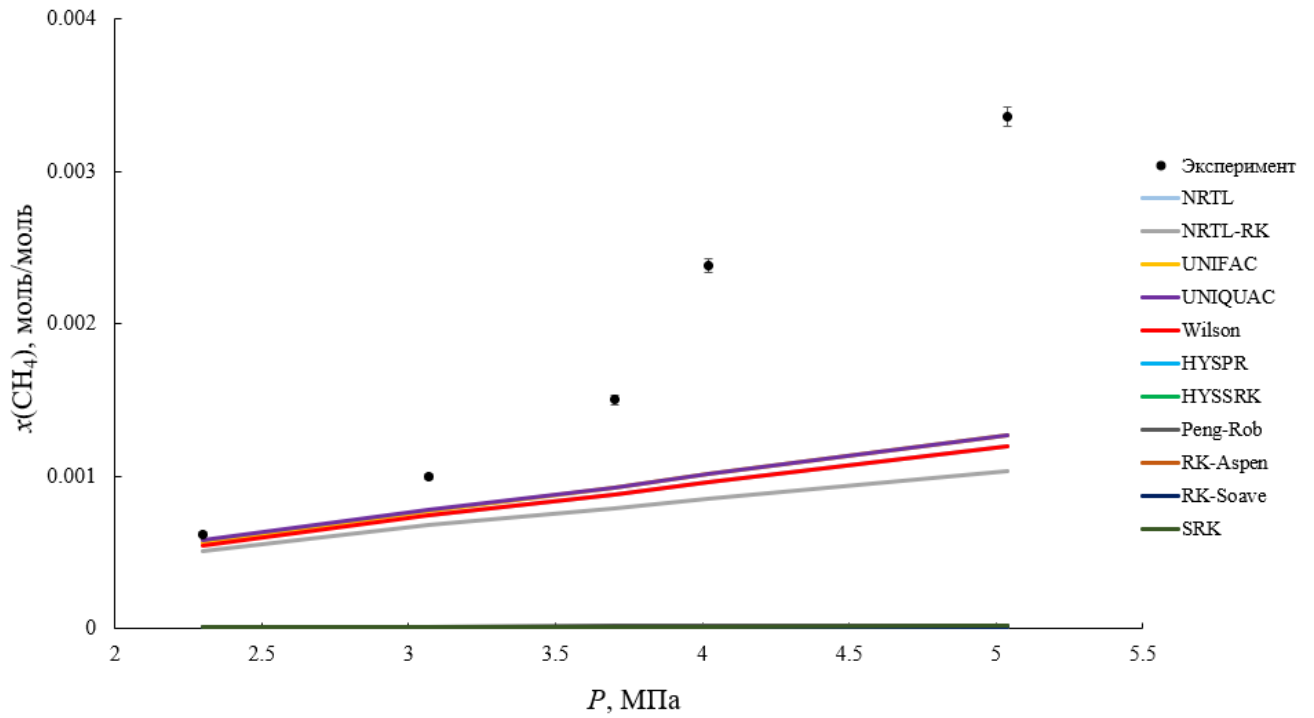


Рисунок 39. Растворимость CH_4 в растворе H_2O - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=293.15$ К

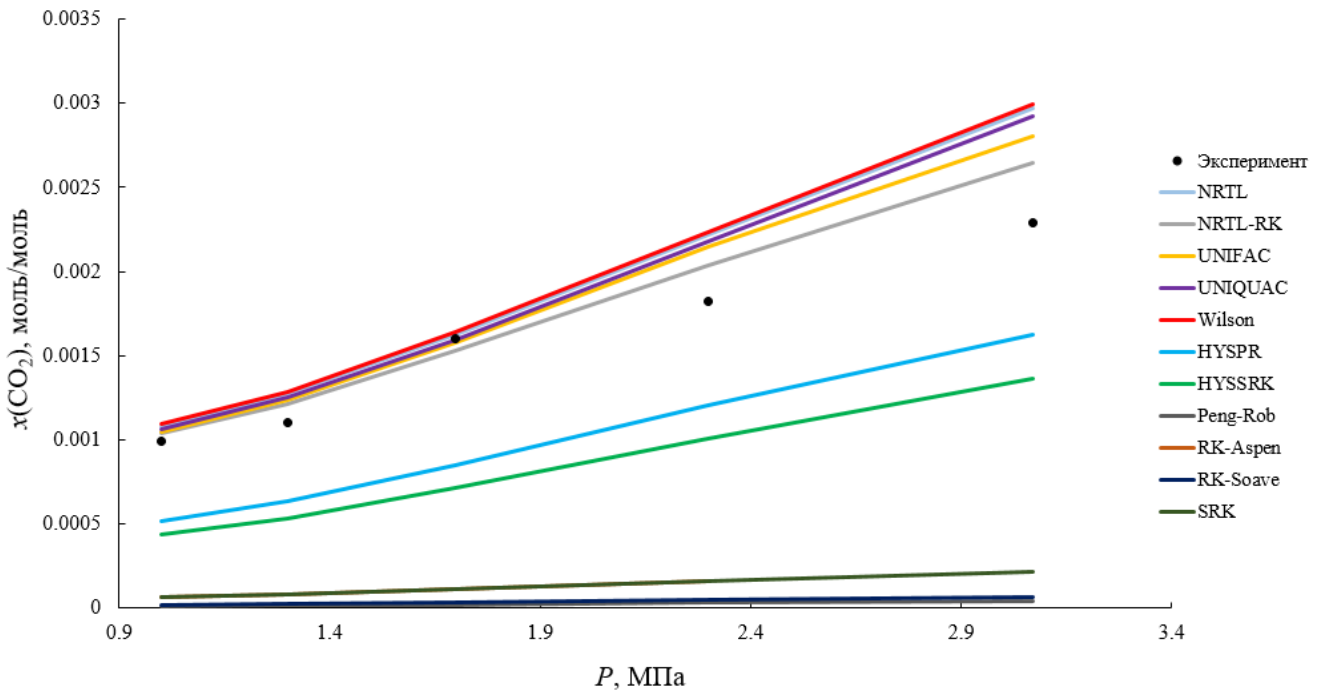


Рисунок 40. Растворимость CO_2 в растворе H_2O - ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=293.15$ К

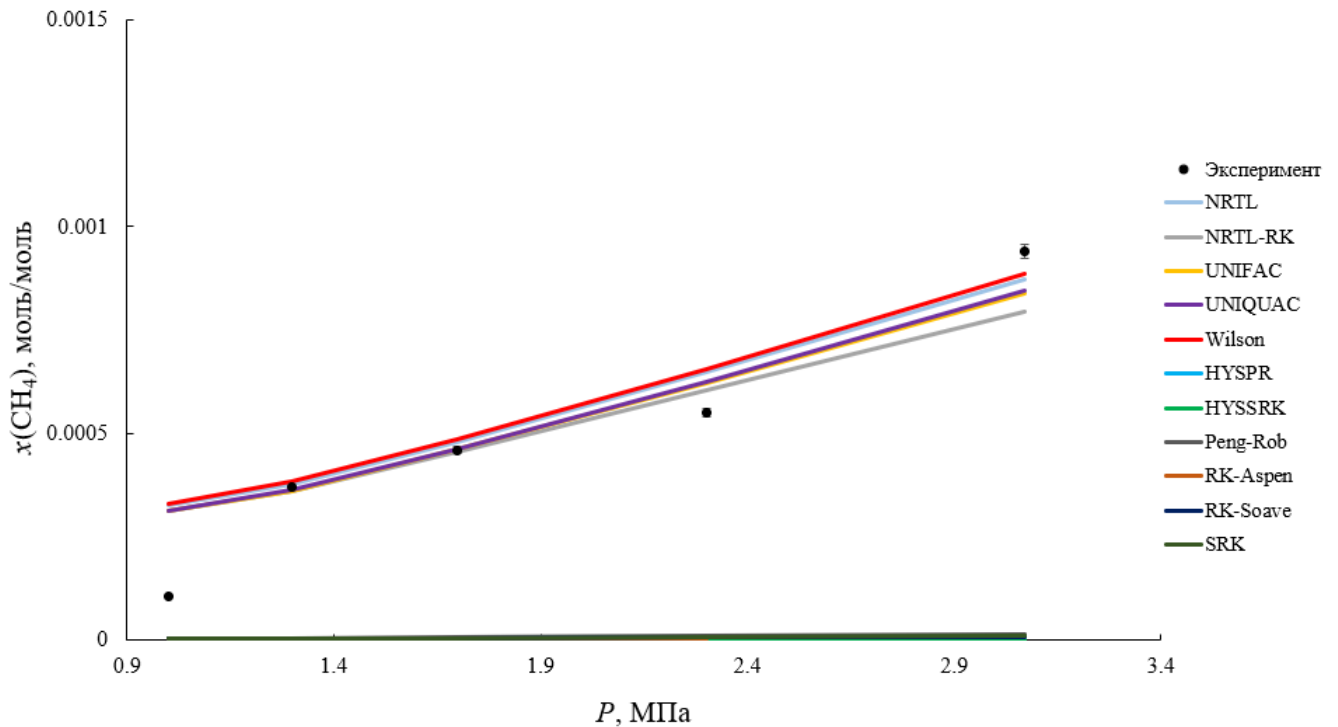


Рисунок 41. Растворимость CH_4 в растворе H_2O - ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=293.15 \text{ K}$

На основе Рисунков 34-41, можно сделать вывод, что методы коэффициентов активности имеют лучшее согласие между экспериментальными данными и данными термодинамического моделирования растворимости CO_2 в газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах.

С помощью методов уравнения состояния все свойства могут быть получены из уравнения состояния для обеих фаз. Используя методы коэффициента активности, свойства паровой фазы выводятся из уравнения состояния, как в методе уравнения состояния. Однако свойства жидкости определяются суммированием чистых свойств компонентов, к которым добавляется член смешивания или дополнительный член [161].

Методы уравнения состояния подходят для моделирования углеводородных систем с легкими газами, такими как CO_2 , N_2 , H_2S в широком диапазоне температур и давлений, включая докритические и сверхкритические области. Методы коэффициента активности – лучший способ представить сильно неидеальные жидкие смеси при низких давлениях [161].

Экспериментальная растворимость газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) определялась косвенным методом. Данный метод применим для хорошо растворимых компонентов в водной фазе, например, CO_2 , что, как видно из Рисунков 34-41, согласуется с результатами моделирования в Aspen Plus V10. Для малорастворимых компонентов в водной фазе, например, CH_4 , косвенный метод имеет только качественное согласие с результатами

моделирования в Aspen Plus V10. Количественный анализ дает отклонение, однако порядок растворимости CH_4 согласуется. В дальнейшем, для точного определения растворимости малорастворимых газов необходимо проводить эксперименты с большим отношением количества водной фазы к паровой (водная фаза должна быть в избытке относительно паровой фазы). Поскольку целью данной работы является очистка природного газа от CO_2 , рассмотрим растворимость CO_2 в водных растворах промоторов.

Из Рисунков 34-41 следует, что наибольшее согласие между экспериментальными и теоретическими данными растворимости CO_2 в газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) имеют методы коэффициента активности. Поэтому рассмотрим средние относительные неопределенности данных методов (Таблица 16).

Таблица 16 - Средние относительные неопределенности (%) растворимости CO_2 в газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах от экспериментальных данных при $T=293.15 \text{ K}$

Раствор	Метод				
	NRTL	NRTL-RK	UNIFAC	UNIQUAC	Wilson
H_2O	5.09	4.91	4.80	4.18	4.20
H_2O - ТГФ (3.80 мас.%)	10.00	5.02	1.81	5.25	8.26
H_2O - Na-ЛС (0.30 мас.%)	7.38	8.38	8.56	10.62	7.38
H_2O - ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%)	15.45	9.30	11.89	13.47	16.45

Из Таблицы 16 следует, что наибольшее согласие экспериментальных и термодинамически смоделированных данных растворимости CO_2 в газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в растворах H_2O и H_2O - ТГФ (3.80 мас.%) наблюдается при использовании методов UNIQUAC и UNIFAC, соответственно, с использованием констант Генри. Средние относительные неопределенности составляли 4.18 и 1.81%, соответственно. В растворах H_2O - Na-ЛС (0.30 мас.%) и H_2O - ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%), наиболее подходящими являются методы NRTL / Wilson (средние относительные неопределенности равны) и NRTL-RK, соответственно, с использованием констант Генри. Средние относительные неопределенности составляли 7.38 и 9.30%, соответственно.

В случае растворимости газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%), наибольшее согласие между экспериментальными и термодинамически смоделированными данными было установлено: в случае растворов H_2O и H_2O - ТГФ (3.80 мас.%) наиболее подходящим из рассматриваемых методов является HYSR метод; в случае растворов H_2O - Na-ЛС (0.30 мас.%)

и H_2O - ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) наиболее подходящими из рассматриваемых методов являются UNIFAC и NRTL-RK методы, соответственно.

Методы Wilson, NRTL, UNIQUAC используются для моделирования крайне неидеальных систем при низких давлениях. Метод UNIFAC является расширением метода UNIQUAC и может обрабатывать любую комбинацию полярных и неполярных соединений. В методе NRTL-RK, паровая фаза рассчитывается с использованием уравнения состояния Редлиха-Квонга. Метод HYSPR реализует пакет свойств Пенга-Робинсона из Aspen HYSYS. Данный пакет подходит для расчета равновесия жидкость-пар, а также для расчета плотности жидкости для углеводородных систем [161].

Из Рисунков 38-41 видно, что в случае растворов H_2O - Na-ЛС (0.30 мас.%) и H_2O - ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%), имеется небольшой перегиб, связанный с резким увеличением растворимости CH_4 и CO_2 . Данный перегиб был также получен при термодинамическом моделировании с использованием методов коэффициентов активности. Таким образом, возможно качественное и количественное описание растворимости CO_2 в водных растворах методами коэффициентов активности в диапазоне давлений 0.60–5.04 МПа.

5.2. Исследование фазового равновесия газовой смеси CH_4 - CO_2 в водных растворах ТГФ - Na-ЛС

С целью определения движущей силы (разница между давлениями термодинамических равновесий жидкость-пар и жидкость-пар-гидрат) необходимо исследование фазового равновесия газовой смеси. Давления диссоциации гидратообразования газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) были определены при добавлении водного раствора ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) в температурном диапазоне 283.71–288.00 К. Результаты определения трехфазного равновесия жидкость-пар-гидрат представлены на Рисунках 42-46. Значения давления и температуры отображаются на графиках каждые 30 мин.

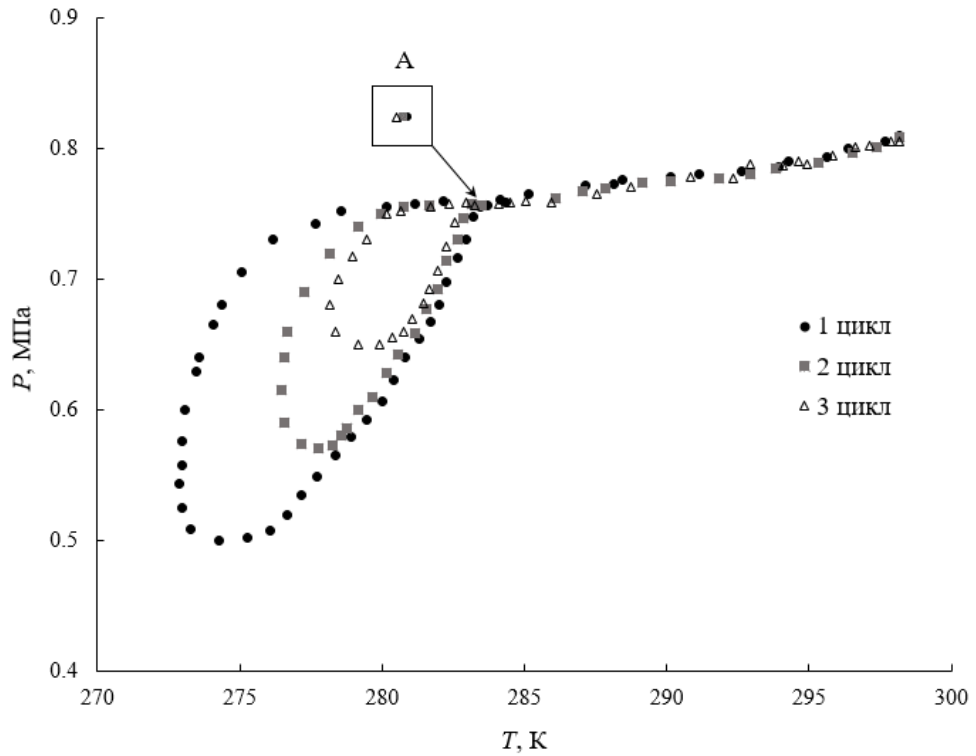


Рисунок 42. Определение трехфазного равновесия жидкость-пар-гидрат в газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=283.71$ К

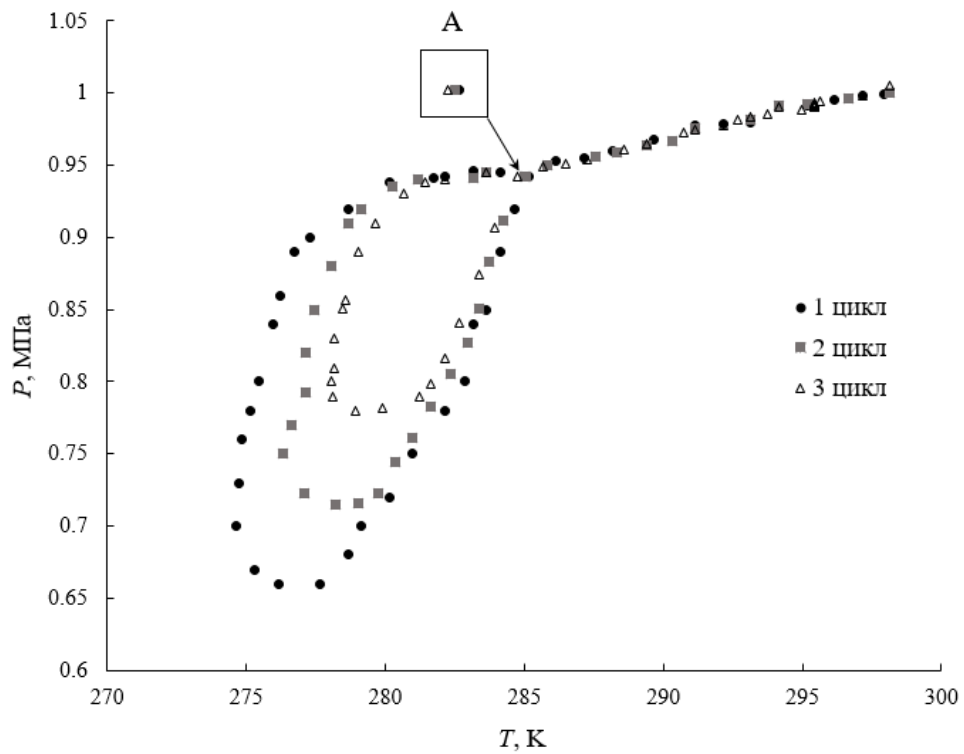


Рисунок 43. Определение трехфазного равновесия жидкость-пар-гидрат в газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=285.17$ К

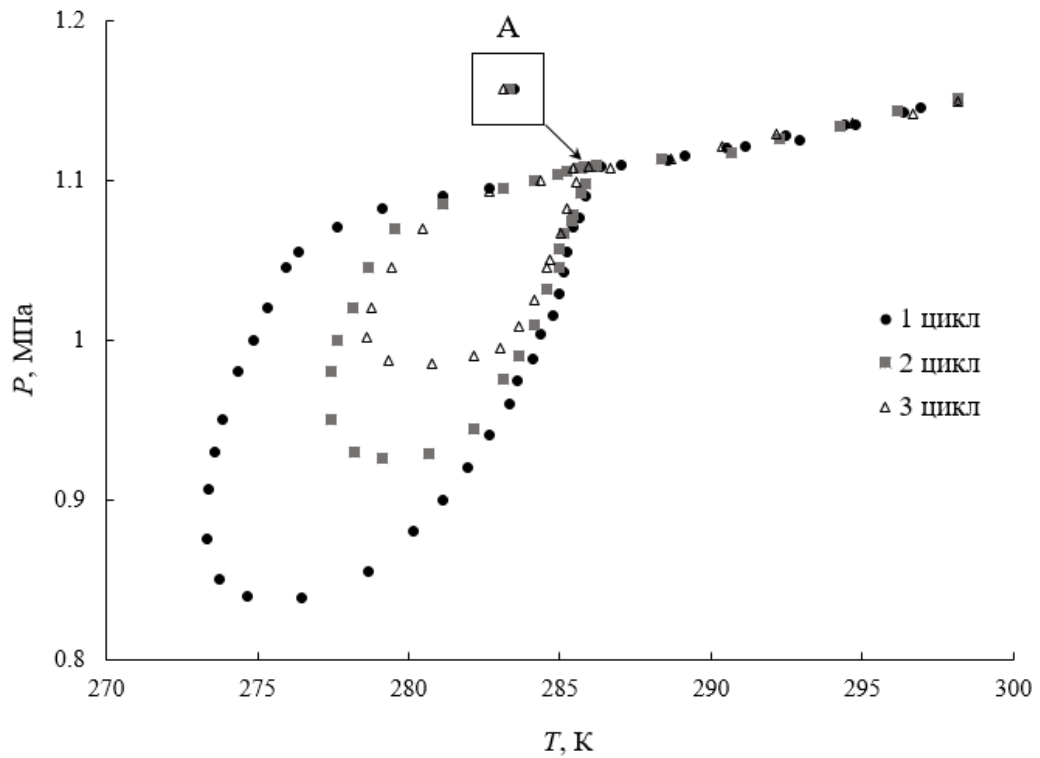


Рисунок 44. Определение трехфазного равновесия жидкость-пар-гидрат в газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=285.78$ К

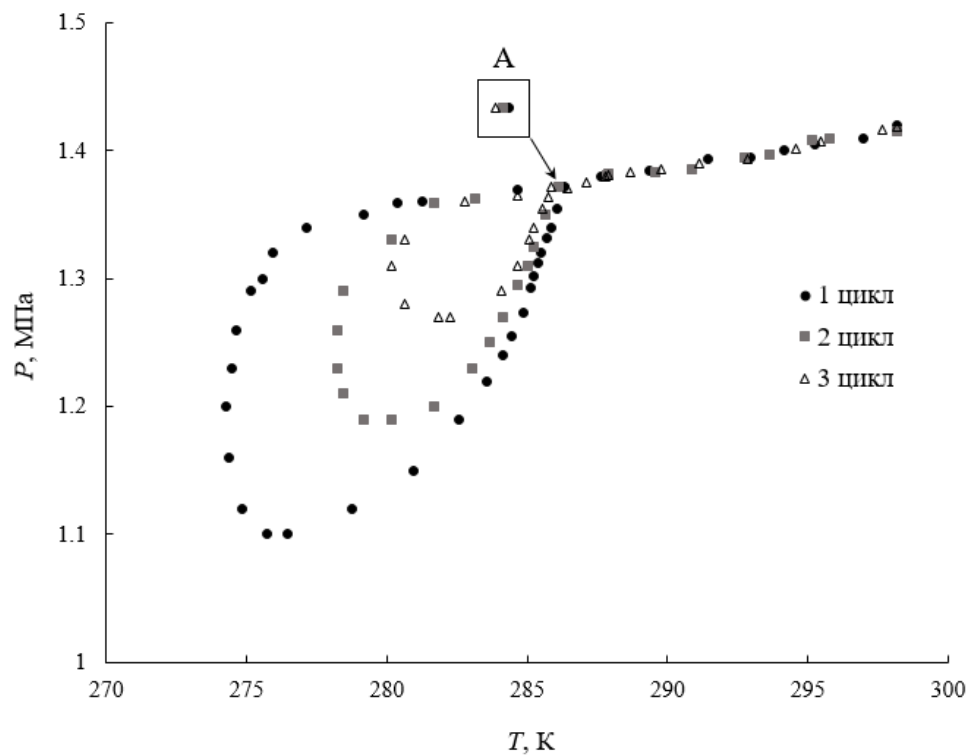


Рисунок 45. Определение трехфазного равновесия жидкость-пар-гидрат в газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=286.32$ К

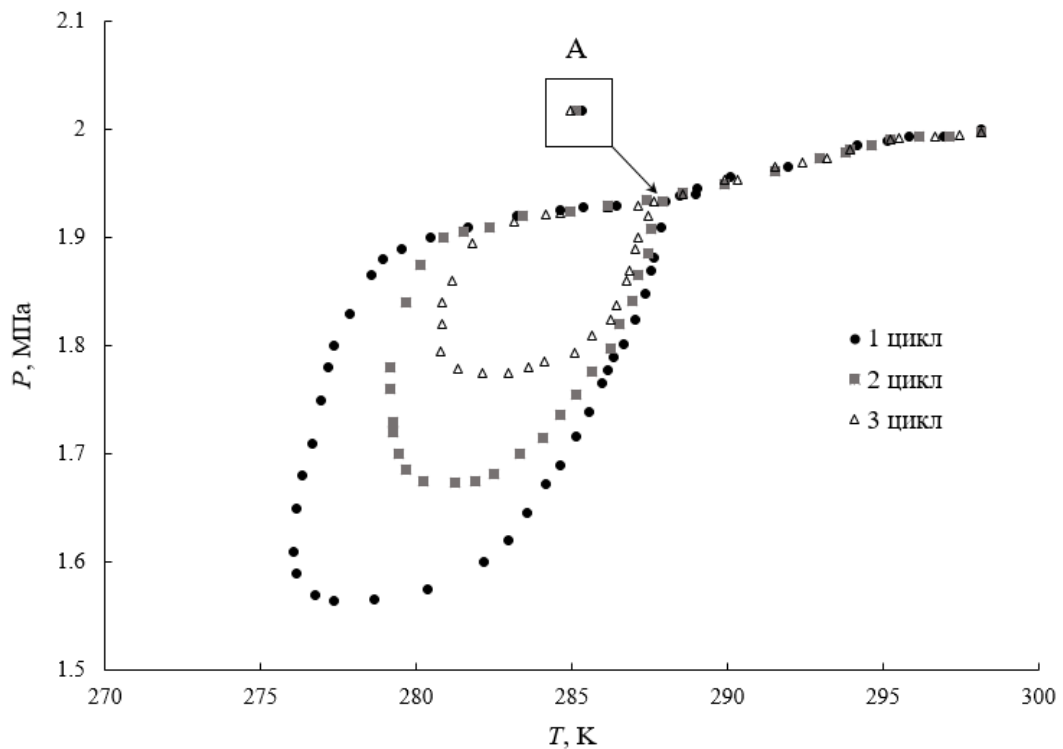


Рисунок 46. Определение трехфазного равновесия жидкость-пар-гидрат в газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=288.00$ К

Как показано на Рисунках 42-46, в начале эксперимента газогидратный кристаллизатор охлаждается, давление уменьшается из-за сжатия газа, и дальнейшего растворения газа в водном растворе. Затем газовые молекулы диффундируют и газогидратные ячейки стабилизируются. После гидратообразования система нагревается ступенчато с постоянной скоростью 0.10 К/ч до соответствия точки газогидратной системы и диссоциирования последнего газового гидрата (сегмент «А» на Рисунках 42-46). Далее процесс повторяется при меньших петлях давление-температура для снижения пересыщения системы, связанного с образованием газовых гидратов и снижения метастабильности. Видно, что циклы имеют гистерезисный характер, т.е. температура и давление различаются на стадиях образования и диссоциации.

Рисунки 42-46 показывают, что давления диссоциации газовых гидратов второго и третьего циклов не совпадали с первым циклом (сегмент «А» на Рисунках 42-46). Это связано с тем, что повторные циклы проводились из раствора с эффектом «памяти», т.е. с сохранением остаточных газогидратных структур.

Экспериментально определенные давления диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) и газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в воде в температурном диапазоне 283.71 – 288.00 К представлены в Таблице 17.

Таблица 17 - Экспериментально определенные давления диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) и газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в воде (2) в температурном диапазоне 283.71–288.00 К

T, K	$P_{\text{дис}}, \text{МПа}$	
	1	2
283.71	0.7570	6.0828
285.17	0.9421	7.1970
285.78	1.1078	7.7356
286.32	1.3719	8.2548
288.00	1.9328	10.179

Стандартная неопределенность (u_r) $u_r(P)=0.0005$ МПа; расширенная неопределенность (U) $U(T)=0.03$ К, которая рассчитана при коэффициенте охвата 2 с доверительной вероятностью 95%.

Таблица 17 показывает, что при увеличении температуры от 283.71 до 288.00 К давления диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) увеличились от 0.7570 до 1.9328 МПа. Согласно результатам термодинамического моделирования, среднее уменьшение давления в 6.79 раз наблюдалось в рассматриваемом температурном диапазоне при добавлении ТГФ (3.80 мас.%). В работе [207] было получено, что выигрыш от снижения давления превышает кинетические затраты. Затраты на сжатие являются одними из самых больших для промышленного производства, следовательно, стратегия снижения давления способствует экономичности процесса [208]. Однако ТГФ является чрезвычайно летучим, токсичным и оказывает высоко агрессивное воздействие на некоторые пластмассы, каучуки и покрытия, присутствующие в технологическом оборудовании [60]. В связи с этим, ТГФ необходимо использовать только на первой стадии технологии газогидратной кристаллизации. На последующих стадиях будет использоваться чистая вода. Использованный водный раствор ТГФ возможно рециркулировать в газогидратный кристаллизатор.

Также были проведены экспериментальные исследования гидратообразования газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) (без Na-ЛС (0.30 мас.%)). Полученные давления диссоциации газовых гидратов аналогичны давлениям диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) (Таблица 17). Однако наклон кривых образования и диссоциации газовых гидратов был различным. В связи с этим, энтальпии диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном

растворе ТГФ (3.80 мас.%) с и без Na-ЛС (0.30 мас.%) в температурном диапазоне 283.71–288.00 К оценены по данным измерений газогидратного равновесия. Результаты представлены в Таблице 18.

Таблица 18 - Энтальпии диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH₄ (81.70 мол.%) - CO₂ (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) с и без Na-ЛС (0.30 мас.%)

T, К	P _{дис} , МПа	$\Delta H_{дис}$, кДж/моль	
		с Na-ЛС (0.30 мас.%)	без Na-ЛС (0.30 мас.%)
283.71	0.76	33.64	39.81
285.17	0.94	32.31	36.86
285.78	1.11	24.90	27.30
286.32	1.38	21.43	23.14
288.00	1.93	20.85	22.04

Из Таблицы 18 видно, при увеличении температуры от 283.71 до 288.00 К рассчитанная энтальпия диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH₄ (81.70 мол.%) - CO₂ (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) с и без Na-ЛС (0.30 мас.%) уменьшилась от 33.64 до 20.85 и от 39.81 до 22.04 кДж/моль, соответственно. Поскольку энтальпия диссоциации в значительной степени зависит от полости, занимаемой газовой молекулой, разрыв водородных связей воды в ячейках играет доминирующую роль в энтальпии диссоциации. Таким образом, энтальпия диссоциации становится функцией количества водородных связей, и около 80% общей энтальпии диссоциации приходится на силу водородных связей воды [176]. Кроме того, газовые молекулы способны незначительно изменять наклон кривых давление-температура за счет взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) внутри полостей [182].

На основании Таблицы 18 можно сделать вывод, что энтальпия диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH₄ (81.70 мол.%) - CO₂ (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) с Na-ЛС (0.30 мас.%) в среднем на 11% меньше, чем без Na-ЛС (0.30 мас.%). Вероятно, это связано с более низким межфазным натяжением в присутствии Na-ЛС, из-за чего увеличивается скорость диссоциации газовых гидратов. Это приводит к более низкой энтальпии диссоциации газового гидрата. Однако снижение устойчивости газовых гидратов в присутствии Na-ЛС неблагоприятно для хранения газовых гидратов. Это следует учитывать при проектировании производственного процесса [106]. Na-ЛС следует использовать только на первой стадии газогидратной кристаллизации. На последующих этапах будет использоваться чистая вода.

Параметры потенциала Кихара для ТГФ значительно различаются, зависят от системы [208–210] и не подходят для рассматриваемой нами системы. Для всех возможных давлений диссоциации газовых гидратов существует бесконечный набор потенциальных параметров (ϵ_j от σ_j)

[158]. В связи с этим, при расчете доли заполненных газами полостей, константы Ленгмюра для ТГФ рассчитаны с использованием параметров потенциала Кихара, которые выбраны на основании полученных нами экспериментальных данных: $a=0.988 \text{ \AA}$, $\sigma=2.867 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k=324.450 \text{ К}$. Для CH_4 и CO_2 были использованы следующие параметры потенциала Кихара: CH_4 : $a=0.383 \text{ \AA}$, $\sigma=3.144 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k=155.593 \text{ К}$; CO_2 : $a=0.681 \text{ \AA}$, $\sigma=2.976 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k=175.405 \text{ К}$ [13]. Рассчитанные константы Ленгмюра для малых (C_1) и больших (C_2) газогидратных полостей при $T=283.71 \text{ К}$ составляли $C_1(\text{CH}_4)=1.20 \text{ 1/МПа}$, $C_2(\text{CH}_4)=6.40 \text{ 1/МПа}$; $C_1(\text{CO}_2)=0.60 \text{ 1/МПа}$, $C_2(\text{CO}_2)=22.40 \text{ 1/МПа}$. Рассчитанные константы Ленгмюра и доли заполненных j -ым газом газогидратных полостей i -го типа для ТГФ представлены в Таблице 19.

Таблица 19 - Константы Ленгмюра для малых (C_1) и больших (C_2) газогидратных полостей для ТГФ и доли заполнения ТГФ малых (Q_1) и больших (Q_2) газогидратных полостей при $T=283.71 \text{ К}$.

Параметры потенциала Кихара для ТГФ [Полученные нами]: $a=0.988 \text{ \AA}$, $\sigma=2.867 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k=324.450 \text{ К}$			
$C_1, \text{1/МПа}$	$C_2, \text{1/МПа}$	Q_1	Q_2
$8.18 \cdot 10^{-5}$	990671.00	0	0.99
Параметры потенциала Кихара для ТГФ [13]: $a=0.901 \text{ \AA}$, $\sigma=3.556 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k=288.763 \text{ К}$			
$C_1, \text{1/МПа}$	$C_2, \text{1/МПа}$	Q_1	Q_2
0	78192.50	0	0.84

Из Таблицы 19 можно сделать вывод, что константы Ленгмюра существенно влияют на заполнение больших газогидратных полостей ТГФ. В работе [47] установлено, что ТГФ занимает практически все большие газогидратные полости. В связи с этим, выбранные нами параметры потенциала Кихара для ТГФ являются надежными.

5.3. Исследование кинетики образования газовых гидратов CH_4 и CO_2 в водных растворах ТГФ - Na-ЛС

С целью определения эффективности гидратообразования CH_4 и CO_2 рассмотрим кинетику поглощения CH_4 и CO_2 в газогидратной фазе в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=274.15 \text{ К}$ и $\Delta P=1.00 \text{ МПа}$ в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования (Рисунок 47).

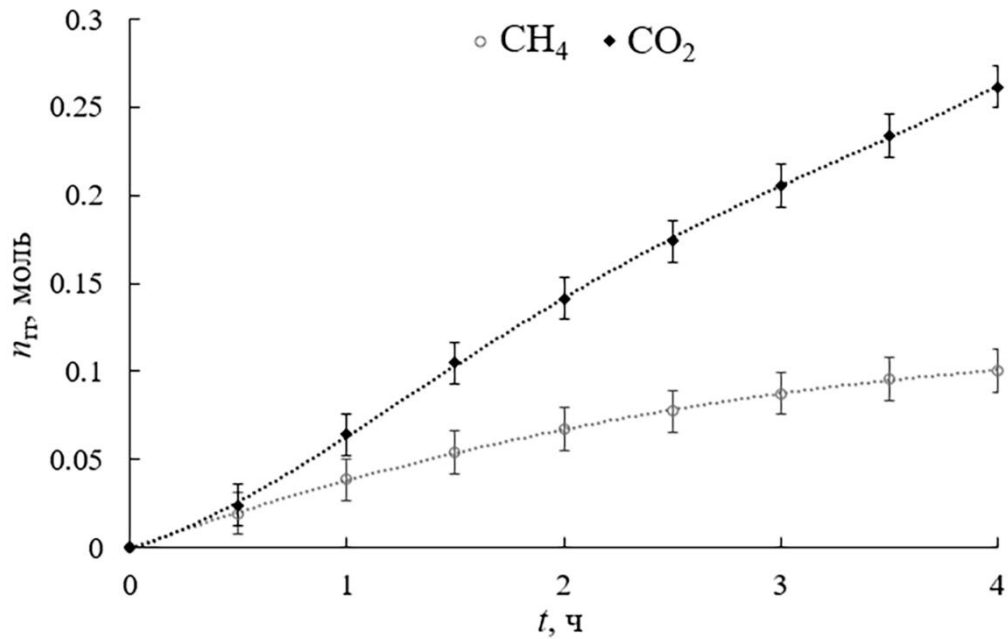


Рисунок 47. Кинетика поглощения CH_4 и CO_2 в газогидратной фазе в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=274.15$ К и $\Delta P=1.00$ МПа в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования

Как показано на Рисунке 47, кинетика поглощения CH_4 и CO_2 в газогидратной фазе представлена полиномом четвертой степени, который наиболее точно соответствует искомой зависимости. Расширенная неопределенность поглощения CH_4 и CO_2 составляет 0.01 моль и рассчитана при коэффициенте охвата, равном 2 с доверительной вероятностью 95%.

На Рисунке 47 нулевой момент соответствует точке зарождения газового гидрата, после которого наблюдалось интенсивное поглощение CH_4 и CO_2 . До 30 мин после начала процесса гидратообразования количество поглощенного CH_4 и CO_2 в газогидратной фазе имеют близкие значения (0.02 моль при $t=30$ мин). Однако далее поглощение CO_2 в газогидратной фазе увеличивается значительно по сравнению с поглощением CH_4 , и через 4 ч после начала процесса поглощение CO_2 не достигает квазиравновесия, в отличие от поглощения CH_4 , которое приближается к квазиравновесию. Через 4 ч после начала процесса гидратообразования количество поглощенного CO_2 в газогидратной фазе в 2.61 раз больше по сравнению с CH_4 и составляет 0.26 моль.

Емкость газовых гидратов CH_4 и CO_2 через 4 ч после начала процесса гидратообразования, рассчитанная согласно уравнению (58), составляет 12.68 и 27.16 м³ газа/м³ газового гидрата, соответственно. При полном заполнении малых газогидратных полостей CH_4 , а больших газогидратных полостей ТГФ, 1 м³ газового гидрата CH_4 - ТГФ может вмещать 114.9 м³ CH_4 [58].

Таким образом, через 4 ч после начала процесса гидратообразования газогидратные полости заполнены CH_4 на 9.06% от максимального заполнения.

На Рисунке 48 представлена зависимость скоростей гидратообразования CH_4 и CO_2 в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=274.15$ К и $\Delta P=1.00$ МПа в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования.

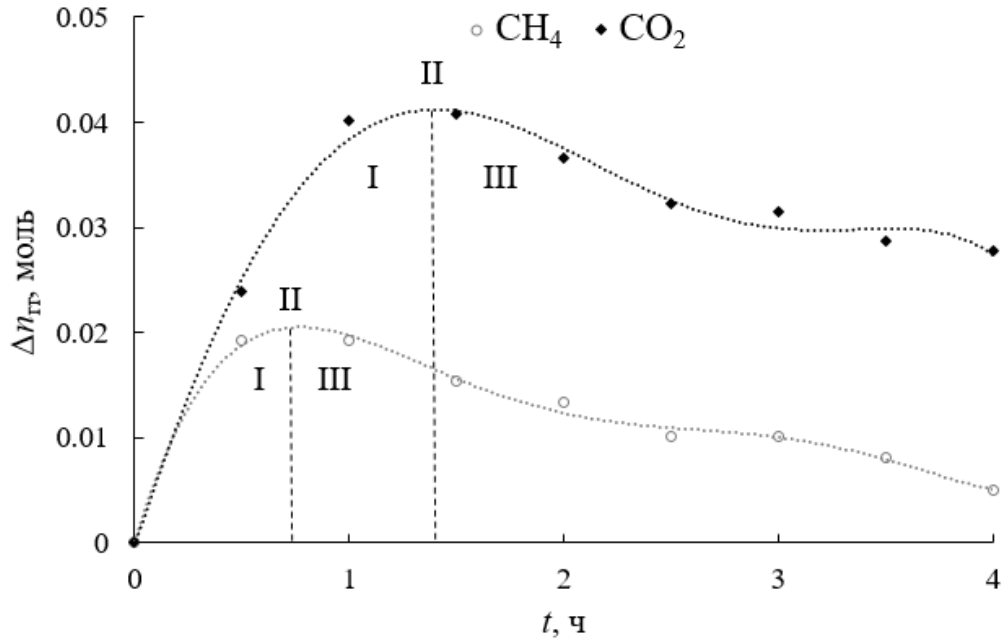


Рисунок 48. Скорости гидратообразования CH_4 и CO_2 в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=274.15$ К и $\Delta P=1.00$ МПа в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования

Как показано на Рисунке 48, скорости гидратообразования CH_4 и CO_2 представлены полиномом пятой степени, которые наиболее точно соответствуют искомой зависимости.

Из Рисунка 48 видно, что скорости гидратообразования CH_4 и CO_2 в начале процесса гидратообразования резко увеличиваются, после чего диффузия CH_4 и CO_2 в газогидратную фазу плавно уменьшается. Максимальная скорость поглощения CH_4 и CO_2 в газогидратной фазе наблюдается через 45 и 80 мин после начала процесса гидратообразования, соответственно, а затем скорости гидратообразования CH_4 и CO_2 уменьшаются. Аналогичные пики скорости гидратообразования получены в работах [125,202]. Таким образом, скорость гидратообразования имеет три зоны: I – кинети́ческая, связанная с быстрым ростом газовых гидратов; II – переходная, при равенстве скоростей реакции и диффузии; III – диффузионная, связанная с уменьшением диффузии газа в газогидратную фазу. Следовательно, необходимо определение временного промежутка, соответствующего максимальной концентрации CO_2 .

Полученные экспериментальные данные скоростей гидратообразования CH_4 и CO_2 при добавлении водного раствора ТГФ (3.80 мас.%) использованы для оценки внутренних кинетических параметров гидратообразования при $T=274.15$ К и $\Delta P=1.00$ МПа (Таблица 20).

Таблица 20 - Внутренние кинетические параметры CH_4 и CO_2 в газовом гидрате ТГФ через 4 ч после начала процесса гидратообразования при $T=274.15$ К и $\Delta P=1.00$ МПа

Газовый гидрат	$K_H,$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}$)	$K_{\text{газ}},$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}$)	$K'_{\text{газ}},$ моль/($\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}$)	$K_{\text{эфф}},$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}$)
CH_4 - ТГФ (3.80 мас.%)	$2.33 \cdot 10^{-3}$	$8.28 \cdot 10^{-3}$	$8.30 \cdot 10^{-4}$	$1.82 \cdot 10^{-3}$
CO_2 - ТГФ (3.80 мас.%)	$7.86 \cdot 10^{-3}$	$1.21 \cdot 10^{-2}$	$1.48 \cdot 10^{-3}$	$4.77 \cdot 10^{-3}$

Из Таблицы 20 можно сделать вывод, что рассчитанные внутренние кинетические параметры газового гидрата CO_2 - ТГФ в среднем в 2.30 раз больше по сравнению с газовым гидратом CH_4 - ТГФ.

Для процесса гидратообразования важно установить процессы, ограничивающие его скорость. При протекании гетерогенного процесса в несколько стадий, общая скорость определяется скоростью самой медленной стадии [151], в нашем случае $K_{\text{газ}} > K_H$. Таким образом, необходимо интенсифицировать скорость поглощения газа в малых газогидратных полостях, что может быть достигнуто повышением движущей силы процесса. Скорость массопередачи через насыщенный слой газового гидрата возможно интенсифицировать с использованием перемешивающего устройства.

Согласно Таблице 20, эффективный коэффициент массопередачи CH_4 и CO_2 в газовом гидрате ТГФ составляет $8.30 \cdot 10^{-4}$ и $1.48 \cdot 10^{-3}$ моль/($\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}$), соответственно. Диффузия является основным механизмом массопередачи. Механизм «прыжковой» диффузии в газогидратных полостях подобен поверхностной диффузии при адсорбции [166]. Однако адсорбент и центры адсорбции более устойчивы по своей природе по сравнению с газогидратными полостями, которые сжимаются и изменяются в присутствии газа.

5.4. Исследование кинетики газогидратной кристаллизации газовой смеси CH_4 - CO_2 в водных растворах ТГФ - Na-ЛС: влияние температуры, давления, режима и промотора

С целью определения эффективных условий для газогидратного извлечения CO_2 было исследовано влияние температуры, давления, режима и промотора. В связи с этим рассчитаны коэффициенты газогидратного распределения и газогидратное извлечение газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах Na-ЛС (0.30 мас.%) с и без ТГФ (3.80 мас.%) при направленной и при постоянном давлении газогидратной кристаллизации в интервале температур 272.15–283.15 К при движущей силе 1.00 и 2.00 МПа через 8 ч после начала гидратообразования. Результаты представлены в Таблицах 21-24.

Таблица 21 - Коэффициенты газогидратного распределения (K_j) и газогидратное извлечение (R_j) газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах Na-ЛС (0.30 мас.%) при $\Delta P=1.00$ МПа через 8 ч после начала гидратообразования

Режим	T, K	K_j		$R_j, \%$		
		CH_4	CO_2	CH_4	CO_2	Σ
Направленная	272.15	1.00	1.02	19.93	20.39	20.02
	274.15	1.01	0.95	18.09	16.95	17.92
	278.15	1.04	0.80	13.60	10.47	13.03
При постоянном давлении	272.15	0.97	1.11	46.98	53.50	48.17
	274.15	0.97	1.11	42.78	48.82	43.89
	278.15	0.99	1.05	22.12	23.51	22.37

Стандартная неопределенность (u) $u(P)=0.0005$ МПа; расширенные неопределенности (U) $U(n)=0.02$ моль, $U(T)=0.03$ К, $U(R)=1.96\%$, которые рассчитаны при коэффициенте охвата, равном 2 с доверительной вероятностью 95%.

Таблица 22 - Коэффициенты газогидратного распределения (K_j) и газогидратное извлечение (R_j) газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах Na-ЛС (0.30 мас.%) при $\Delta P=2.00$ МПа через 8 ч после начала гидратообразования

Режим	T, K	K_j		$R_j, \%$		
		CH_4	CO_2	CH_4	CO_2	Σ
Направленная	272.15	0.97	1.15	25.57	30.57	26.48
	274.15	0.97	1.12	20.18	23.31	20.81
	278.15	0.97	1.09	16.80	18.87	17.24
При постоянном давлении	272.15	0.96	1.19	51.54	63.92	53.81

	274.15	0.96	1.16	47.27	56.82	49.02
	278.15	0.96	1.14	30.13	35.50	31.27

Стандартная неопределенность (u) $u(P)=0.0005$ МПа; расширенные неопределенности (U) $U(n)=0.02$ моль, $U(T)=0.03$ К, $U(R)=1.96\%$, которые рассчитаны при коэффициенте охвата, равном 2 с доверительной вероятностью 95%.

Таблица 23 - Коэффициенты газогидратного распределения (K_j) и газогидратное извлечение (R_j) газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах ТГФ (3.80 мас.%) - На-ЛС (0.30 мас.%) при $\Delta P=1.00$ МПа через 8 ч после начала гидратообразования

Режим	$T, \text{ К}$	K_j		$R_j, \%$		
		CH_4	CO_2	CH_4	CO_2	Σ
Направленная	272.15	0.71	1.99	7.10	19.91	9.99
	274.15	0.91	1.48	10.38	16.78	11.35
	278.15	0.98	1.11	12.07	13.59	12.30
	283.15	1.20	0.47	16.63	6.55	13.84
При постоянном давлении	272.15	0.50	3.22	6.42	41.11	12.77
	274.15	0.70	2.33	11.50	38.31	16.41
	278.15	0.75	2.11	12.53	35.15	16.67
	283.15	0.94	1.25	16.36	21.63	17.33

Стандартная неопределенность (u) $u(P)=0.0005$ МПа; расширенные неопределенности (U) $U(n)=0.02$ моль, $U(T)=0.03$ К, $U(R)=1.96\%$, которые рассчитаны при коэффициенте охвата, равном 2 с доверительной вероятностью 95%.

Таблица 24 - Коэффициенты газогидратного распределения (K_j) и газогидратное извлечение (R_j) газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах ТГФ (3.80 мас.%) - На-ЛС (0.30 мас.%) при $\Delta P=2.00$ МПа через 8 ч после начала гидратообразования

Режим	$T, \text{ К}$	K_j		$R_j, \%$		
		CH_4	CO_2	CH_4	CO_2	Σ
Направленная	272.15	0.83	1.78	9.59	20.63	11.61
	274.15	0.87	1.58	11.00	19.99	12.64
	278.15	0.92	1.36	12.40	18.28	13.48
	283.15	1.02	0.90	14.27	12.65	13.98
При постоянном давлении	272.15	0.37	4.14	5.14	57.19	13.81
	274.15	0.61	2.99	8.71	42.70	14.26
	278.15	0.75	2.55	11.84	40.32	15.80
	283.15	0.81	2.41	12.97	38.63	16.00

Стандартная неопределенность (u) $u(P)=0.0005$ МПа; расширенные неопределенности (U) $U(n)=0.02$ моль, $U(T)=0.03$ К, $U(R)=1.96\%$, которые рассчитаны при коэффициенте охвата, равном 2 с доверительной вероятностью 95%.

Таблицы 21-22 показывают, что при использовании водных растворов Na-ЛС (0.30 мас.%) газогидратное извлечение CH_4 и CO_2 увеличивается при уменьшении температуры. В связи с тем, что рост газовых гидратов непосредственно из водной фазы является предпочтительным процессом гидратообразования, полученная зависимость связана с увеличением растворимости газа в водных растворах при понижении температуры. Рассмотрим кинетику газогидратного извлечения CH_4 и CO_2 из газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах Na-ЛС (0.30 мас.%) при различных температурах при направленной газогидратной кристаллизации при $\Delta P=2.00$ МПа (Рисунки 49-50).

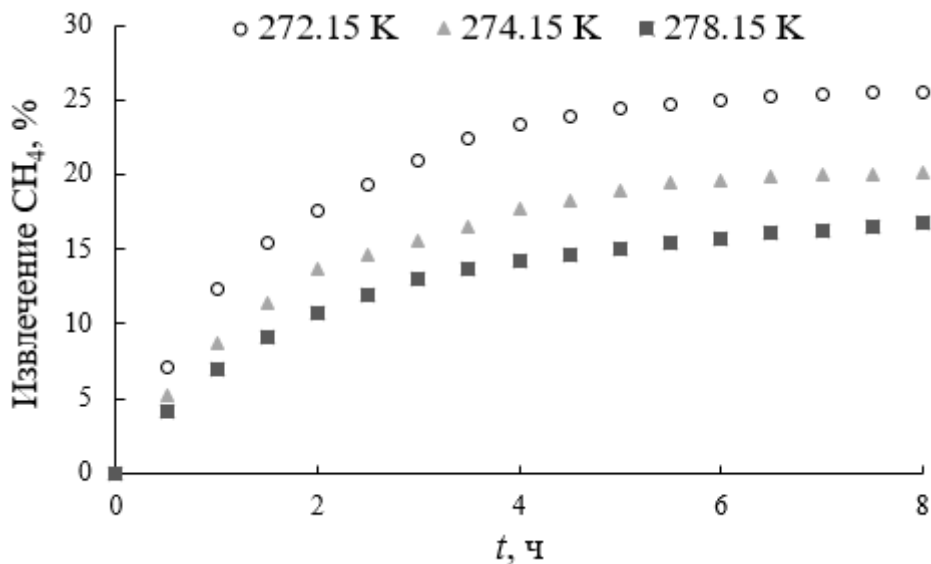


Рисунок 49. Кинетика газогидратного извлечения CH_4 из газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе Na-ЛС (0.30 мас.%) при различных температурах при направленной газогидратной кристаллизации при $\Delta P=2.00$ МПа

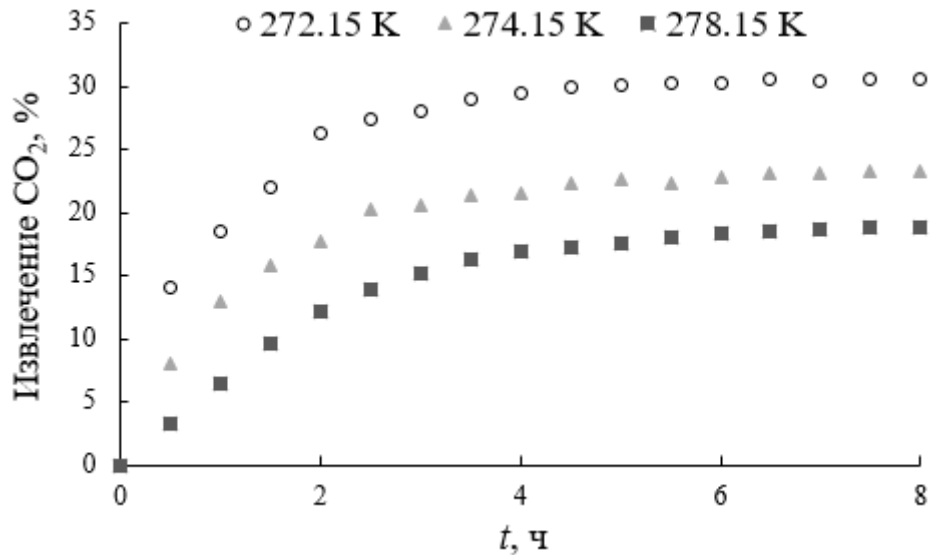


Рисунок 50. Кинетика газогидратного извлечения CO₂ из газовой смеси CH₄ (81.70 мол.%) - CO₂ (18.30 мол.%) в водном растворе Na-ЛС (0.30 мас.%) при различных температурах при направленной газогидратной кристаллизации при $\Delta P=2.00$ МПа

Как видно из Рисунков 49-50, CH₄ и CO₂ переходили в газогидратную фазу с большой скоростью на начальной стадии гидратообразования (до 2 ч), затем скорость потребления газа приближалась к квазиравновесной. Газогидратное извлечение CH₄ и CO₂ достигает квазиравновесия через 7 и 6.5 ч после начала гидратообразования, соответственно.

Из Таблиц 23-24 можно сделать вывод, что при использовании водных растворов ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) газогидратное извлечение CO₂ также увеличивается при уменьшении температуры. Однако газогидратное извлечение CH₄ увеличивается при увеличении температуры. Эти различия вероятно связаны с различным поведением CH₄ и CO₂ с ТГФ. В присутствии ТГФ (3.80 мас.%) при уменьшении температуры происходит конкурирующая адсорбция CH₄ и CO₂ за заполнение пустых газогидратных полостей. Преимущества конкурирующей адсорбции CO₂ при уменьшении температуры можно объяснить высоким сродством к заполнению газогидратных полостей.

Также из Таблиц 23-24 видно, что при повышении температуры до 283.15 К коэффициент газогидратного распределения CH₄ резко увеличивается. Таким образом, температура 283.15 К может быть точкой пересечения, выше которой давления диссоциации газовых гидратов CO₂ - ТГФ (3.80 мас.%) выше по сравнению с CH₄ - ТГФ (3.80 мас.%). Это пересечение также было получено в работе [211]. Более низкое давление диссоциации газовых гидратов CH₄ увеличит переход CH₄ в газогидратную фазу. Таким образом, для эффективного газогидратного извлечения CO₂ процесс гидратообразования необходимо проводить при температурах ниже 283.15 К.

При использовании водных растворов Na-ЛС (0.30 мас.%) более высокая движущая сила ($\Delta P=2.00$ МПа) приводит к образованию большего количества газовых гидратов CH_4 и CO_2 в водной фазе, следовательно, к большему газогидратному извлечению (Таблицы 21-22). Это связано с тем, что при увеличении давления увеличивается сжатие газов, что приводит к увеличению концентрирования газов в газогидратной фазе, следовательно, увеличивается газогидратное извлечение. Однако в случае водных растворов ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) данная зависимость при некоторых температурах отсутствует (Таблицы 23-24). Рассмотрим кинетику газогидратного извлечения CH_4 из газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) для различных движущих сил при направленной газогидратной кристаллизации при $T=283.15$ К (Рисунок 51).

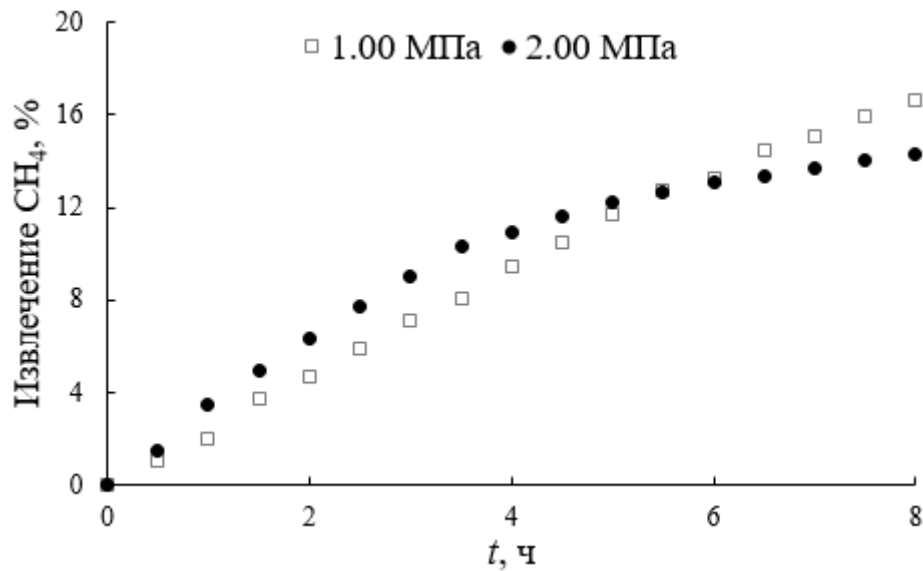


Рисунок 51. Кинетика газогидратного извлечения CH_4 из газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) для различных движущих сил при направленной газогидратной кристаллизации при $T=283.15$ К

Из Рисунка 51 видно, что более высокая движущая сила привела к образованию большего количества газовых гидратов в водной фазе в течение первых 5.5 ч. Однако дальнейшая диффузия газа через объемные газовые гидраты для дальнейшего роста газовых гидратов при более высокой движущей силе ($\Delta P=2.00$ МПа) была затруднена. Таким образом, наблюдалось значительное снижение скорости гидратообразования. В процессе гидратообразования возможно изменение структуры смешанных газовых гидратов с КС-II на КС-I. Согласно правилу фаз Гиббса, существует две степени свободы, что означает, что четыре фазы (пар, лед или вода, КС-I, КС-II) могут сосуществовать при двух давлениях при данной температуре. В этом случае термодинамически возможно сосуществование газовых гидратов КС-I и КС-II [212]. Таким образом, отсутствие зависимости от движущей силы, вероятно, связано с изменением структуры

газовых гидратов в процессе гидратообразования. Следовательно, в случае использования водных растворов ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%), для эффективного концентрирования CO_2 в газогидратной фазе необходимо определение временного интервала, соответствующего минимальному концентрированию CH_4 в газогидратной фазе для рассматриваемой движущей силы.

Из Рисунка 51 также было обнаружено, что в случае водного раствора ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $\Delta P=1.00$ МПа газогидратное извлечение CH_4 не приближается к квазиравновесному. Следовательно, в присутствии ТГФ (3.80 мас.%), при более низкой движущей силе ($\Delta P=1.00$ МПа) для достижения квазиравновесия требуется больше времени.

При сравнении рассматриваемых режимов из Таблиц 21-22 можно сделать вывод, что при использовании водных растворов Na-ЛС (0.30 мас.%) газогидратное извлечение CH_4 и CO_2 больше при газогидратной кристаллизации при постоянном давлении, чем при направленной газогидратной кристаллизации. Это связано с тем, что в случае газогидратной кристаллизации при постоянном давлении поддерживается высокое давление при газогидратной кристаллизации, что приводит к увеличению перехода газа в газогидратную фазу.

Как показано в Таблицах 23-24, при использовании водных растворов ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%), газогидратное извлечение CO_2 также больше при газогидратной кристаллизации при постоянном давлении. Однако газогидратное извлечение CH_4 больше при направленной газогидратной кристаллизации. Вероятно, при использовании ТГФ (3.80 мас.%) для заполнения CH_4 малых газогидратных полостей подходят низкие давления, т.к. заполнение малых газогидратных полостей является энергетически выгодным. Это также подтверждает преимущество низкой движущей силы ($\Delta P=1.00$ МПа) для гидратообразования CH_4 (Рисунок 51).

Рассмотрим зависимость газогидратного извлечения CO_2 из газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) от режима для различных температур при $\Delta P=2.00$ МПа через 8 ч после начала гидратообразования (Рисунок 52).

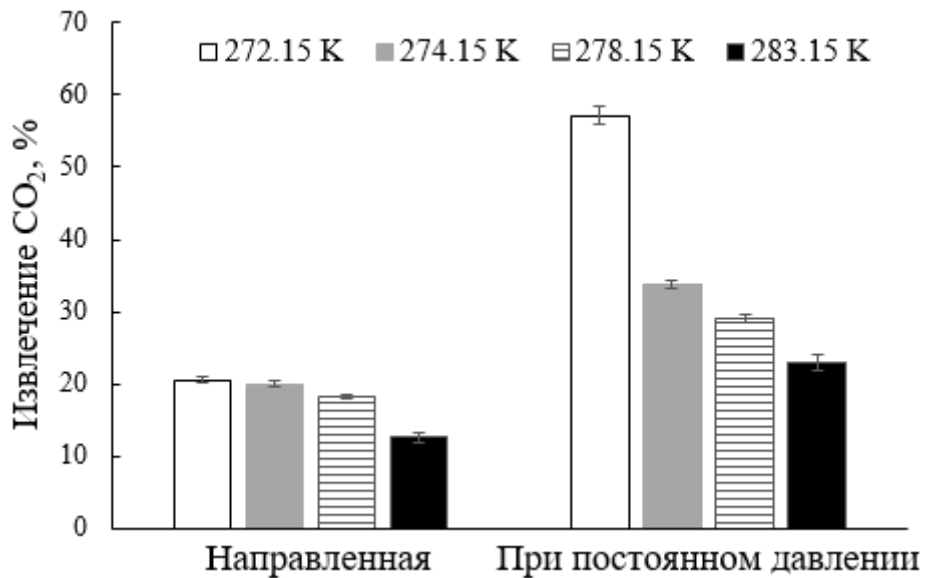


Рисунок 52. Газогидратное извлечение CO_2 из газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) от режима для различных температур при $\Delta P=2.00$ МПа через 8 ч после начала гидратообразования

Как следует из Рисунка 52, при газогидратной кристаллизации при постоянном давлении при уменьшении температуры до 272.15 К газогидратное извлечение CO_2 увеличивается более значительно по сравнению с направленной газогидратной кристаллизацией. Таким образом, для эффективного газогидратного извлечения CO_2 необходимо использовать газогидратную кристаллизацию при постоянном давлении при температуре, равной 272.15 К. Более низкая температура позволяет увеличить переход воды в газогидратную фазу.

Далее, рассмотрим коэффициенты газогидратного распределения для молекул CH_4 и CO_2 (Таблицы 21-24). Уменьшение коэффициента газогидратного распределения для молекул CH_4 связано с пропорциональным увеличением количества CO_2 в газогидратной фазе. Из Таблиц 21-24 видно, что коэффициент газогидратного распределения для молекул CO_2 больше в присутствии ТГФ (3.80 мас.%). Это связано с более низкой концентрацией CH_4 в газогидратной фазе в присутствии ТГФ (3.80 мас.%). Максимальный коэффициент газогидратного распределения для молекул CO_2 , равный 4.14, наблюдается в газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при газогидратной кристаллизации при постоянном давлении при $T=272.15$ К и $\Delta P=2.00$ МПа.

При использовании водных растворов ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) суммарное газогидратное извлечение имеет почти линейную температурную зависимость в рассматриваемом температурном диапазоне (Таблицы 23-24), в отличие от водных растворов Na-ЛС (0.30 мас.%) (суммарное газогидратное извлечение значительно увеличивается с понижением температуры) (Таблицы 21-22). Причина этого в том, что ТГФ занимает только большие

газогидратные полости, что было также получено в работе [211] на основании рамановской спектроскопии. В больших газогидратных полостях наблюдается высокая степень заполнения, что приводит к стабильности газовых гидратов. Следовательно, при использовании ТГФ (3.80 мас.%) заполнение малых газогидратных полостей изменяется незначительно при изменении температуры.

Как видно из Таблиц 21-24, максимальное газогидратное извлечение целевого компонента – CO_2 , равное 63.92%, наблюдается при газогидратной кристаллизации при постоянном давлении при $T=272.15$ К и $\Delta P=2.00$ МПа в газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе Na-ЛС (0.30 мас.%).

Также существует возможность эффективного газогидратного извлечения CO_2 в присутствии ТГФ (3.80 мас.%). В газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) максимальное газогидратное извлечение целевого компонента – CO_2 , равное 57.19%, наблюдается при газогидратной кристаллизации при постоянном давлении при $T=272.15$ К и $\Delta P=2.00$ МПа. Так, при использовании ТГФ (3.80 мас.%) газогидратное извлечение CO_2 уменьшилось в 1.12 раз.

Давления диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) и газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в воде при $T=272.15$ К составляют 0.15 и 1.18 МПа, соответственно. Таким образом, добавление ТГФ (3.80 мас.%) позволяет уменьшить давление диссоциации газового гидрата в 7.87 раз.

Таким образом, при использовании ТГФ (3.80 мас.%) снижение давления позволяет увеличить движущую силу, что приведет к увеличению газогидратного извлечения. В работе [207] обнаружено, что выгода от снижения давления превышает кинетические потери. Затраты на сжатие, как правило, являются одними из самых больших затрат для промышленного процесса, поэтому стратегия снижения давления способствует экономичности процесса [208]. Однако при использовании ТГФ, ТГФ обладает высокой летучестью, токсичностью и агрессивным действием на некоторые пластмассы, каучуки и покрытия, присутствующие в технологическом оборудовании [60]. В связи с этим, ТГФ следует использовать только на первой стадии технологии газогидратной кристаллизации. На последующих стадиях (для повышения эффективности концентрирования газов в газогидратной фазе) будет использоваться чистая вода. Использованный водный раствор ТГФ возможно экологически безопасно утилизировать.

Таким образом, выбор водного раствора определяется целью газогидратной кристаллизации – высокое газогидратное извлечение (без ТГФ (3.80 мас.%) или низкое давление процесса (с ТГФ (3.80 мас.%))).

6. Методы выделения ксенона и диоксида углерода из метансодержащих газовых смесей

6.1. Метод выделения ксенона из метансодержащей газовой смеси

В методе выделения Хе из метансодержащей газовой смеси, включающем образование газовых гидратов Хе при давлении от 2.40 до 8.00 МПа и температуре от 273 до 283 К и последующее их разложение с образованием концентрата Хе, в мембранно-газогидратном кристаллизаторе создают области низкого (от 0.01 до 0.10 МПа) и высокого (от 2.40 до 8.00 МПа) давления, разделенные непористой полимерной газоразделительной мембраной, поток метансодержащей газовой смеси подают в область высокого давления с находящейся в ней 6-10-кратным мольным избытком воды относительно мольной концентрации гидратообразующих газов в природном газе при указанных условиях для образования газовых гидратов Хе, компоненты природного газа с высокой газовой проницаемостью после прохождения через непористую полимерную газоразделительную мембрану в области низкого давления выводят из мембранно-газогидратного кристаллизатора, при появлении Хе в выходящих газах прекращают подачу метансодержащей газовой смеси и образовавшиеся газовые гидраты отбирают шнеком в модуль сепарации для разрушения на воду и концентрат Хе при повышении температуры от 293.15 до 323.15 К, оставшиеся компоненты метансодержащей газовой смеси выводят из области высокого давления на переработку. Предлагаемый метод поясняется Рисунком 53, на котором изображено устройство концентрирования Хе из метансодержащей газовой смеси.

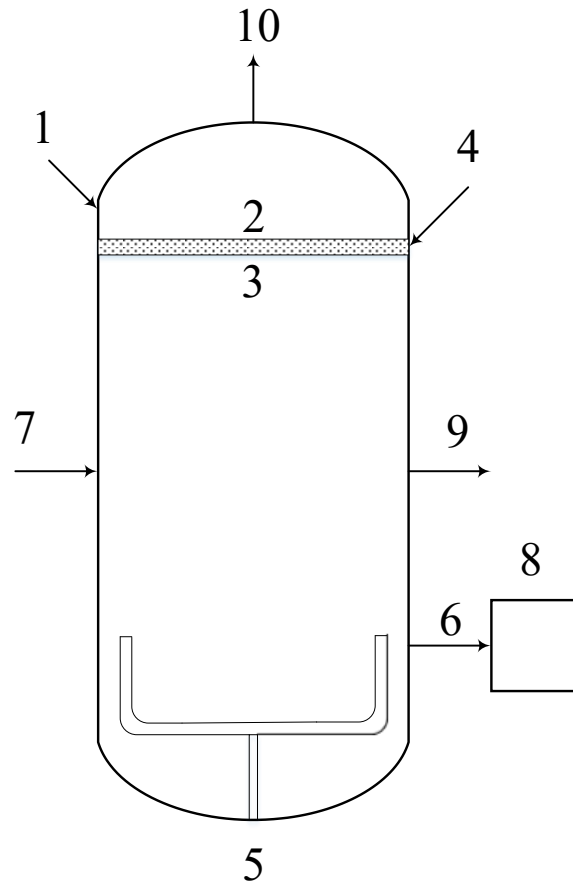


Рисунок 53. Устройство концентрирования Хе из метансодержащей газовой смеси

Устройство состоит, по меньшей мере, из одного мембранно-газогидратного кристаллизатора 1, который включает области низкого 2 и высокого 3 давления; непористую полимерную газоразделительную мембрану 4, необходимую для концентрирования кислых газов; перемешивающее устройство якорного типа 5 для интенсификации процесса образования газовых гидратов; шнек 6 для отбора газовых гидратов, содержащих концентрат Хе. Мембранно-газогидратный кристаллизатор 1 снабжен линией подачи 7 метансодержащей газовой смеси и соединен с модулем сепарации 8 шнеком 6. В кристаллизаторе 1 имеются линия 9 для подачи метансодержащей газовой смеси, очищенной от Хе, кислых газов и воды на дальнейшее разделение и очистку и линия 10 для подачи кислых газов на дальнейшее разделение.

В мембранно-газогидратном кристаллизаторе 1 создают области низкого (от 0.01 до 0.10 МПа) 2 и высокого (от 2.40 до 8.00 МПа) 3 давления, посредством их разделения непористой полимерной газоразделительной мембраной 4, например, МДК-1 (ЗАО НТЦ «Владипор»). Поток метансодержащей газовой смеси по линии подачи 7 подают в область высокого давления 3, в которой находится 6-10-кратный мольный избыток воды относительно мольной концентрации гидратообразующих газов в метансодержащей газовой смеси при давлении от 2.40 до 8.00 МПа и температуре от 273.15 до 283.15 К для образования газовых гидратов Хе, при меньшем

количестве воды не происходит образование газовых гидратов, при большем количестве воды дополнительно происходит образование ледяной фазы.

В мембранно-газогидратном кристаллизаторе поддерживается постоянное давление. Компоненты природного газа с высоким давлением диссоциации газового гидрата и низкой газовой проницаемостью через непористую полимерную газоразделительную мембрану 4, например, CH_4 , поступают через линию 9 на дальнейшее разделение и очистку. Компоненты природного газа с высокой газовой проницаемостью, например, CO_2 , проходят через непористую полимерную газоразделительную мембрану 4 в область низкого давления 2 и выводятся из кристаллизатора по линии 10 для дальнейшего разделения кислых газов.

При давлении от 2.40 до 8.00 МПа и температуре от 273.15 до 283.15 К в области высокого давления 3 происходит образование газовых гидратов, содержащих концентрат Хе. Перемешивающее устройство якорного типа 5 интенсифицирует этот процесс. При появлении Хе в выходящих газах линии 9 прекращают подачу метансодержащей газовой смеси и образовавшиеся газовые гидраты отбирают шнеком 6 в модуль сепарации 8, где при повышении температуры от 293.15 до 323.15 К (т.к. в данном диапазоне максимальное извлечение газа из водной фазы в зависимости от состава входящей метансодержащей газовой смеси) происходит разрушение газовых гидратов с образованием воды и концентрата Хе.

Поток газа, прошедшего через непористую полимерную газоразделительную мембрану 4, равен потоку газа, перешедшего в газогидратную фазу. Для обеспечения эффективности работы необходима непористая полимерная газоразделительная мембрана с селективностью кислых газов к Хе больше 10 при оптимальном диапазоне давлений от 0.01 до 0.10 МПа. Оптимальный диапазон давлений обусловлен сохранением эффективности процесса. Нижний предел давления со стороны полости низкого давления, равный 0.01 МПа, обусловлен сохранением производительности мембранного насоса. Верхний предел давления со стороны полости низкого давления, равный 0.10 МПа, обусловлен сохранением производительности мембраны.

Для дальнейшей очистки концентрата Хе от примесей возможно использование каскада мембранно-газогидратных кристаллизаторов, а с целью соответствия спецификации по сухости Хе возможно использование адсорбентов. На выходе процент газогидратного извлечения Хе выше 87.90 мол.%, извлечение кислых газов достигает 99.00 мол.%, а концентрация воды на выходе не более 0.10 мол.%.

Нижний предел давления со стороны полости высокого давления, равный 2.40 МПа, обусловлен тем, что ниже данного давления процесс гидратообразования метансодержащей газовой смеси (CH_4 (94.85 мол.%), CO_2 (5.00 мол.%), Хе (0.15 мол.%)) при выбранной минимальной температуре процесса, равной 273.15 К, не происходит. Верхний предел давления со стороны полости высокого давления, равный 8.00 МПа, обусловлен технологическими

параметрами поступающего природного газа, а также эксплуатационными характеристиками мембраны со стороны полости высокого давления.

Выбранное значение температуры процесса, равное 273.15 К, обусловлено наибольшей эффективностью процесса гидратообразования. Выбранное значение температуры процесса, равное 283.15 К, обусловлено тем, что выше данной температуры происходит снижение эффективности процесса гидратообразования.

Пример 1. В мембранно-газогидратном кристаллизаторе 1, изображенном на Рисунке 53, создают области низкого (от 0.01 до 0.10 МПа) 2 и высокого (от 2.40 до 8.00 МПа) 3 давления, разделенные непористой полимерной газоразделительной мембраной 4 типа МДК-1 (ЗАО НТЦ «Владипор»). При использовании метода непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации поток метансодержащей газовой смеси (CH_4 (94.85 мол.%), CO_2 (5.00 мол.%), Xe (0.15 мол.%)) по линии подачи 7 подают в область высокого давления 3, в которой находится 6-кратный мольный избыток воды относительно мольной концентрации гидратообразующих газов при заданных условиях для образования газовых гидратов Xe . В мембранно-газогидратном кристаллизаторе поддерживается постоянное давление.

Компонент природного газа с высоким давлением диссоциации газового гидрата и низкой газовой проницаемостью через непористую полимерную газоразделительную мембрану 4 типа МДК-1 (CH_4) с концентрацией не менее 94.85 мол.% поступает через линию 9 на дальнейшее разделение и очистку.

Компонент природного газа с высокой газовой проницаемостью (CO_2) с концентрацией не менее 5.00 мол.% проходит через непористую полимерную газоразделительную мембрану 4 типа МДК-1 в область низкого давления 2 и выводится из кристаллизатора по линии 10.

При давлении в области высокого давления, равном 2.40 МПа, давлении в области низкого давления, равном 0.01 МПа и температуре, равной 273.15 К в области высокого давления 3 происходит образование газовых гидратов, содержащих концентрат Xe . Перемешивающее устройство якорного типа 5 интенсифицирует этот процесс. При появлении Xe в выходящих газах линии 9 прекращают подачу метансодержащей газовой смеси. Из потока метансодержащей газовой смеси в газогидратную фазу переходит не менее 0.15 мол.% Xe . Образовавшиеся газовые гидраты отбирают шнеком 6 в модуль сепарации 8, где при повышении температуры до 293.15 К происходит разрушение газовых гидратов с образованием воды и концентрата Xe .

Поток газа, прошедшего через непористую полимерную газоразделительную мембрану 4, равен потоку газа, прошедшего в газогидратную фазу. Время проведения эксперимента составляло 4 ч после начала процесса гидратообразования. Данные сведены в Таблицу 25.

Пример 2. Проведен аналогично примеру 1. Данные сведены в Таблицу 25.

Таблица 25 - Газогидратное извлечение Хе из модельной газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%)

Температура мембранно-газогидратного кристаллизатора, К	Давление мембранно-газогидратного кристаллизатора, МПа	Мольный избыток воды относительно мольной концентрации гидратообразующих газов	Температура модуля сепарации, К	Газогидратное извлечение Хе, мол.%
273.15	2.40	6-кратный	293.15	95.20
283.15	8.00	10-кратный	323.15	87.90

Устройство может быть изготовлено из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т и непористой полимерной газоразделительной мембраны типа МДК-1 (ЗАО НТЦ «Владипор»). Перемешивающее устройство якорного типа может быть изготовлено из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т.

Таким образом, заявляемый метод обеспечивает достижение технического результата, состоящего в повышении степени концентрирования Хе до 95.20 мол.%. Метод упрощается, так как дополнительного ввода воды не требуется. Метод заключается в повышении степени концентрирования Хе из метансодержащей газовой смеси за счет использования единого массообменного аппарата, в котором одновременно происходят процессы газогидратной кристаллизации и мембранного газоразделения. Предлагаемый метод экспериментально оптимизирован и показал высокую эффективность при разделении метансодержащей газовой смеси с целью выделения Хе.

6.2. Метод выделения диоксида углерода из метансодержащей газовой смеси

В методе выделения CO_2 из метансодержащей газовой смеси, включающем образование газовых гидратов CO_2 при давлении от 2.00 до 8.00 МПа и температуре от 273.15 до 278.15 К, в газогидратный кристаллизатор подают поток метансодержащей газовой смеси с находящейся в ней 6-10-кратным мольным избытком воды относительно мольной концентрации гидратообразующих газов в метансодержащей газовой смеси, не перешедшие в газогидратную фазу компоненты природного газа выводят из газогидратного кристаллизатора, образовавшиеся газовые гидраты отбирают шнеком в модуль сепарации для разрушения на воду и концентрат CO_2 при повышении температуры от 293.15 до 323.15 К, оставшиеся компоненты природного

газа выводят на переработку. Предлагаемый метод поясняется Рисунком 54, на котором изображено устройство выделения CO_2 из метансодержащей газовой смеси.

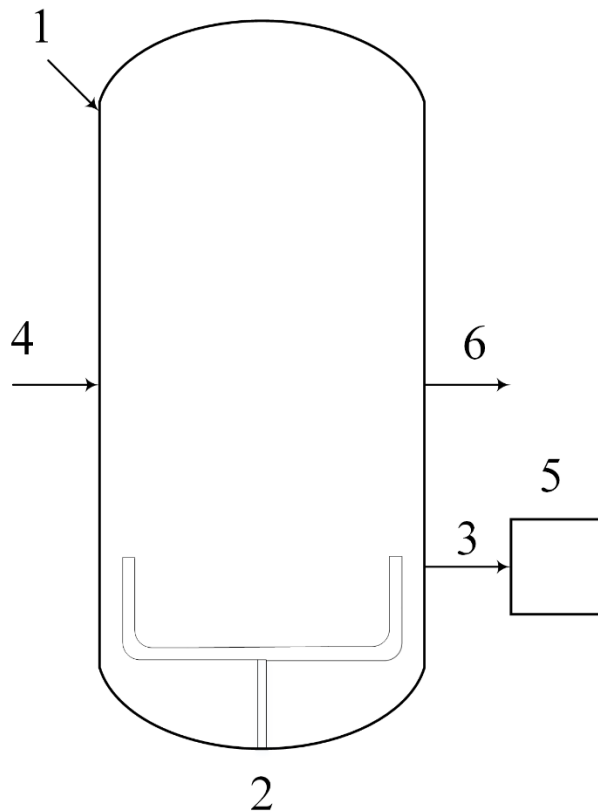


Рисунок 54. Устройство выделения CO_2 из метансодержащей газовой смеси

Устройство состоит, по меньшей мере, из одного газогидратного кристаллизатора 1, который включает перемешивающее устройство якорного типа 2 для интенсификации процесса образования газовых гидратов; шнек 3 для отбора газовых гидратов, содержащих концентрат CO_2 . Газогидратный кристаллизатор 1 снабжен линией подачи 4 метансодержащей газовой смеси и соединен с модулем сепарации 5 шнеком 3. В газогидратном кристаллизаторе 1 имеется линия 6 для подачи метансодержащей газовой смеси, очищенной от CO_2 и воды на дальнейшее разделение и очистку.

Устройство может быть изготовлено из нержавеющей стали марки 12X18H10T. Перемешивающее устройство якорного типа может быть изготовлено из нержавеющей стали марки 12X18H10T.

В газогидратный кристаллизатор 1 подают поток метансодержащей газовой смеси по линии подачи 4, в котором находится 6-10-кратный мольный избыток воды относительно мольной концентрации гидратообразующих газов в метансодержащей газовой смеси при

давлении от 2.00 до 8.00 МПа и температуре от 273.15 до 278.15 К для образования газовых гидратов CO_2 .

Выбранный 6-кратный мольный избыток воды относительно мольной концентрации гидратообразующих газов в метансодержащей газовой смеси обусловлен тем, что при меньшем количестве воды не наблюдается образование газовых гидратов. Выбранный 10-кратный мольный избыток воды относительно мольной концентрации гидратообразующих газов в метансодержащей газовой смеси обусловлен тем, что при большем количестве воды дополнительно наблюдается образование ледяной фазы.

Разница в давлениях диссоциации газовых гидратов является основой распределения газов между газогидратной и паровой фазами и характеризуется коэффициентом газогидратного распределения.

Не перешедшие в газогидратную фазу компоненты природного газа, например, метан, поступают через линию 6 на дальнейшее разделение и очистку.

При давлении от 2.00 до 8.00 МПа и температуре от 273.15 до 278.15 К наблюдается образование газовых гидратов, содержащих концентрат CO_2 . Перемешивающее устройство якорного типа 2 интенсифицирует этот процесс. В газогидратном кристаллизаторе 1 поддерживается постоянное давление. Доля отбора (мольное отношение потока газа, выходящего из газогидратного кристаллизатора по линии 6, к мольному потоку газа, входящего в газогидратный кристаллизатор по линии 4) варьируется от 0 до 1. Образовавшиеся газовые гидраты отбирают шнеком 3 в модуль сепарации 5, где при повышении температуры от 293.15 до 323.15 К (т.к. в данном диапазоне максимальное извлечение газа из жидкой фазы в зависимости от состава входящего природного газа) наблюдается разрушение газовых гидратов с образованием воды и концентрата CO_2 .

Для дальнейшей очистки концентрата CO_2 от примесей возможно использование каскада газогидратных кристаллизаторов, а с целью соответствия спецификации по сухости возможно использование адсорбентов. На выходе концентрация CO_2 в природном газе не более 2.50 мол.%, а воды не более 0.10 мол.%.

Выбранное значение давления технологии газогидратной кристаллизации, равное 2.00 МПа, обусловлено тем, что ниже данного давления процесс гидратообразования модельной газовой смеси (CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%)) при выбранной минимальной температуре процесса, равной 273 К, не наблюдается. Выбранное значение давления технологии газогидратной кристаллизации, равное 8.00 МПа, обусловлено технологическими параметрами поступающей из месторождений метансодержащей газовой смеси.

Выбранное значение температуры процесса, равное 273.15 К, обусловлено температурой замерзания воды при выбранном минимальном значении давления технологии газогидратной

кристаллизации. Выбранное значение температуры процесса, равное 278.15 К, обусловлено тем, что выше данной температуры значение коэффициента газогидратного распределения CO_2 к CH_4 равно или менее 1.

Пример 1. Используется газогидратный кристаллизатор 1, изображенный на Рисунке 54. При использовании режима непрерывной газогидратной кристаллизации, поток модельной газовой смеси (CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%)) по линии подачи 4 подают в газогидратный кристаллизатор 1, в котором находится 6-кратный мольный избыток воды относительно мольной концентрации гидратообразующих газов при заданных условиях для образования газовых гидратов CO_2 .

Не перешедший в газогидратную фазу компонент природного газа (CH_4) с концентрацией не менее 81.70 мол.% поступает через линию 6 на дальнейшее разделение и очистку.

При давлении, равном 2.00 МПа, и температуре, равной 273.15 К наблюдается образование газовых гидратов, содержащих концентрат CO_2 . Перемешивающее устройство якорного типа 2 интенсифицирует этот процесс. Из потока метансодержащей газовой смеси в газогидратную фазу переходит не менее 18.30 мол.% CO_2 . Доля отбора варьируется от 0 до 1. Образовавшиеся газовые гидраты отбирают шнеком 3 в модуль сепарации 5, где при повышении температуры до 293.15 К наблюдается разрушение газовых гидратов с образованием воды и концентрата CO_2 .

Время проведения эксперимента составляло 8 ч после начала процесса гидратообразования. Данные сведены в Таблицу 26.

Пример 2. Проведен аналогично примеру 1. Данные сведены в Таблицу 26.

Таблица 26 - Условия процесса гидратообразования модельной газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) для достижения максимально допустимой концентрации CO_2 в выходящей паровой фазе, равной 2.50 мол.%

Температура газогидратного кристаллизатора, К	Давление газогидратного кристаллизатора, МПа	Мольный избыток воды относительно мольной концентрации гидратообразующих газов	Температура модуля сепарации, К	Доля отбора	Коэффициент газогидратного распределения CO_2 к CH_4
273.15	2.00	6-кратный	293.15	0.095	2
278.15	8.00	10-кратный	323.15	0.010	1.5

Таким образом, заявляемый метод обеспечивает достижение технического результата, состоящего в повышении степени выделения CO_2 из метансодержащей газовой смеси.

Достигнута максимально допустимая концентрация CO_2 в выходящей паровой фазе, равная 2.50 мол. %.

Выводы

1. Экспериментально определены физико-химические характеристики гидратообразования метансодержащих газовых смесей в присутствии и без тетрагидрофурана и лаурилсульфата натрия.

2. Установлено, что наиболее эффективно газогидратное извлечение Хе при реализации непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации. Наиболее эффективно газогидратное извлечение CO_2 при реализации газогидратной кристаллизации при постоянном давлении.

3. Выявлено, что в температурном диапазоне 283.71–288.00 К добавление малых количеств тетрагидрофурана приводит к значительному уменьшению давления диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%).

4. Впервые разработаны физико-химические основы газогидратного метода выделения Хе из метансодержащей газовой смеси, позволяющего увеличить концентрацию Хе от 0.15 до 95.20 мол.%.

5. Установлены особенности осуществления газогидратного метода выделения CO_2 из метансодержащей газовой смеси, позволяющего уменьшить концентрацию CO_2 с 18.30 до 2.50 мол.%.

Публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах:

1. **Sergeeva M.**, Petukhov A., Vorotyntsev I., Malyshev V., Vorotyntsev V. Influence of hydrogen sulfide on the efficiency of xenon recovery from natural gas by gas hydrate crystallisation // *Petroleum science and technology*. – 2019. – V. 37. – № 1. – P. 86-92. DOI: 10.1080/10916466.2018.1506806.
2. **Сергеева М.С.**, Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н., Малышев В.М., Воротынцев В.М. Расчет коэффициента распределения ксенона при разделении метансодержащих газовых смесей методом газогидратной кристаллизации // *Журнал физической химии*. – 2019. – Т. 93. – № 11. – С. 1737-1745. DOI: 10.1134/S0044453719090255 (*Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – V. 93. – № 11. – P. 2297-2305).
3. **Sergeeva M.**, Petukhov A., Shablykin D., Trubyanov M., Atlaskin A., Malyshev V., Vorotyntsev V. Xenon recovery from natural gas by multiple gas hydrate crystallization: a theory and simulation // *Separation science and technology*. – 2020. – V. 55. – № 1. – P. 144-154. DOI: 10.1080/01496395.2019.1577454.
4. **Sergeeva M.**, Mokhnachev N.A., Shablykin D.N., Vorotyntsev A.V., Zarubin D.M., Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M., Petukhov A.N. Xenon recovery from natural gas by hybrid method based on gas hydrate crystallisation and membrane gas separation // *Journal of natural gas science and engineering*. – 2021. – V. 86. – № 103740. DOI: 10.1016/j.jngse.2020.103740.
5. **Sergeeva M.S.**, Petukhov A.N., Shablykin D.N., Mokhnachev N.A., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M. Investigation of the gas hydrate equilibrium in CH₄ - CO₂ - H₂O mixture in the presence of THF - SDS promoters // *Fluid Phase Equilibria*. – 2021. – V. 546. – № 113170. DOI: 10.1016/j.fluid.2021.113170.
6. **Сергеева М.С.**, Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н., Степанова Е.А., Воротынцев В.М. Кинетика образования газовых гидратов метана и диоксида углерода в присутствии промоторов – тетрагидрофурана и лаурилсульфата натрия // *Журнал физической химии*. – 2022. – Т. 96. – № 1. – С. 39-46. DOI: 10.31857/S0044453722010216 (*Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2022. – V. 96. – № 1. – P. 54-61).

Объекты интеллектуальной собственности:

7. Петухов А.Н., Воротынцев В.М., Воротынцев И.В., Воротынцев А.В., **Сергеева М.С.**, Трубянов М.М. Способ получения концентрата ксенона из природного газа. Пат. RU2754223C1 Российская Федерация, МПК C01B 23/00, F25J 3/02; заявитель и

патентообладатель ООО «Мембранные и каталитические системы». № 2020125197; заявл. 29.07.2020; опубл. 30.08.2021. Бюл. № 25. 10 с.: ил.

8. **Сергеева М.С.**, Петухов А.Н., Воротынцев И.В., Воротынцев В.М. Способ удаления диоксида углерода из природного газа. Пат. RU2761705C1 Российская Федерация, МПК F25J 3/08, C10L 3/10, B01D 53/81; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» (НГТУ). № 2021110137; заявл. 13.04.2021; опубл. 13.12.2021. Бюл. № 35. 10 с.: ил.

Тезисы докладов и материалов конференций:

9. **Sergeeva M.**, Petukhov A., Malyshev V., Vorotyntsev V. Xenon recovery from natural gas by gas hydrate crystallisation // 7th European Young Engineers Conference. – Warsaw, 23-25.04.2018. – P. 574.

10. **Сергеева М.С.**, Петухов А.Н., Малышев В.М., Воротынцев В.М. Влияние концентрации сероводорода на эффективность выделения ксенона при извлечении его из природного газа методом газогидратной кристаллизации // VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Суздаль, 01-05.10.2018. – С. 409-410.

11. **Сергеева М.С.**, Петухов А.Н., Воротынцев В.М. Извлечение ксенона из природного газа методом газогидратной кристаллизации: выбор оптимального режима // 74-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ-2020». – Москва, 28.09-02.10.2020. – Т. 2. – С. 336-337.

12. **Сергеева М.С.**, Воротынцев В.М. Исследование равновесия жидкость – пар – газовый гидрат смеси CH₄ / CO₂ / ТГФ / Na-ЛС // XXIV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород, 20-22.04.2021. – С. 269.

13. **Сергеева М.С.**, Петухов А.Н., Воротынцев В.М. Разделение газовой смеси CH₄ - CO₂ технологией газогидратной кристаллизации: влияние режима, температуры, давления и промотора // 75-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ-2021». – Москва, 26-30.04.2021. – Т. 2. – С. 334-335.

Список использованной литературы

1. Афанасьев А.И. и др. Технология переработки природного газа и конденсата. - М.: Недра, 2002. - 517 с.
2. Мишин В.М. Переработка природного газа и конденсата. - М.: Академия, 1999. - 448 с.
3. Speight J.G. Natural gas: a basic handbook. - Houston: Gulf Publishing Company, 2007. - 252 p.
4. Патент N 2485998 Российская Федерация, МПК В01D 53/14 (2006.01), В01D 53/62 (2006.01), В01D 53/96 (2006.01). Способ обработки потока углеводородного газа, имеющего высокую концентрацию диоксида углерода, с использованием бедного растворителя, содержащего водный раствор аммиака: N 2011104713 : заявл. 25.06.2009 : опубл. 20.08.2012 / Браво Ж.Л. и др. - 16 с.
5. Bellussi G. et al. Silica-aluminas for carbon dioxide bulk removal from sour natural gas // Microporous Mesoporous Mater. - 2011. - Vol. 146, № 1-3. - P. 134-140.
6. Hassanpouryouzband A. et al. Gas hydrates in sustainable chemistry // Chem. Soc. Rev. - 2020. - Vol. 49. - P. 5225-5309.
7. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. - М.: Химия, 1980. - 296 с.
8. О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации. 2016.
9. Патент N 2466086 Российская Федерация, МПК C01B 23/00 (2006.01), В01D 53/00 (2006.01). Способ получения ксенонового концентрата из природного горючего газа, продуктов его переработки, включая техногенные отходящие газы, и устройство для его реализации (варианты) : N 2010105321 : заявл. 16.02.2010 : опубл. 10.11.2012 / Сметанников В.П. и др. - 34 с.
10. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 2. - М.: Советская энциклопедия, 1990. - 672 с.
11. Xenon gas market: global industry trend analysis 2012 to 2017 and forecast 2017-2025 [сайт]. – 2020. URL: <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/xenon-gas-market.asp> (дата обращения: 17.02.2020).
12. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. - М.: Недра, 1974. - 208 с.
13. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases: 3rd ed. - Boca Raton: CRC Press, 2008. - 721 p.
14. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. - М.: Недра, 1992. - 236 с.
15. Castellani B. et al. Hydrate-based removal of carbon dioxide and hydrogen sulphide from biogas mixtures: Experimental investigation and energy evaluations // Biomass Bioenergy. - 2014. - Vol.

70. - P. 330-338.
16. Kim K. et al. Status of SF₆ separation/refining technology development for electric industry in Korea // *Sep. Purif. Technol.* - 2018. - Vol. 200. - P. 29-35.
 17. Mark J.E. *Polymer data handbook: 2nd ed.* - Oxford: Oxford University Press, 2009. - 1264 p.
 18. Газы горючие природные промышленного и коммунально-бытового назначения : ГОСТ 5542-2014 : межгосударственный стандарт : дата введения 01.07.2015.
 19. Mokhatab S., Poe W.A., Speight J.G. *Handbook of natural gas transmission and processing.* - Burlington: Gulf Professional Publishing, 2006. - 672 p.
 20. Rojey A. et al. *Natural gas production processing transport.* - Paris: Technip, 1997. - 429 p.
 21. Kohl A.L., Riesenfeld F.C. *Gas purification: 4th ed.* - Houston: Gulf Publishing Company, 1985. - 900 p.
 22. Патент N 2259522 Российская Федерация, МПК F25J 3/00, B01D 53/02. Способ извлечения ксенона из газовой смеси : N 2004103284 : заявл. 06.02.2004 : опубл. 27.08.2005 / Волокитин Л.Б. и др. - 8 с.
 23. Патент N 2692188 Российская Федерация, МПК F25J 3/00 (2006.01), B01D 53/04 (2006.01), C01B 23/00 (2006.01). Способ получения высокообогащенного ксенонового концентрата (варианты) : N 2018124816 : заявл. 06.07.2018 : опубл. 21.06.2019 / Михайлов С.Е. - 43 с.
 24. Патент N 201790034, МПК C01B 23/00. Получение ксенона из насыщенных этаном жидкостей и газов / Шмидт Х.
 25. Patent N 102014008770 Germany, Int. Cl. F25J 3/06 (2006.01), C01B 23/00 (2006.01), C10L 3/10 (2006.01). Xenon recovery from methane-containing gases : N 102014008770 : declared 12.06.2014 : published 11.02.2016 / Peters N., Schmidt H. - 13 p.
 26. Patent N 2018038793, Int. Cl. C01B 23/00 (2006.01), B01J 20/18 (2006.01), 501L 55/04 (2006.01), B01J 20/34 (2006.01), F25J 3/04 (2006.01). Cryogenic adsorption process for xenon recovery : declared 23.08.2016 : published 01.03.2018 / Barrett P.A. et al. - 39 p.
 27. Патент N 2685138 Российская Федерация, МПК C01B 23/00 (2019.02), F25J 3/00 (2019.02), B01D 53/00 (2019.02). Способ получения концентрата ксенона и криптона : N 2018117460 : заявл. 11.05.2018 : опубл. 16.04.2019 / Гузеев В.В., Нестеренко А.А. - 10 с.
 28. Taheri M. et al. Simultaneous absorption of carbon dioxide (CO₂) and hydrogen sulfide (H₂S) from CO₂-H₂S-CH₄ gas mixture using amine-based nanofluids in a wetted wall column // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* - 2016. - Vol. 28. - P. 410-417.
 29. Atlaskin A.A. et al. Comprehensive experimental study of acid gases removal process by membrane-assisted gas absorption using imidazolium ionic liquids solutions absorbent // *Sep. Purif. Technol.* - 2020. - Vol. 239: 116578.
 30. Rezakazemi M., Heydari I., Zhang Z. Hybrid systems: Combining membrane and absorption

- technologies leads to more efficient acid gases (CO₂ and H₂S) removal from natural gas // *J. CO₂ Util.* - 2017. - Vol. 18. - P. 362-369.
31. Grande C.A. et al. CO₂ capture in natural gas production by adsorption processes // *Energy Procedia.* - 2017. - Vol. 114. - P. 2259-2264.
 32. Heck H.H. et al. Pressure swing adsorption separation of H₂S/CO₂/CH₄ gas mixtures with molecular sieves 4A, 5A, and 13X // *Sep. Sci. Technol.* - 2018. - Vol. 53, № 10. - P. 1490-1497.
 33. Alcheikhhamdon Y., Hoorfar M. Natural gas purification from acid gases using membranes: A review of the history, features, techno-commercial challenges, and process intensification of commercial membranes // *Chem. Eng. Process.* - 2017. - Vol. 120. - P. 105-113.
 34. Баженов С.Д., Любимова Е.С. Мембранные контакторы газ-жидкость для выделения диоксида углерода из газовых сред // *Мембраны и мембранные технологии.* - 2016. - Т. 6, № 3. - С. 213-242.
 35. Jusoh N. et al. Current development and challenges of mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation // *Sep. Purif. Rev.* - 2016. - Vol. 45, № 4. - P. 321-344.
 36. Wang F. et al. Experimental study on hydrate-based CO₂ removal from CH₄/CO₂ mixture // *Energy.* - 2016. - Vol. 104. - P. 76-84.
 37. Zhong D.-L. et al. Evaluation of CO₂ removal from a CO₂ + CH₄ gas mixture using gas hydrate formation in liquid water and THF solutions // *Appl. Energy.* - 2015. - Vol. 158. - P. 133-141.
 38. Long X. et al. Hydrate equilibrium measurements for CH₄, CO₂, and CH₄ + CO₂ in the presence of tetra-n-butyl ammonium bromide // *J. Chem. Eng. Data.* - 2016. - Vol. 61, № 11. - P. 3897-3901.
 39. Ricaurte M. et al. CO₂ removal from a CO₂ – CH₄ gas mixture by clathrate hydrate formation using THF and SDS as water-soluble hydrate promoters // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2013. - Vol. 52, № 2. - P. 899-910.
 40. Zheng J. et al. Clathrate hydrate formation of CO₂/CH₄ mixture at room temperature: Application to direct transport of CO₂-containing natural gas // *Appl. Energy.* - 2019. - Vol. 249. - P. 190-203.
 41. Davy H. The Bakerian Lecture. On some of the combinations of oximuriatic gas and oxygen, and on the chemical relations of these principles, to inflammable bodies // *Proc. R. Soc. Lond.* - 1832. - Vol. 1. - P. 385-388.
 42. Jager M.D., Ballard A.L., Sloan E.D. The next generation of hydrate prediction: II. Dedicated aqueous phase fugacity model for hydrate prediction // *Fluid Phase Equilib.* - 2003. - Vol. 211, № 1. - P. 85-107.
 43. Сергеева М.С. и др. Расчет коэффициента распределения ксенона при разделении метансодержащих газовых смесей методом газогидратной кристаллизации // *Журн. физ. химии.* 2019. - Т. 93, № 11. - С. 1737–1745.

44. Englezos P. et al. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates // *Chem. Eng. Sci.* - 1987. - Vol. 42, № 11. - P. 2647-2658.
45. Jeffrey G.A., McMullan R.K. The clathrate hydrates // *Prog. Inorg. Chem.* - 1967. - Vol. 8. - P. 43-108.
46. Kirchner M.T. et al. Gas hydrate single-crystal structure analyses // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - Vol. 126, № 30. - P. 9407-9412.
47. Sowjanya Y., Prasad P.S.R. Formation kinetics & phase stability of double hydrates of C₄H₈O and CO₂/CH₄: A comparison with pure systems // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* - 2014. - Vol. 18. - P. 58-63.
48. Kang S.-P., Lee H. Recovery of CO₂ from flue gas using gas hydrate: Thermodynamic verification through phase equilibrium measurements // *Environ. Sci. Technol.* - 2000. - Vol. 34, № 20. - P. 4397-4400.
49. McMullan R.K., Jeffrey G.A. Polyhedral clathrate hydrates. IX. Structure of ethylene oxide hydrate // *J. Chem. Phys.* - 1965. - Vol. 42, № 8. - P. 2725-2732.
50. Mak T.C.W., McMullan R.K. Polyhedral clathrate hydrates. X. Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide // *J. Chem. Phys.* - 1965. - Vol. 42, № 8. - P. 2732-2737.
51. Lederhos J.P. et al. Structure H clathrate hydrate equilibria of methane and adamantane // *AIChE J.* - 1992. - Vol. 38, № 7. - P. 1045-1048.
52. Rodger P.M. Methane hydrate: melting and memory // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* - 2006. - Vol. 912, № 1. - P. 474-482.
53. Патент N 2576738 Российская Федерация, МПК F25J 3/08 (2006.01). Способ очистки природного газа и устройство для его осуществления : N 2014145778 : заявл. 14.11.2014 : опубл. 10.03.2016 / Крючков В.А. и др. - 19 с.
54. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: 3-е изд. / ред. Соколов Б.И. - Ленинград: Химия, 1982. - 592 с.
55. Eslamimanesh A. et al. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies // *J. Chem. Thermodyn.* - 2012. - Vol. 46. - P. 62-71.
56. Torr  J.-P. et al. CO₂ enclathration in the presence of water-soluble hydrate promoters: Hydrate phase equilibria and kinetic studies in quiescent conditions // *Chem. Eng. Sci.* - 2012. - Vol. 82. - P. 1-13.
57. Lal B., Nashed O. Chemical additives for gas hydrates: 1st ed. - Cham: Springer, 2020. - 94 p.
58. Mech D., Gupta P., Sangwai J.S. Kinetics of methane hydrate formation in an aqueous solution of thermodynamic promoters (THF and TBAB) with and without kinetic promoter (SDS) // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* - 2016. - Vol. 35, Part B. - P. 1519-1534.
59. Seo Y. et al. Experimental measurements of hydrate phase equilibria for carbon dioxide in the

- presence of THF, propylene oxide, and 1,4-dioxane // *J. Chem. Eng. Data.* - 2008. - Vol. 53, № 12. - P. 2833-2837.
60. Broseta D., Dicharry C., Torr  J.-P. Hydrate-based removal of CO₂ from CH₄ + CO₂ gas streams // *Gas hydrates 2: geoscience issues and potential industrial applications.* - 2018. - P. 285-314.
 61. Jager M.D. et al. Experimental determination and modeling of structure II hydrates in mixtures of methane + water + 1,4-dioxane // *Fluid Phase Equilib.* - 1999. - Vol. 165, № 2. - P. 209-223.
 62. Torr  J.P. et al. 1,3 Dioxolane versus tetrahydrofuran as promoters for CO₂-hydrate formation: Thermodynamics properties, and kinetics in presence of sodium dodecyl sulfate // *Chem. Eng. Sci.* - 2015. - Vol. 126. - P. 688-697.
 63. Maekawa T. Equilibrium conditions of clathrate hydrates formed from xenon and aqueous solutions of acetone, 1,4-dioxane and 1,3-dioxolane // *Fluid Phase Equilib.* - 2013. - Vol. 339. - P. 15-19.
 64. Maekawa T. Equilibrium conditions for clathrate hydrates formed from carbon dioxide or ethane in the presence of aqueous solutions of 1,4-dioxane and 1,3-dioxolane // *Fluid Phase Equilib.* - 2014. - Vol. 384. - P. 95-99.
 65. Seo Y.-T., Kang S.-P., Lee H. Experimental determination and thermodynamic modeling of methane and nitrogen hydrates in the presence of THF, propylene oxide, 1,4-dioxane and acetone // *Fluid Phase Equilib.* - 2001. - Vol. 189, № 1-2. - P. 99-110.
 66. Jones C.Y., Nevers T.J. Temperature-dependent distortions of the host structure of propylene oxide clathrate hydrate // *J. Phys. Chem. C.* - 2010. - Vol. 114, № 9. - P. 4194-4199.
 67. Keawprajak A. Effects of tetramethylene sulfone solvent additives on conductivity of PEDOT:PSS film and performance of polymer photovoltaic cells // *Org. Electron.* - 2013. - Vol. 14, № 1. - P. 402-410.
 68. Xia Z. et al. Gas hydrate formation process for simultaneously capture of CO₂ and H₂S // *Energy Procedia.* - 2019. - Vol. 158. - P. 5705-5710.
 69. Xia Z. et al. Hydrate-based capture of acidic gases for clean fuels with new synergic additives // *Energy Procedia.* - 2017. - Vol. 105. - P. 648-653.
 70. Pahlavanzadeh H., Kamran-Pirzaman A., Mohammadi A.H. Thermodynamic modeling of pressure-temperature phase diagrams of binary clathrate hydrates of methane, carbon dioxide or nitrogen+tetrahydrofuran, 1,4-dioxane or acetone // *Fluid Phase Equilib.* - 2012. - Vol. 320. - P. 32-37.
 71. Partoon B. et al. Impact of acetone on phase boundary of methane and carbon dioxide mixed hydrates // *Fluid Phase Equilib.* - 2016. - Vol. 412. - P. 51-56.
 72. Mainusch S. et al. Experimental determination and modeling of methane hydrates in mixtures of acetone and water // *J. Chem. Eng. Data.* - 1997. - Vol. 42, № 5. - P. 948-950.

73. Liao Z. et al. Experimental and modeling study on phase equilibria of semiclathrate hydrates of tetra-*n*-butyl ammonium bromide + CH₄, CO₂, N₂, or gas mixtures // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2013. - Vol. 52, № 51. - P. 18440-18446.
74. Wenji S. et al. Experimental investigation on TBAB clathrate hydrate slurry flows in a horizontal tube: Forced convective heat transfer behaviors // *Int. J. Refrig.* - 2009. - Vol. 32, № 7. - P. 1801-1807.
75. Li X.-S. et al. Gas hydrate formation process for capture of carbon dioxide from fuel gas mixture // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2010. - Vol. 49, № 22. - P. 11614-11619.
76. Jin Y., Kida M., Nagao J. Phase equilibrium conditions for clathrate hydrates of tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB) and xenon // *J. Chem. Eng. Data.* - 2012. - Vol. 57, № 6. - P. 1829-1833.
77. Fan S. et al. Semiclathrate hydrate phase equilibrium for CO₂/CH₄ gas mixtures in the presence of tetrabutylammonium halide (bromide, chloride, or fluoride) // *J. Chem. Eng. Data.* - 2013. - Vol. 58, № 11. - P. 3137-3141.
78. Shi L., Liang D. Semiclathrate hydrate phase behaviour and structure for CH₄ in the presence of tetrabutylammonium fluoride (TBAF) // *J. Chem. Thermodyn.* - 2019. - Vol. 135. - P. 252-259.
79. Shi L.L., Liang D.Q., Wu N.Y. Phase equilibrium data of the double tetrabutylammonium chloride plus carbon dioxide or nitrogen semiclathrate hydrate // *J. Chem. Eng. Data.* - 2014. Vol. 59, № 7. - P. 2320-2323.
80. Rodionova T. et al. Calorimetric and structural studies of tetrabutylammonium chloride ionic clathrate hydrates // *J. Phys. Chem. B.* - 2010. - Vol. 114, № 36. - P. 11838-11846.
81. Li X.-S. et al. Effects of tetrabutyl-(ammonium/phosphonium) salts on clathrate hydrate capture of CO₂ from simulated flue gas // *Energy Fuels.* - 2012. - Vol. 26, № 4. - P. 2518-2527.
82. Aki S.N.V.K. et al. High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* - 2004. - Vol. 108, № 52. - P. 20355-20365.
83. Makogon T.Y., Mehta A.P., Sloan E.D. Structure H and structure I hydrate equilibrium data for 2,2-dimethylbutane with methane and xenon // *J. Chem. Eng. Data.* - 1996. - Vol. 41, № 2. - P. 315-318.
84. Lee Y., Kim Y., Seo Y. Enhanced CH₄ recovery induced via structural transformation in the CH₄/CO₂ replacement that occurs in sH hydrates // *Environ. Sci. Technol.* - 2015. - Vol. 49, № 14. - P. 8899-8906.
85. Khokhar A.A., Gudmundsson J.S., Sloan E.D. Gas storage in structure H hydrates // *Fluid Phase Equilib.* - 1998. - Vol. 150, № 151. - P. 383-392.
86. Kumar R. et al. Structure and kinetics of gas hydrates from methane/ethane/propane mixtures relevant to the design of natural gas hydrate storage and transport facilities // *AIChE J.* - 2008. -

- Vol. 54, № 8. - P. 2132-2144.
87. Nixdorf J., Oellrich L.R. Experimental determination of hydrate equilibrium conditions for pure gases, binary and ternary mixtures and natural gases // *Fluid Phase Equilib.* - 1997. - Vol. 139, № 1-2. - P. 325-333.
 88. Babu P., Kumar R., Linga P. Medium pressure hydrate based gas separation (HBGS) process for pre-combustion capture of carbon dioxide employing a novel fixed bed reactor // *Int. J. Greenh. Gas Control.* - 2013. - Vol. 17. - P. 206-214.
 89. Zhang J.S., Lee J.W. Equilibrium of hydrogen + cyclopentane and carbon dioxide + cyclopentane binary hydrates // *J. Chem. Eng. Data.* - 2009. - Vol. 54, № 2. - P. 659-661.
 90. Zhang Y. et al. Differential scanning calorimetry studies of clathrate hydrate formation // *J. Phys. Chem. B.* - 2004. - Vol. 108, № 43. - P. 16717-16722.
 91. Herslund P.J. et al. Measuring and modelling of the combined thermodynamic promoting effect of tetrahydrofuran and cyclopentane on carbon dioxide hydrates // *Fluid Phase Equilib.* - 2014. - Vol. 381. - P. 20-27.
 92. Mohammadi A.H., Richon D. Phase equilibria of clathrate hydrates of methyl cyclopentane, methyl cyclohexane, cyclopentane or cyclohexane+carbon dioxide // *Chem. Eng. Sci.* - 2009. - Vol. 64, № 24. - P. 5319-5322.
 93. Han S., Rhee Y.W., Kang S.P. Investigation of salt removal using cyclopentane hydrate formation and washing treatment for seawater desalination // *Desalination.* - 2017. - Vol. 404. - P. 132-137.
 94. Mooijer-van den Heuvel M.M., Witteman R., Peters C.J. Phase behaviour of gas hydrates of carbon dioxide in the presence of tetrahydropyran, cyclobutanone, cyclohexane and methylcyclohexane // *Fluid Phase Equilib.* - 2001. - Vol. 182, № 1-2. - P. 97-110.
 95. Zhong D.L. et al. Phase equilibria of clathrate hydrates formed with $\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{O}_2$ in the presence of cyclopentane or cyclohexane // *J. Chem. Eng. Data.* - 2012. - Vol. 57, № 12. - P. 3751-3755.
 96. Sun Z.G. et al. Equilibrium hydrate formation conditions for methylcyclohexane with methane and a ternary gas mixture // *Fluid Phase Equilib.* - 2002. - Vol. 198, № 2. - P. 293-298.
 97. Mohammadi A.H., Richon D. Phase equilibria of binary clathrate hydrates of nitrogen+cyclopentane/cyclohexane/methyl cyclohexane and ethane+cyclopentane/cyclohexane/methyl cyclohexane // *Chem. Eng. Sci.* - 2011. - Vol. 66, № 20. - P. 4936-4940.
 98. Ohmura R. et al. Clathrate hydrate formation in the system methane + 3-methyl-1-butanol + water: Equilibrium data and crystallographic structures of hydrates // *Fluid Phase Equilib.* - 2004. - Vol. 221, № 1-2. - P. 151-156.
 99. Sinehbaghizadeh S., Javanmardi J., Mohammadi A.H. Phase stability conditions of clathrate hydrates in the (methane + 3-methyl-1-butanol + water), (methane + 3,3-dimethyl-2-butanone +

- water) and (methane + 2,3-dimethyl-2-butene + water) systems: Experimental measurements and thermodynamic modeling // *J. Chem. Thermodyn.* - 2018. - Vol. 125. - P. 64-70.
100. Shin H.J. et al. Thermodynamic stability, spectroscopic identification and cage occupation of binary CO₂ clathrate hydrates // *Chem. Eng. Sci.* - 2009. - Vol. 64, № 24. - P. 5125-5130.
 101. Luo Y. et al. Effects of dimethyl sulfoxide on phase equilibrium conditions of CO₂ and IGCC fuel gas hydrate in the presence and absence of tetra-n-butyl ammonium bromide // *J. Chem. Eng. Data.* - 2017. - Vol. 62, № 1. - P. 188-193.
 102. Xia Z. et al. Hydrate-based capture CO₂ and purification CH₄ from simulated landfill gas with synergic additives based on gas solvent // *Energy Procedia.* - 2014. - Vol. 61. - P. 450-454.
 103. Xia Z. et al. Hydrate-based CO₂ capture and CH₄ purification from simulated biogas with synergic additives based on gas solvent // *Appl. Energy.* - 2016. - Vol. 162. - P. 1153-1159.
 104. Sales Silva L.P. et al. Phase behavior of simple tributylphosphine oxide (TBPO) and mixed gas (CO₂, CH₄ and CO₂ + CH₄) + TBPO semiclathrate hydrates // *J. Chem. Thermodyn.* - 2016. - Vol. 102. - P. 293-302.
 105. Mofrad H.R. et al. Rapid formation of dry natural gas hydrate with high capacity and low decomposition rate using a new effective promoter // *J. Pet. Sci. Eng.* - 2016. - Vol. 147. - P. 756-759.
 106. Lin W. et al. Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate // *Chem. Eng. Sci.* - 2004. - Vol. 59, № 21. - P. 4449-4455.
 107. Zhang J.S. et al. Adsorption of sodium dodecyl sulfate at THF hydrate/liquid interface // *J. Phys. Chem. C.* - 2008. - Vol. 112, № 32. - P. 12381-12385.
 108. He Y. et al. Surfactant-based promotion to gas hydrate formation for energy storage // *J. Mater. Chem. A.* - 2019. - Vol. 7. - P. 21634-21661.
 109. Karimi R. et al. Effects of different surfactants on the kinetics of ethane-hydrate formation: experimental and modeling studies // *Energy Technol.* - 2013. - Vol. 1, № 9. - P. 530-536.
 110. Li J. et al. Experiments on fast nucleation and growth of HCFC-141b gas hydrate in static water columns // *Int. J. Refrig.* - 2004. - Vol. 27, № 8. - P. 932-939.
 111. Okutani K., Kuwabara Y., Mori Y.H. Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using methane and sodium alkyl sulfates // *Chem. Eng. Sci.* - 2008. - Vol. 63, № 1. - P. 183-194.
 112. Yoslim J., Linga P., Englezos P. Enhanced growth of methane–propane clathrate hydrate crystals with sodium dodecyl sulfate, sodium tetradecyl sulfate, and sodium hexadecyl sulfate surfactants // *J. Cryst. Growth.* - 2010. - Vol. 313, № 1. - P. 68-80.
 113. Limvisitsakul S. et al. Effects of tetrahydrofuran and cetyltrimethylammonium bromide on carbon dioxide hydrate formation // *Chem. Eng. Trans.* - 2016. - Vol. 52. - P. 157-162.

114. Firoozabadi S.R., Mohammad B. A comparative study on the effects of Fe₃O₄ nanofluid, SDS and CTAB aqueous solutions on the CO₂ hydrate formation // *J. Mol. Liq.* - 2020. - Vol. 300: 112251.
115. Fang K. et al. Properties of the nanoscale hydrophilic cationic pigment based on quaternary surfactant // *J. Dispers. Sci. Technol.* - 2008. - Vol. 29, № 1. - P. 52-57.
116. Li X.S. et al. Tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate process for post-combustion capture of carbon dioxide in the presence of dodecyl trimethyl ammonium chloride // *Energy.* - 2010. - Vol. 35, № 9. - P. 3902-3908.
117. Du J., Li H., Wang L. Effects of ionic surfactants on methane hydrate formation kinetics in a static system // *Adv. Powder Technol.* - 2014. - Vol. 25, № 4. - P. 1227-1233.
118. Link D.D. et al. Formation and dissociation studies for optimizing the uptake of methane by methane hydrates // *Fluid Phase Equilib.* - 2003. - Vol. 211, № 1. - P. 1-10.
119. Zhang B.-Y., Wu Q., Sun D.-L. Effect of surfactant Tween on induction time of gas hydrate formation // *J. China Univ. Min. Technol.* - 2008. - Vol. 18, № 1. - P. 18-21.
120. Karimi R., Varaminian F., Izadpanah A.A. Study of ethane hydrate formation kinetics using the chemical affinity model with and without presence of surfactants // *J. Non-Equilib. Thermodyn.* - 2014. - Vol. 39, № 4. - P. 219-229.
121. Dicharry C. et al. Carbon dioxide gas hydrate crystallization in porous silica gel particles partially saturated with a surfactant solution // *Chem. Eng. Sci.* - 2013. - Vol. 98. - P. 88-97.
122. Mohammadi A., Jodat A. Investigation of the kinetics of TBAB + carbon dioxide semiclathrate hydrate in presence of tween 80 as a cold storage material // *J. Mol. Liq.* - 2019. - Vol. 293: 111433.
123. Veluswamy H.P. et al. An innovative approach to enhance methane hydrate formation kinetics with leucine for energy storage application // *Appl. Energy.* - 2017. - Vol. 188. - P. 190-199.
124. Liu Y. et al. Methane storage in a hydrated form as promoted by leucines for possible application to natural gas transportation and storage // *Energy Technol.* - 2015. - Vol. 3, № 8. - P. 815-819.
125. Mohammadi A. et al. Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS // *Chem. Eng. J.* - 2014. - Vol. 237. - P. 387-395.
126. Zhou S.D. et al. Effect of graphite nanoparticles on promoting CO₂ hydrate formation // *Energy Fuels.* - 2014. - Vol. 28, № 7. - P. 4694-4698.
127. Yan J. et al. Enhanced methane recovery from low-concentration coalbed methane by gas hydrate formation in graphite nanofluids // *Energy.* - 2019. - Vol. 180. - P. 728-736.
128. Yi J. et al. Impacts of the surfactant sulfonated lignin on hydrate based CO₂ capture from a CO₂/CH₄ gas mixture // *Energy.* - 2019. - Vol. 171. - P. 61-68.
129. Linga P. et al. Enhanced rate of gas hydrate formation in a fixed bed column filled with sand

- compared to a stirred vessel // *Chem. Eng. Sci.* - 2012. - Vol. 68, № 1. - P. 617-623.
130. Adeyemo A. et al. Capture of carbon dioxide from flue or fuel gas mixtures by clathrate crystallization in a silica gel column // *Int. J. Greenh. Gas Control.* - 2010. - Vol. 4, № 3. - P. 478-485.
 131. Kang S.P., Lee J., Seo Y. Pre-combustion capture of CO₂ by gas hydrate formation in silica gel pore structure // *Chem. Eng. J.* - 2013. - Vol. 218. - P. 126-132.
 132. Kang S.P., Seo Y., Jang W. Kinetics of methane and carbon dioxide hydrate formation in silica gel pores // *Energy Fuels.* - 2009. - Vol. 23, № 7. - P. 3711-3715.
 133. Kang S.P., Lee J.W., Ryu H.J. Phase behavior of methane and carbon dioxide hydrates in meso- and macro-sized porous media // *Fluid Phase Equilib.* - 2008. - Vol. 274, № 1-2. - P. 68-72.
 134. Zhou X. et al. Replacement of methane from quartz sand-bearing hydrate with carbon dioxide-in-water emulsion // *Energy Fuels.* - 2008. - Vol. 22, № 3. - P. 1759-1764.
 135. Waite W.F. et al. Thermal conductivity measurements in porous mixtures of methane hydrate and quartz sand // *Geophys. Res. Lett.* - 2002. - Vol. 29, № 24. - P. 821-824.
 136. Binks B.P., Murakami R. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water // *Nat. Mater.* - 2006. - Vol. 5. - P. 865-869.
 137. Wang W. et al. Methane storage in dry water gas hydrates // *J. Am. Chem. Soc.* - 2008. - Vol. 130, № 35. - P. 11608-11609.
 138. Zhang Q. et al. Effect of dry water on methane separation and recovery from coal mine gas based on hydrate // *RSC Adv.* - 2018. - Vol. 8, № 48. - P. 27171-27180.
 139. Rossi F., Filipponi M., Castellani B. Investigation on a novel reactor for gas hydrate production // *Appl. Energy.* - 2012. - Vol. 99. - P. 167-172.
 140. Takahashi M. et al. Effect of shrinking microbubble on gas hydrate formation // *J. Phys. Chem. B.* - 2003. - Vol. 107, № 10. - P. 2171-2173.
 141. Zhong Y., Rogers R.E. Surfactant effects on gas hydrate formation // *Chem. Eng. Sci.* - 2000. - Vol. 55, № 19. - P. 4175-4187.
 142. Park S.S., Kim N.J. Study on methane hydrate formation using ultrasonic waves // *J. Ind. Eng. Chem.* - 2013. - Vol. 19, № 5. - P. 1668-1672.
 143. Sun S. Dynamics research on natural gas storage and transportation by gas hydrates // *Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference.* - 2009. - P. 1-4.
 144. Shu B. et al. Influences of different types of magnetic fields on HCFC-141b gas hydrate formation processes // *Sc. China Ser. B-Chem.* - 2004. - Vol. 47. - P. 428-433.
 145. Katz D.L. Prediction of conditions for hydrate formation in natural gases // *Trans. AIME.* - 1945. - Vol. 160, № 01. - P. 140-149.
 146. Wilcox W.I., Carson D.B., Katz D.L. Natural gas hydrates // *Ind. Eng. Chem.* - 1941. - Vol. 33,

- № 5. - P. 662-665.
147. von Stackelberg M., Jahns W. Feste Gashydrate. VI Die Gitteraufweitungsarbeit // Z. Elektrochem. - 1954. - Vol. 58. - P. 162-164.
 148. Barrer R.M., Stuart W.I. Non-stoichiometric clathrate compounds of water // Proc. R. Soc. Lond. A. - 1957. - Vol. 243, № 1233. - P. 172-189.
 149. Van der Waals J.H., Platteeuw J.C. Clathrate solutions // Adv. Chem. Phys. - 1959. - Vol. 2. - P. 1-57.
 150. Platteeuw J.C., van der Waals J.H. Thermodynamic properties of gas hydrates // Mol. Phys. - 1958. - Vol. 1, № 1. - P. 91-96.
 151. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. - М.: Издательство иностранной литературы, 1962. - 1147 с.
 152. Holder G.D., John V.T. Thermodynamics of multicomponent hydrate forming mixtures // Fluid Phase Equilib. - 1983. - Vol. 14. - P. 353-361.
 153. Saito S., Marshall D.R., Kobayashi R. Hydrates at high pressures: Part II. Application of statistical mechanics to the study of the hydrates of methane, argon, and nitrogen // AIChE J. - 1964. - Vol. 10, № 5. - P. 734-740.
 154. Parrish W.R., Prausnitz J.M. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. - 1972. - Vol. 11, № 1. - P. 26-35.
 155. Lorentz H.A. Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase // Ann. Phys. - 1881. - Vol. 248, № 1. - P. 127-136.
 156. Berthelot D. Sur le melange des gaz // Comptes rendus Hebd. des séances l'Académie des Sci. - 1898. - Vol. 126. - P. 1703-1855.
 157. Holder G.D., Corbin G., Papadopoulos K.D. Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane, argon, and krypton // Ind. Eng. Chem. Fundam. - 1980. - Vol. 19, № 3. - P. 282-286.
 158. Ballard A.L., Sloan E.D. The next generation of hydrate prediction: I. Hydrate standard states and incorporation of spectroscopy // Fluid Phase Equilib. - 2002. - Vol. 194-197. - P. 371-383.
 159. Ballard A.L., Sloan E.D. The next generation of hydrate prediction: Part III. Gibbs energy minimization formalism // Fluid Phase Equilib. - 2004. - Vol. 218, № 1. - P. 15-31.
 160. Avlonitis D. A scheme for reducing experimental heat capacity data of gas hydrates // Ind. Eng. Chem. Res. - 1994. - Vol. 33, № 12. - P. 3247-3255.
 161. Aspen physical property system V 8.4. - Burlington, 2013. - 248 p.
 162. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Глубокая очистка веществ: 2-е изд. - М.: Высшая школа, 1990. - 192 с.
 163. Sergeeva M. et al. Xenon recovery from natural gas by multiple gas hydrate crystallization: a

- theory and simulation // *Sep. Sci. Technol.* - 2020. - Vol. 55, № 1. - P. 144-154.
164. Воротынцев В.М. и др. Разделение газовых смесей методом газогидратной кристаллизации // *Теор. осн. хим. технол.* - 2001. - Т. 35, № 2. - С. 128-132.
 165. Воротынцев В.М., Малышев В.М. Газовые гидраты: наноразмерные фазы в процессах разделения и очистки веществ методом кристаллизации // *Успехи химии.* - 2011. - Т. 80, № 10. - С. 971-991.
 166. Khurana M. et al. Thermodynamic and kinetic modelling of mixed CH₄-THF hydrate for methane storage application // *Chem. Eng. J.* - 2019. - Vol. 370. - P. 760-771.
 167. Torr  J.-P. et al. CO₂ capture by hydrate formation in quiescent conditions: In search of efficient kinetic additives // *Energy Procedia.* - 2011. - Vol. 4. - P. 621-628.
 168. Barrer R.M., Rideal E.K. Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers // *Trans. Faraday Soc.* - 1939. - Vol. 35. - P. 628-643.
 169. Daynes H.A. The process of diffusion through a rubber membrane // *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* - 1920. - Vol. 97, № 685. - P. 286-307.
 170. Sergeeva M. et al. Influence of hydrogen sulfide on the efficiency of xenon recovery from natural gas by gas hydrate crystallisation // *Pet. Sci. Technol.* - 2019. - Vol. 37, № 1. - P. 86-92.
 171. Wichert E., Aziz K. Calculate Z's for sour gases // *Hydrocarb. Process.* - 1972. - Vol. 51, № 5. - P. 119-122.
 172. Klauda J.B., Sandler S.I. A fugacity model for gas hydrate phase equilibria // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2000. - Vol. 39, № 9. - P. 3377-3386.
 173. Gayet P. et al. Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter // *Chem. Eng. Sci.* - 2005. Vol. 60, № 21. - P. 5751-5758.
 174. Ricaurte M. et al. Experimental data, modeling, and correlation of carbon dioxide solubility in aqueous solutions containing low concentrations of clathrate hydrate promoters: Application to CO₂ – CH₄ gas mixtures // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2012. Vol. 51, № 7. - P. 3157-3169.
 175. Походун А.И. Экспериментальные методы исследований. Погрешности и неопределенности измерений. - СПб: СПбГУ ИТМО, 2006. - 112 с.
 176. Kang S.P., Lee H., Ryu B.J. Enthalpies of dissociation of clathrate hydrates of carbon dioxide, nitrogen, (carbon dioxide + nitrogen), and (carbon dioxide + nitrogen + tetrahydrofuran) // *J. Chem. Thermodyn.* - 2001. - Vol. 33, № 5. - P. 513-521.
 177. Daraboina N., Pachitsas S., von Solms N. Natural gas hydrate formation and inhibition in gas/crude oil/aqueous systems // *Fuel.* - 2015. - Vol. 148. - P. 186-190.
 178. Mu L. et al. Experimental and modeling investigation of kinetics of methane gas hydrate formation in water-in-oil emulsion // *Fluid Phase Equilib.* - 2014. - Vol. 362. - P. 28-34.

179. Legoix L. et al. Phase equilibria of the CH₄-CO₂ binary and the CH₄-CO₂-H₂O ternary mixtures in the presence of a CO₂-rich liquid phase // *Energies*. - 2017. - Vol. 10, № 12: 2034.
180. Stoporev A.S. et al. Formation and agglomeration of gas hydrates in gas – organic liquid – water systems in a stirred reactor: role of resins/asphaltenes/surfactants // *J. Pet. Sci. Eng.* - 2019. - Vol. 176. - P. 952-961.
181. Takenouchi S., Kennedy G.C. Dissociation pressures of the phase CO₂·5.75H₂O // *J. Geol.* - 1965. - Vol. 73, № 2. - P. 383-390.
182. Sloan E.D., Fleyfel F. Hydrate dissociation enthalpy and guest size // *Fluid Phase Equilib.* - 1992. - Vol. 76. - P. 123-140.
183. Avlonitis D. The determination of Kihara potential parameters from gas hydrate data // *Chem. Eng. Sci.* - 1994. - Vol. 49, № 8. - P. 1161-1173.
184. Martín A., Peters C.J. New thermodynamic model of equilibrium states of gas hydrates considering lattice distortion // *J. Phys. Chem. C*. - 2009. - Vol. 113, № 1. - P. 422-430.
185. Tee L.S., Gotoh S., Stewart W.E. Molecular parameters for normal fluids. Kihara potential with spherical core // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* - 1966. - Vol. 5, № 3. - P. 363-367.
186. Baker R.W. *Membrane technology and applications: 3rd ed.* - Chichester: John Wiley & Sons, 2012. - 590 p.
187. Воротынцев В.М. Глубокая очистка газов методом диффузии через полимерные мембраны // *Мембраны и мембранные технологии*. - 2015. - Т. 5, № 1. - С. 3-21.
188. Mark J.E. *Polymer data handbook: 1st ed.* - Oxford: Oxford University Press, 1999. - 1040 p.
189. Guo B., Ghalambor A. *Natural gas engineering handbook: 2nd ed.* - Houston: Gulf Publishing, 2014. - 472 p.
190. Kidnay A.J., Parrish W.R., McCartney D.G. *Fundamentals of natural gas processing: 2nd ed.* - Boca Raton: CRC Press, 2011. - 574 p.
191. Adisasmito S., Frank R.J., Sloan E.D. Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures // *J. Chem. Eng. Data*. - 1991. - Vol. 36, № 1. - P. 68-71.
192. Smelik E.A., King H.E. Crystal-growth studies of natural gas clathrate hydrates using a pressurized optical cell // *Am. Mineral.* - 1997. - Vol. 82, № 1-2. - P. 88-98.
193. Vlahakis J.G. et al. The growth rate of ice crystals: the properties of carbon dioxide hydrate a review of properties of 51 gas hydrates // *Syracuse Univ. Res. Dev. Rep.* - 1972. - Vol. 14. - P. 180.
194. Ohgaki K., Makihara Y., Takano K. Formation of CO₂ hydrate in pure and sea waters // *J. Chem. Eng. Japan*. - 1993. - Vol. 26, № 5. - P. 558-564.
195. Fan S.-S., Guo T.-M. Hydrate formation of CO₂-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions // *J. Chem. Eng. Data*. - 1999. - Vol. 44, № 4. - P. 829-832.

196. Goel N. In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues // *J. Pet. Sci. Eng.* - 2006. - Vol. 51, № 3-4. - P. 169-184.
197. Ewing G.J., Ionescu L.G. Dissociation pressure and other thermodynamic properties of xenon-water clathrate // *J. Chem. Eng. Data.* - 1974. - Vol. 19, № 4. - P. 367-369.
198. Selleck F.T., Carmichael L.T., Sage B.H. Phase behavior in the hydrogen sulfide-water system // *Ind. Eng. Chem.* - 1952. - Vol. 44, № 9. - P. 2219-2226.
199. Carroll J. Natural gas hydrates: a guide for engineers: 3rd ed. - Waltham: Gulf Professional Publishing, 2014. - 340 p.
200. Lundgaard L., Mollerup J.M. The influence of gas phase fugacity and solubility on correlation of gas-hydrate formation pressure // *Fluid Phase Equilib.* - 1991. - Vol. 70, № 2-3. - P. 199-213.
201. Castellan G.W. Physical chemistry: 3rd ed. - London: Addison-Wesley, 1983. - 1038 p.
202. Xia Z. et al. Hydrate-based acidic gases capture for clean methane with new synergic additives // *Appl. Energy.* - 2017. - Vol. 207. - P. 584-593.
203. Yin Z. et al. A review of gas hydrate growth kinetic models // *Chem. Eng. J.* - 2018. - Vol. 342. - P. 9-29.
204. McKoy V., Sinanoğlu O. Theory of dissociation pressures of some gas hydrates // *J. Chem. Phys.* - 1963. - Vol. 38, № 12. - P. 2946-2956.
205. Фык М.И., Хрипко Е.И. Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений. - Харьков: Фолио, 2015. - 301 с.
206. Le Quang D. et al. Experimental procedure and results to measure the composition of gas hydrate, during crystallization and at equilibrium, from N₂-CO₂-CH₄-C₂H₆-C₃H₈-C₄H₁₀ gas mixtures // *Fluid Phase Equilib.* - 2016. - Vol. 413. - P. 10-21.
207. Kumar R. et al. Two-stage clathrate hydrate/membrane process for precombustion capture of carbon dioxide and hydrogen // *J. Environ. Eng.* - 2009. - Vol. 135, № 6. - P. 411-417.
208. Strobel T.A., Koh C.A., Sloan E.D. Thermodynamic predictions of various tetrahydrofuran and hydrogen clathrate hydrates // *Fluid Phase Equilib.* - 2009. - Vol. 280, № 1-2. - P. 61-67.
209. de Oliveira I.A. et al. Accurate thermodynamic description of vapor-liquid and solid-liquid equilibria of THF, water and gas hydrates with a unique set of parameters // *J. Chem. Thermodyn.* - 2018. - Vol. 117. - P. 60-67.
210. Yoon J.H. A theoretical prediction of cage occupancy and heat of dissociation of THF-CH₄ hydrate // *Korean J. Chem. Eng.* - 2012. - Vol. 29, № 12. - P. 1670-1673.
211. Lee Y.-J. et al. Phase equilibrium studies of tetrahydrofuran (THF) + CH₄, THF + CO₂, CH₄ + CO₂, and THF+CO₂+CH₄ hydrates // *J. Chem. Eng. Data.* - 2012. - Vol. 57, № 12. - P. 3543-3548.
212. Subramanian S. et al. Structural transitions in methane+ethane gas hydrates – Part I: upper

