

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А. В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

СИЗИКОВ Артем Александрович

**ДВОЙНЫЕ КЛАТРАТНЫЕ ГИДРАТЫ МЕТАНА С БРОМИДОМ
ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ, ТРИБУТИЛФОСФИНОКСИДОМ И
ИЗОПРОПАНОЛОМ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Манаков Андрей Юрьевич

Новосибирск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Список сокращений</i>	4
<i>ВВЕДЕНИЕ</i>	5
<i>ГЛАВА 1. Обзор литературы</i>	12
<i>1.1. Общие представления о клатратных соединениях</i>	12
<i>1.2. Клатратные гидраты. Краткая структурная информация</i>	12
<i>1.3. Типы клатратных гидратов</i>	15
<i>1.3.1. Газовые гидраты или истинные клатратные гидраты</i>	15
<i>1.3.2. Ионные клатратные гидраты и полуклатратные гидраты</i>	16
<i>1.4. Двойные гидраты</i>	21
<i>1.5. Обзор исследований двойных гидратов</i>	22
<i>1.6. Двойные гидраты для хранения и транспортировки газов</i>	26
<i>1.6.1. Составы двойных гидратов</i>	27
<i>1.6.2. Способы повышения газосодержания гидратов и скорости их образования</i>	33
<i>1.7. Анализ литературных данных и постановка задач исследования</i>	42
<i>ГЛАВА 2. Экспериментальная часть</i>	44
<i>2.2. Измерение температур разложения гидратов методом дифференциального термического анализа при давлении до 50 МПа</i>	44
<i>2.4. Исследование гидратов методом термоволюмометрии</i>	49
<i>2.7. Исследование равновесных кривых образования/разложения двойного гидрата 2-пропанола и метана методом скачка давления</i>	50
<i>2.8. Получение спрессованных двойных гидратов 2-пропанола и метана</i>	51
<i>ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение</i>	53
<i>3.1. Система ТБАБ – метан – вода</i>	53
<i>3.1.1. Литературные данные по фазовой диаграмме системы ТБАБ – вода</i> .	53
<i>3.1.2. Гидратообразование в системе ТБАБ – вода и ТБАБ – метан – вода при повышенных давлениях</i>	54
<i>3.1.2. Исследование образцов закаленных гидратов</i>	57
<i>Заключение по разделу 3.1</i>	65
<i>3.2. Система ТБФО – метан – вода</i>	66
<i>3.2.1. Литературные данные по фазовой диаграмме ТБФО – вода в области гидратообразования</i>	66

3.2.2. Исследование образцов двойных закаленных гидратов, образующихся в системе ТБФО – метан - вода	67
Заключение по разделу 3.2	75
3.3. Система 2-пропанол – метан – вода	76
3.3.1. Литературные данные по фазовой диаграмме бинарной системы 2-пропанол – вода	76
3.3.2 Исследование образцов закаленных гидратов	77
3.3.3. Степени заполнения больших полостей молекулами метана	86
3.3.4. Гидратообразование в системе 2-пропанола – водород – вода.....	93
Заключение по разделу 3.3	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	96
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	99
БЛАГОДАРНОСТИ	121
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	122

Список сокращений

КС-I – кубическая структура I

КС-II – кубическая структура II

ГС-III – гексагональная структура III

ГС-I – гексагональная структура I

ТС-I – тетрагональная структура I

РС-I – ромбическая структура I

КС-VI – кубическая структура VI

ЧАО – четвертичные аммониевые основания

ТБА – тетрабутиламмоний

ТБАБ – бромид тетрабутиламмония

ТБАФ – фторид тетрабутиламмония

ТБАХ – хлорид тетрабутиламмония

ТБАОН – гидроксид тетрабутиламмония

ТБФО – трибутилфосфиноксид

ТиАА – тетраизоамиламмоний

ТиААФ – фторид тетраизоамиламмония

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ТМА – триметиламин

ТГФ – тетрагидрофуран

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

КР – спектроскопия комбинационного рассеяния

НИОКР – научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы

МОФ – (metal-organic frameworks) металлорганические координационные полимеры

ДТА – дифференциальный термический анализ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Клатратные гидраты представляют собой наиболее важный и хорошо изученный класс клатратных соединений. Существующий в настоящее время интерес к этим соединениям обусловлен, в первую очередь, огромными запасами природного газа, находящегося в газогидратной форме на дне Мирового океана или в криолитозоне [1]. По некоторым оценкам количество метана, находящегося в природных газовых гидратах, превосходит разведанные запасы природного газа традиционного типа [2]. Такие скопления гидратов являются перспективным источником топлива в будущем.

Благодаря своей способности аккумулировать большие объемы газа, клатратные гидраты привлекают внимание как вещества, которые могут применяться для хранения и транспортировки газов, таких как водород и метан (например, [3,4]), а также в процессах разделения газовых смесей [5]. Получение и транспортировка гидратов в термодинамически стабильной форме неизбежно связаны с использованием пониженных температур (обычно 0 — +5°C) и повышенных давлений (в большинстве исследований до 20 МПа). В связи с этим важной и актуальной задачей является снижение равновесного давления и повышение температуры существования гидратов для облегчения их получения, хранения и транспортировки. Одним из направлений здесь является получение двойных гидратов целевого компонента со вспомогательным веществом (образование двойных гидратов). Недостатком этого способа является уменьшение емкости гидрата по целевому газу: введение в полости гидрата молекул дополнительного гидратообразователя уменьшает количество вакантных для целевого компонента полостей. Также возникает ряд технологических требований к вспомогательному компоненту: его раствор должен использоваться многократно (т.е. третий компонент не должен теряться при циклическом процессе образования – разложения гидрата), добавочные компоненты должны крупномасштабно производиться промышленностью, быть относительно недорогими и т.д. В целом, вопрос о выборе вспомогательной добавки, использование которой привело бы к образованию гидратов с приемлемым газосодержанием при относительно мягких условиях, остается нерешенным.

В литературе неоднократно предлагались различные вспомогательные компоненты, вероятно пригодные для использования в упомянутых выше газогидратных технологиях (галогениды тетралкиламмониевых оснований, тетрагидрофуран и т.д.).

К сожалению, сделать выводы о практической реализуемости этих идей невозможно ввиду недостатка или полного отсутствия информации о составах и (часто) структурах соединений, образующихся в соответствующих трехкомпонентных системах. Данная работа направлена на преодоление сложившейся ситуации и посвящена изучению составов и структур образующихся соединений, а также соответствующих фазовых диаграмм.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению 44 «Фундаментальные основы химии» и была поддержана интеграционным проектом СО РАН № 19 «Газовые гидраты в нефтяной промышленности» в 2012-2015 гг.; грантом Правительства России для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в научных учреждениях государственных академий наук по теме «Новые энергетические технологии и энергоносители» № 14.В25.31.0030 в 2012-2015 гг.; премией им. академика А. В. Николаева за успехи в научной работе в 2014 г. (ИНХ СО РАН); стипендией Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, в 2016-2017 гг. (СП-3619.2016.1).

Степень разработанности темы исследования

Авторы большинства работ, посвященных изучению двойных гидратов метана и водорода, заявляют о способности исследованных соединений выступать в роли материала для хранения и транспортировки этих газов, вспомогательными компонентами при этом в подавляющем большинстве случаев являются соли тетралкиламмония и ТГФ. Действительно, стоимость транспортировки природного газа в виде газового гидрата значительно ниже технологии транспортировки сжатого или сжиженного газа, а при расстояниях транспортировки свыше 1000 км, газогидратная технология экономически выгоднее, чем постройка газопровода [6]. Однако для технологического использования таких соединений необходимо иметь полную информацию об их составах и структурах, а также о фазовых диаграммах соответствующих трехкомпонентных систем. В доступной литературе экспериментальные данные по фазовым

диаграммам, как правило, представляются в виде набора равновесных кривых гидрата, полученного из стартовых растворов вспомогательного компонента с разным составом, и не затрагивают самый важный и интересный вопрос – установление возможности образования двойных гидратов, в которых значительная часть полостей гидратной структуры была бы заполнена молекулами целевого компонента (образование твердых растворов замещения). Этот момент важен с точки зрения применимости двойных гидратов в процессах хранения и транспортировки газов и эффективного разделения газовых смесей. К сожалению, в литературе этот вопрос почти не освещен.

Целью данной работы является определение составов двойных гидратов метана с бромидом тетрабутиламмония, трибутилфосфиноксидом и изопропанолом с учетом распределения гостевых молекул различного сорта по разным типам полостей гидратного каркаса, а также изучение возможности повышения газосодержания двойных гидратов.

В связи с поставленной целью в работе решались следующие **задачи**:

1. определение составов и структур соединений, образующихся в системе ТБАБ – метан – вода, изучение равновесных условий гидратообразования в системе ТБАБ – вода и ТБАБ – метан – вода при повышенных давлениях, получение образцов и исследование составов закаленных двойных гидратов;

2. исследование образцов закаленных двойных гидратов, образующихся в системе ТБФО – метан – вода;

3. определение составов и структур соединений, образующихся в системе 2-пропанол – метан – вода, анализ распределения гостевых молекул различного сорта в полостях гидратного каркаса.

Научная новизна работы

Разработан метод определения составов двойных гидратов на примере двойных гидратов метана и ряда вспомогательных компонентов, рассматриваемых в литературе как перспективные кандидаты для использования в газогидратных технологиях хранения и транспортировки газов.

Определены составы двойных гидратов метана с бромидом тетрабутиламмония, трибутилфосфиноксидом и изопропанолом, уточнены структуры полученных

соединений, во всех случаях определены степени заполнения больших полостей гидратного каркаса молекулами гостей разного сорта.

Исследованы *p-T*-области стабильности двойных гидратов метана с бромидом тетрабутиламмония и изопропанолом.

Разработана методика холодного прессования двойных гидратов, обнаружено наличие эффекта самоконсервации двойного гидрата изопропанола и метана.

Практическая значимость работы

Данные о составах и структурах соединений, реализующихся в указанных системах, помимо фундаментального интереса помогут ответить на вопросы о пригодности предложенных добавок в газогидратных технологиях хранения и транспортировки природного газа, а также разделения газовых смесей. Показано, что изопропанол является перспективным вспомогательным компонентом для образования двойных газовых гидратов в газогидратных технологиях при температурах ниже 0°C. В то же время часто рассматриваемые в литературе бромид тетрабутиламмония, а также трибутилфосфиноксид, обладают рядом недостатков, уменьшающих их эффективность в указанных применениях.

Методология и методы диссертационного исследования

Двойные гидраты бромида тетрабутиламмония, трибутилфосфиноксида и изопропанола получали из водных растворов этих соединений под давлением газа-гидратообразователя (метана) по апробированным методикам, разработанным в лаборатории клатратных соединений ИХ СО РАН и доработанным в рамках данной работы.

В качестве методов экспериментального исследования физико-химических особенностей образования и разложения двойных гидратов были использованы методы скачка давления, дифференциального термического анализа под давлением (в том числе без газа-гидратообразователя), порошковой рентгеновской дифрактометрии, термоволюмометрии. Составы полученных соединений и распределение гостевых молекул в различных полостях гидратного каркаса определяли с помощью методов термоволюмометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Проверка правильности используемых методик проводилась на ранее изученных системах, принятых в качестве стандартных.

Положения, выносимые на защиту:

1. данные о составах и структурах соединений, образующихся в системах ТБАБ – метан – вода, 2-пропанол – метан – вода и ТБФО – метан – вода;
2. данные об областях устойчивости двойных гидратов в трехкомпонентных системах ТБАБ – метан – вода, 2-пропанол – метан – вода;
3. данные о распределении гостевых молекул в полостях различного сорта гидратных каркасов, реализующихся в указанных в п.1 системах;
4. данные о газосодержании образцов двойных гидратов метана и бромидов тетрабутиламмония, трибутилфосфиноксида и изопропанола.

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, лично готовил все образцы для проведения экспериментов; проводил все эксперименты по исследованию термодинамических условий существования гидратов, синтезу образцов и их характеристике методом термоволюмометрии. Совместно с соавторами принимал непосредственное участие в экспериментах по изучению гидратов методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Обработка полученных данных осуществлялась автором самостоятельно. Интерпретация данных и подготовка научных статей осуществлялись совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на Четвертой конференции геокриологов России (Москва, 2011), the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH7 2011) (Эдинбург, Шотландия, 2011), Всероссийской научно-практической конференции «Теоретические и практические аспекты исследований природных и искусственных газовых гидратов» (Якутск, 2011), Конференции молодых ученых, посвященной 80-летию со дня рождения Г.А. Коковина (Новосибирск, 2011; диплом II степени за устный доклад), 50-й Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2012; диплом I степени за устный доклад), VIII Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2012), Конференции «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ-2012) (Новосибирск, 2012), 6-й Всероссийской научно-практической

конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2013; диплом за лучший устный доклад), Всероссийской конференции «Газовые гидраты в экосистеме Земли 2014» (Новосибирск, 2014), the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014) (Beijing, China, 2014), the 15th International Seminar on Inclusion Compounds (ISIC-15) (Warsaw, Poland, 2015), IX Международной конференции «ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА» (Томск, 2015), 7-й Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2016), 16th International Seminar on Inclusion Compounds (ISIC-16) (Казань, 2017).

Публикации

Основные результаты работы опубликованы в 5 рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, все публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 14 докладов.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность полученных результатов обеспечивается согласованностью экспериментальных данных, полученных комплексом независимых физико-химических методов исследования. Корректность измерений каждого метода была проверена на ранее изученных системах. Полученные результаты в пределах ошибки эксперимента согласуются с литературными данными (при наличии таковых).

О достоверности и значимости основных результатов работы также говорит их опубликование в рецензируемых журналах различного уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 10. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» и п. 11. «Физико-химические основы процессов химической технологии» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем работы

Общий объем работы составляет 126 страниц, включая 33 иллюстрации и 9 таблиц. Диссертация состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 230 наименований и приложения.

ГЛАВА 1. Обзор литературы

1.1. Общие представления о клатратных соединениях

Клатратами называют соединения, в которых молекулы гостя расположены в полостях или каналах кристаллической решетки хозяина. Слово «клатрат» является производным от латинского *clathrus* (окруженный со всех сторон) и впервые его в своей работе применил Г. М. Пауэлл в 1948 году при описании соединений β -гидрохинона [7]. В 1949 году В. Шленком впервые использован термин «соединения включения» для описания канальных соединений мочевины и тиомочевины. Основной структуры клатрата является каркас из молекул одного сорта, соединенных таким образом, что в образующихся и регулярно повторяющихся пустотах способны расположиться молекулы другого сорта. Клатраты образуются только в присутствии подходящих молекул гостей, которые в общем случае не связаны с каркасом никакими взаимодействиями, кроме сил ван-дер-Ваальса. Благоприятное соответствие размеров и ван-дер-Ваальсовых очертаний гостевых молекул и полостей хозяйской подсистемы оказывает решающий вклад в термодинамическую стабильность клатратного соединения. Существует несколько способов классификаций клатратных соединений (по форме полостей, по виду связей внутри каркаса), однако наиболее часто клатратные соединения делят на классы по типу молекулы - хозяина: клатратные гидраты, клатраты комплексных соединений, соединения гидрохинона, соединения графита и т.д. (более подробное описание классификации соединений включения можно найти в [8]).

1.2. Клатратные гидраты. Краткая структурная информация

Важнейшим и наиболее изученным классом клатратных соединений являются клатратные гидраты, где молекулы гостя включены в полости хозяйского каркаса, образованного из соединенных водородными связями молекул воды. История исследований клатратных гидратов насчитывает уже свыше двухсот лет, подробно с ней можно ознакомиться в [9,10]. Формирование водного каркаса с полиэдрическими пустотами молекулярных размеров возможно благодаря способности молекулы воды быть одновременно и донором, и акцептором двух водородных связей [11]. При умеренных давлениях наиболее распространены полости с пяти- и шестиугольными гранями (рис. 1). Образование клатратных гидратов обусловлено тем, что сумма энергий ван-дер-Ваальсового взаимодействия гость-хозяин больше, чем проигрыш в энергии

в связи с образованием менее плотного (по сравнению со льдом) гидратного каркаса и необходимым для этого искажением водородных связей. Поскольку энергия водородной связи на порядок выше энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия, предпочтительным является образование полостей с минимальными отклонениями от соответствующих параметров во льду (угол Н–О–Н ~ 109.5°, длина водородной связи ~ 2.76 Å). Также существует немало примеров гидратов с полярными или ионными гостями, где реализуются полости с четырех- и семиугольными гранями, образование которых обеспечивается наличием более сильных взаимодействий гость-хозяин (ион-дипольных и диполь-дипольных). Таким образом, стабилизация каркаса обеспечивается хотя бы частичным заполнением полостей молекулами гостя. В целом клатратные гидраты чаще всего являются соединениями переменного состава. Необходимые характеристики основных полиэдрических полостей клатратных гидратов приведены в табл. 1, более подробно в [10].

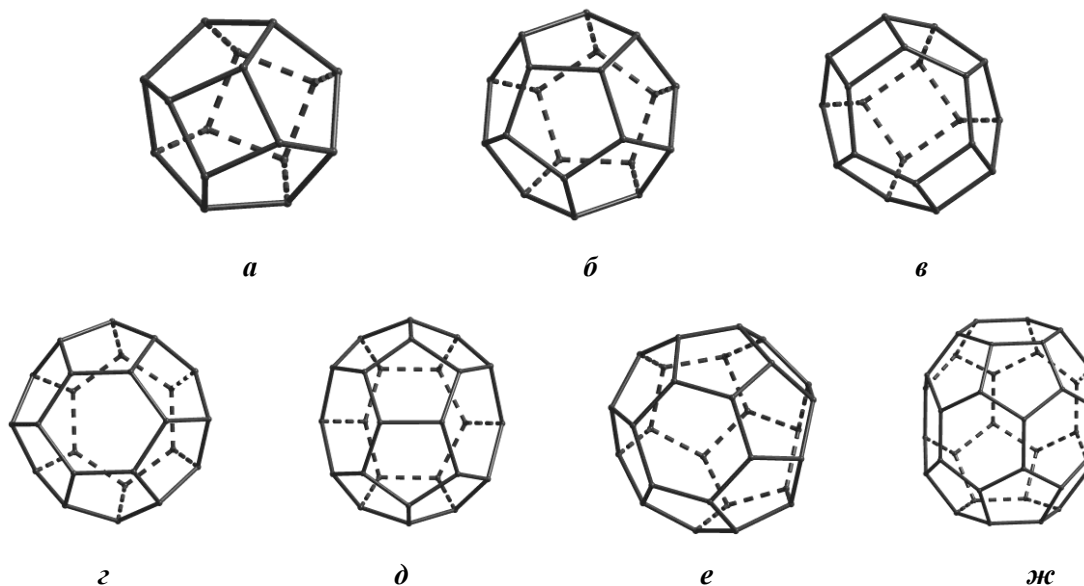


Рис. 1. Наиболее распространенные полиэдрические полости каркасов клатратных гидратов: (а) d , $4^{25}8$, (б) D , 5^{12} , (в) D' , $4^35^66^3$, (г) T , $5^{12}6^2$, (д) P , $5^{12}6^3$, (е) H , $5^{12}6^4$, (ж) E , $5^{12}6^8$

Согласно общепринятой системе обозначений структурных типов каркасов клатратных гидратов, структура обозначается в виде аббревиатуры ХС- N , где X – тип сингонии, N – номер очередности открытия структурного подтипа (например, гидратный каркас гексагональной структуры III запишется как ГС- III). В табл. 2 представлены некоторые характеристики структур водных клатратных каркасов, обнаруженных при низких давлениях (подробно, например в [12]). Подробное описание каждой из структур из табл. 2 не входит в задачи данной работы, однако в последующих

параграфах, где будут рассматриваться газовые, полуклатратные и ионные клатратные гидраты, будут описаны структуры, необходимые для понимания данной работы.

Т а б л и ц а 1

Полиэдрические полости, встречающиеся в каркасах клатратных гидратов

Полости	Структурный тип каркаса	Число вершин	Число граней	Формула полиэдра
8-гранник (призма)	ГС-IV	12	18	$4^6 6^2$
8-гранник	КС-III, ТС-III	12	18	$4^4 5^4$
9-гранник	РС-IV	14	21	$4^3 5^6$
<i>d</i> (10-гранник)	ТС-II	16	24	$4^2 5^8$
<i>U</i> (11-гранник)	ГС-V	18	27	$4^2 5^8 6^1$
<i>D</i> (пентагондодекаэдр)	КС-I, КС-II, ГС-I, ГС-II, ГС-III, ТС-I, РС-I	20	30	5^{12}
<i>D'</i> (12-гранник)	ГС-III	20	30	$4^3 5^6 6^3$
<i>T</i> (14-гранник)	КС-I, ГС-I, ГС-IV, ГС-V, ТС-I, РС-I	24	36	$5^{12} 6^2$
14-гранник (усеченный октаэдр)	КС-IV	24	36	$4^6 6^8$
14-гранник	ГС-IV, ТС-IV	24	36	$4^2 5^8 6^4$
<i>T'</i> (14-гранник)	ГС-V	24	36	$4^1 5^{10} 6^3$
<i>P</i> (15-гранник)	ГС-I, ГС-IV, ГС-V, ТС-I, ТС-II, РС-I	26	39	$5^{12} 6^3$
15-гранник	ТС-III	26	39	$4^2 5^9 6^3 7^1$
<i>H</i> (16-гранник)	КС-II, ГС-II	28	42	$5^{12} 6^4$
17-гранник	КС-III	30	45	$4^3 5^9 6^2 7^3$
17-гранник	РС-IV	30	45	$4^1 5^{10} 6^6$
<i>E</i> (20-гранник)	ГС-III	36	54	$5^{12} 6^8$

Идеализированные водные каркасы клатратных гидратов

Обозначение	Формула элементарной ячейки	Символ пространственной группы	Параметры элементарной ячейки, Å
Кубическая структура I (КС-I)	$6T \cdot 2D \cdot 46H_2O$	$Pm\bar{3}n$	$a = 12.0$
Кубическая структура II (КС-II)	$8H \cdot 16D \cdot 136H_2O$	$Fd\bar{3}m$	$a = 17.1$
Кубическая структура III (КС-III)	$16(4^3 5^9 6^2 7^3) \cdot (4^4 5^4) \cdot 156H_2O$	$I\bar{4}3d$	$a = 18.8$
Кубическая структура IV (КС-IV)	$2(4^6 6^8) \cdot 12H_2O$	$Im\bar{3}m$	$a = 7.7$
Гексагональная структура I (ГС-I)	$2P \cdot 2T \cdot 3D \cdot 40H_2O$	$P6/mmm$	$a = 12.4,$ $c = 12.5$
Гексагональная структура II (ГС-II)	$4H \cdot 8D \cdot 68H_2O$	$P6_3/mmc$	$a = 12.1,$ $c = 19.7$
Гексагональная структура III (ГС-III)	$E \cdot 2D' \cdot 3D \cdot 34H_2O$	$P6/mmm$	$a = 12.3,$ $c = 10.2$
Гексагональная структура IV (ГС-IV)	$3(4^2 5^8 6^4) \cdot 2(5^{12} 6^2) \cdot 2(5^{12} 6^3) \cdot (4^6 6^2) \cdot 58H_2O$	$P6/mmm$	$a = 12.0,$ $c = 13.3$
Гексагональная структура V (ГС-V)	$12P \cdot 12T \cdot 24(4^1 5^{10} 6^3) \cdot 12(4^2 5^8 6^1) \cdot 348H_2O$	$P321$	$a = 35.0,$ $c = 12.4$
Тетрагональная структура I (ТС-I)	$4P \cdot 16T \cdot 10D \cdot 172H_2O$	$P4_2/mnm$	$a = 23.5,$ $c = 12.3$
Тетрагональная структура II (ТС-II)	$8P \cdot 4d \cdot 68H_2O$	$I4/mcm$	$a = 15.4,$ $c = 12.0$
Тетрагональная структура III (ТС-III)	$16(4^2 5^9 6^3 7^1) \cdot 4(4^4 5^4) \cdot 108H_2O$	$I4_1/a$	$a = 16.9,$ $c = 17.1$
Тетрагональная структура IV (ТС-IV)	$2(4^2 5^8 6^4) \cdot 12H_2O$	$P4_2/mnm$	$a = 6.4$ $c = 10.6$
Ромбическая структура I (РС-I)	$4H \cdot 4P \cdot 4T \cdot 14D \cdot 148H_2O$	$Pbam$	$a = 23.5,$ $b = 19.9,$ $c = 12.1$
Ромбическая структура II (РС-II)	льдоподобный $2(4^2 6^4 8^2) \cdot 8H_2O$	$Imcm$	$a = 4.7,$ $b = 8.1,$ $c = 7.8$
Ромбическая структура IV (РС-IV)	$4(4^1 5^{10} 6^6) \cdot 4(4^3 5^6) \cdot 40H_2O$	$Pnma$	$a = 16.0,$ $b = 8.5,$ $c = 12.4$

1.3. Типы клатратных гидратов

Клатратные гидраты можно разделить на несколько подклассов, с топологически сходными каркасами, различающихся по степени усиления взаимодействия компонента-гостя с водным каркасом [8]. В целом, отнесение к тому или иному подклассу определяется соотношением гидрофильности и гидрофобности включаемой молекулы-гостя, а структурно определяющими молекулами в полученных кристаллических соединениях являются молекулы воды.

1.3.1. Газовые гидраты или истинные клатратные гидраты

В газовых гидратах взаимодействие между молекулами-гостями и водным каркасом хозяина только ван-дер-Ваальсово. Компонентами-гостями выступают вещества, которые в свободном состоянии могут являться не только газами (например, благородные газы, легкие углеводороды), но и легкокипящими жидкостями

(тетрагидрофуран, ацетон) и даже твердыми веществами (адамantan). Наиболее характерными для газовых гидратов, а также чаще всего встречающимися в природе являются два типа гидратных структур – КС-I и КС-II (табл. 2). Третьей, менее распространенной структурой, является ГС-III (structure H, sH в иностранной литературе (табл. 2)), для стабилизации ее каркаса помимо относительно небольших молекул (вроде метана) необходимы более крупные молекулы дополнительного гидратообразователя (например, циклопентан).

Из табл. 2 видно, что элементарная ячейка КС-II содержит 136 молекул воды, строящих 24 полости: 16 малых (D) и 8 больших (H) полостей. H-полость представляет собой 16-гранник, образованный 4 6-угольными гранями, расположенными по тетраэдру относительно центра полости и 12 5-угольниками между ними (табл. 1). Малые полости – пентагональные додекаэдры, но несколько деформированные. H-полости КС-II соединяются друг с другом по 6-угольным граням в тетраэдрическую трёхмерную сетку (центры полостей расположены друг относительно друга, как атомы углерода в кристаллической структуре алмаза). В работах [13, 14] было показано, что степень заполнения больших полостей в гидратах КС-I и особенно КС-II молекулами гостя практически равна единице. Степень заполнения малых полостей при этом может варьироваться.

Более подробная информация о структурах КС-I и КС-II есть в обзорах Джеффри (Jeffrey) и Макмаллана (McMullan) [15], Дэвидсона (Davidson) [16] и Джеффри [17]. Подробные данные о ГС-III содержатся в работах Рипмеестра (Ripmeester) и пр. [18-21], Удачина (Udachin) и пр. [22] и Мойера ван дер Хьювеля (Mooijer-van den Heuvel) с коллегами [23, 24]. Из более чем сотни соединений, которые образуют истинные клатратные гидраты, большая часть стабилизирует каркасы КС-I, КС-II и ГС-III. Известными исключениями являются: бром [25, 26], диметилэфир [27-29], *трет*-бутиламин $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2 \cdot 9.75\text{H}_2\text{O}$ [30], а также гидратные фазы сверхвысокого давления [31-34]. Для получения более подробной информации о менее распространенных гидратных структурах можно ознакомиться с обзорами [35,36] и статьями [17, 29, 37, 38].

1.3.2. Ионные клатратные гидраты и полуклатратные гидраты

В ионных клатратных гидратах в качестве гостя выступает катион (реже – анион), а противоионы строят каркас хозяина совместно с молекулами воды.

В полуклатратных гидратах, как и в ионных клатратных гидратах, гидрофильная часть молекулы-гостя встраивается в каркас хозяина, образуя с ним водородные связи. Поскольку гидрофобная и гидрофильная части молекул гостя связаны ковалентно (например, молекулы низкомолекулярных алкиламинов и спиртов), возникают локальные направленные взаимодействия между гостевой и хозяйской подсистемами, приводящие к значительному искажению каркаса хозяина. Вследствие этого наблюдается огромное многообразие структур полуклатратных гидратов, в большинстве случаев уникальных. В целом, для обоих видов этих соединений характерной чертой является участие гостевой молекулы в построении каркаса, поэтому в иностранной литературе их часто не разделяют и называют полуклатратными гидратами (semi-clathrate hydrates).

Развитие химии полуклатратных гидратов и ионных клатратных гидратов началось в основном благодаря двум исследовательским группам, возглавляемым Джефффри [15, 17, 39] и Дэвидсоном [16, 40-44]. Первая из упомянутых групп исследовала преимущественно структуры клатратных гидратов, вторая – их физические и химические характеристики. Джефффри с соавторами показали, что гидраты пералкилониевых солей с удивительно большими гидратными числами (случайно обнаруженные в [45]) имеют клатратный характер, как и полигидраты низкомолекулярных алкиламинов, обнаруженные Пикерингом (Pickering) [46] и изученные позднее Сомервиллем (Somerville) [47]. С развитием кристаллографических исследований и рентгеноструктурного анализа были охарактеризованы соединения солей триалкилсульфония [48-50], тетраалкилфосфония [48, 51] триалкилфосфин(амин, арсин)оксидов [52-58] и алкиламинов [17].

Первая серия структурных исследований полуклатратных гидратов опубликована Джефффри и Макмалланом с сотрудниками [39, 49, 59-61]. Хозяйские полости в полуклатратных гидратах являются структурно идентичными полостям, характерным для истинных клатратных гидратов. Полиэдрами в составе этих структур являются пентагондодекаэдр (5^{12} , D- полость), тетрадекаэдр ($5^{12}6^2$, T- полость) и пентадекаэдр ($5^{12}6^3$, P- полость) (табл. 1). Часть молекул воды в узлах водного каркаса замещена на катионные центры и анионы (в случае гидратов ониевых солей), либо на гидрофильную часть молекулы-гостя (в случае полуклатратных гидратов алкиламинов и спиртов), при этом углеводородные фрагменты молекул-гостей располагаются в больших многосекционных полостях. Малые полости часто остаются при этом вакантными.

Они имеют свободный внутренний диаметр порядка $5,2 \text{ \AA}$ и могут включать небольшие молекулы газа. Катионы пералкилония, в особенности с бутильными и изоамильными радикалами, способны образовывать гидраты с большим количеством различных анионов, причем каждая из этих солей способна образовывать несколько различных структур с разными гидратными числами. Наиболее характерными для них являются структуры на основе водных каркасов кубической структуры I (КС-I), тетрагональной структуры I (ТС-I) и гексагональной структуры I (ГС-I) (табл. 2). Многие такие системы описаны в [12, 17, 62].

Структурные характеристики рассматриваемых гидратов, как и их термическая устойчивость, зависят от нескольких факторов. Значительное влияние оказывают стереохимические характеристики катиона. При этом возможность образования и количество фаз того или иного типа в также значительной степени зависит от аниона. Включение в каркас анионов сопряжено с вытеснением молекул воды (например, для галогенидов – одной молекулы воды), что приводит к образованию энергетически невыгодных протон – дефицитных водородных связей. Действие этого фактора противоположно стабилизирующему влиянию ион – дипольных взаимодействий гость-хозяин. Было установлено, что клатраты образуются лишь в случае хорошо растворимых солей ТБА и ТиАА, а умеренно и плохо растворимые соли типа иодатов, бихроматов, периодатов, перренатов и т.д. гидратов не дают [12]. В системах с ТБА образование клатратов и идеализированной структурой КС-I следует ожидать для солей с анионами, слабо искажающими водный каркас (например, F^- , OH^- , $C_2O_4^{2-}$, WO_4^{2-}) [12]. Напротив, бромид-ион, значительно искажающий длины водородных связей в каркасе, делает возможным образование гидрата ТБАБ·36H₂O с идеализированным каркасом ГС-I (на рис. 2 представлена комбинированная полость для включения катиона) [62]. Для галогенид- и гидроксид-анионов было обнаружено только гидрофильное внедрение в гидратный каркас, при котором анион в большинстве случаев замещает в каркасе одну (иногда две [198]) молекулу воды. Наименьшее по степени дестабилизации влияние оказывают образующие прочные водородные связи с водным каркасом фторид- и гидроксид-ионы, температуры разложения соответствующих гидратов максимальны. Наибольшее количество клатратных фаз наблюдается в системах с ТБАБ и ТиААБ, т.е. с катионом, значительно искажающим каркас хозяина [63, 64].

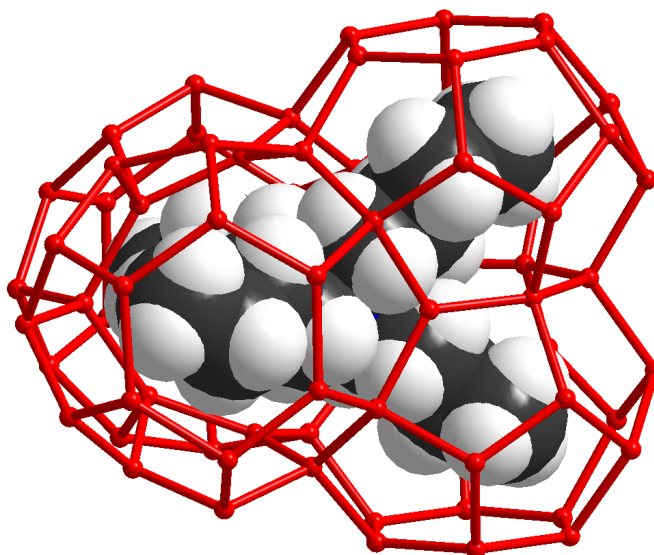


Рис. 2. Катион ТБА внутри комбинированной T_2P_2 полости гидратного каркаса ГС-I.

Помимо гидратов солей тетраалкиламмониевых оснований, существует множество примеров гидратов, в которых центральными атомами гостевой молекулы являются атомы фосфора и серы. Как и в случае, когда центральным атомом молекулы гостя является азот, при образовании хозяйского каркаса атомы фосфора и серы занимают общие для четырех Т и Р полостей вершины, а алкильные цепочки располагаются в образованных многосекционных полостях, при этом наблюдается некоторое искажение формы полостей. Анионы при этом, как и прежде, связаны водородными связями с молекулами воды хозяйского каркаса.

Огромную группу полуклатратных гидратов представляют соединения алкиламинов с водой. Многочисленные полиэдрические полуклатратные гидраты аминов (аминогруппа алкиламина образует водородные связи с молекулами воды гидратного каркаса) демонстрируют чрезвычайное разнообразие структур, плохо поддающихся систематизации. В 1893 Пикеринг [65] сообщил о существовании 30 гидратов аминов в своей работе «Гидратная теория растворов». Сомервиль в 1931 [47], а позднее Карбоннель (Carbonell) с сотрудниками, проводили очень тщательные исследования по фазовым равновесиям для систем вода – первичный амин, а также вода – циклические эфиры, имины и более сложные органические молекулы. Глю (Glew) [66] пересмотрел и переработал ранние данные по фазовым равновесиям в этих системах и предположил, что структуры этих соединений очень похожи на структуры истинных клатратных гидратов. Кристаллографически охарактеризованы девять гидратов алкиламинов [67], а для пяти из них был проведен полный кристаллографический анализ [68]. Полученные многочисленные полиэдрические полуклатратные гидраты аминов

демонстрировали чрезвычайное разнообразие структур, плохо поддающихся систематизации. Для многих структурных типов здесь известно всего по одному примеру. Несколько наиболее популярных гидратов аминов подробно рассмотрены в работах [8, 17, 68], здесь останавливаться на них не будем.

Говоря о полуклатратных гидратах, следует упомянуть и о гидратах этанола. В работах [15, 69] содержится информация об образовании в системе этанол – вода двух гидратов, относящихся к кубическим структурам I и II; представляется наиболее вероятным, что оба гидрата имеют полуклатратные структуры. Подробное изучение гидратообразования в этой системе затруднено стеклованием водно-этанольных смесей при низких температурах.

Еще одним примером соединений, образующих полуклатратные гидраты, являются триалкиламин (фосфин, арсин) оксиды. Известно, что водные каркасы хорошо стабилизируются фосфиноксидами с бутильными и изо-амильными радикалами [52, 55, 56, 58, 70]. При этом малые D-полости остаются вакантными и доступными для включения молекул метана. В 1989 году в работе [71] было показано, что в системе ТБФО – вода образуется по крайней мере восемь клатратных (два стабильных) гидратов, семь из которых плавятся конгруэнтно, а один – инконгруэнтно. В 1982 году была изучена кристаллическая структура [52] одного из клатратных гидратов этой системы – ТБФО·34.5·H₂O. Был установлен новый тип клатратного каркаса (РС-I) и новая комбинированная полость T₂P₂H₂, с шестью отсеками для одновременного включения бутильных цепей от двух молекул ТБФО (рис. 3). Водный каркас этой структуры состоит из полиэдров 4-х типов: 12-, 14-, 15-, и 16-гранников (D, T, P и H, соответственно). Эту структуру условно можно отнести к двухслойному типу. Один этаж состоит из D и P полостей, соединенных в соотношении 2D:5P. Другой этаж построен из малых D полостей и соединенных гексагонами T и H полостей. Фосфорильный атом кислорода занимает узлы, общие всем четырем полиэдрам, атом фосфора находится в общей для P и H гексагональной грани.

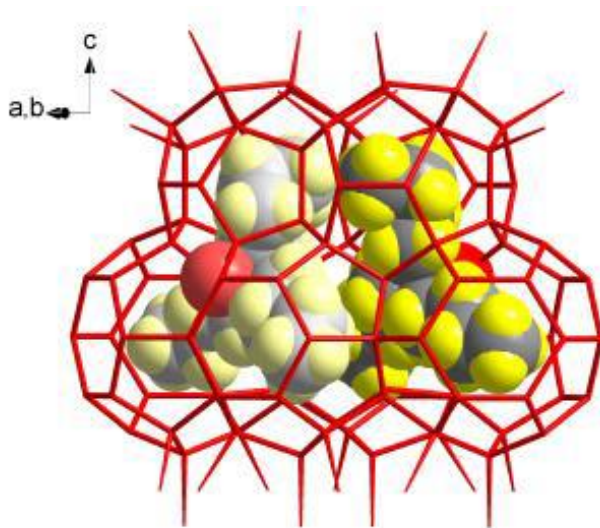


Рис. 3. Включение двух молекул ТБФО в комбинированную $T_2P_2H_2$ полость гидратного каркаса РС-I

1.4. Двойные гидраты

Клатратные гидраты, образованные смесью двух типов молекул гостя, обычно называют двойными или смешанными. Что касается истинных клатратных гидратов, то здесь двойные гидраты образуют, как правило, смеси двух газов. Впервые в работе [72] приведены данные по нескольким двойным гидратам КС-II. Показано, что если в гидрат КС-II с занятыми большими и вакантными малыми полостями ввести молекулу, которая будет подходить по размеру к малой полости (например, H_2S), то температура разложения такого двойного гидрата будет выше температур разложения гидратов в соответствующих бинарных системах. В 1987 в работе [19] сообщалось о новой гексагональной структуре, которая реализуется в том случае, если в системе одновременно присутствуют и относительно большие (метилциклогексан, трет-бутилметиловый эфир), и малые (Xe и H_2S) молекулы, стабилизирующие большие и малые полости, соответственно. Также в качестве примера можно привести гидраты КС-I в трехкомпонентной системе углекислый газ – метан – вода [73, 74].

Для полуклатратных гидратов впервые возможность включать дополнительно молекулы газа была продемонстрирована на примере 38-водного гидрата фторида тетраизоамиламмония $TiAAФ \cdot 38H_2O$. Структура этого гидрата была определена Фейлом (Feil) и Джеффри [59]. Впервые Шимада (Shimada) [75] и Камата (Kamata) [76] заявили, что незанятые полости в структуре полуклатратных гидратов способны захватывать малые молекулы соответствующего размера, а именно метан, сероводород и азот (этих ученых можно считать родоначальниками метода газогидратного

разделения газовых смесей). Однако еще в 1963 году Макмаллан с соавторами [61] отмечал выделение пузырьков газа (азота воздуха, как показала газовая хроматография) при плавлении кристаллов фторида тетрабутиламмония. Аналогичное наблюдение было сделано Джеффри [17] и Дэвидсоном [16]. Эксперименты Ступина (Stupin) и Стравитной (Stravitnaya) показали, что полуклатратные гидраты бромидов и ацетата тетрабутиламмония, а также фталаты тетрабутиламмония и тетраизоамиламмония способны абсорбировать диоксид серы [77,78]. В значительной мере именно это их свойство наряду с повышением термической стабильности определяет наблюдающийся в последнее десятилетие повышенный интерес к этим соединениям. В настоящее время двойные гидраты представляют интерес в таких областях, как связывание и хранение углекислого газа [79,80] и использование гидратов как аккумуляторов холода в системах кондиционирования. Авторы [81] использовали в своей работе двойной гидрат углекислого газа, так как он обладает высокой энтальпией диссоциации [82,83]. Большие количества гидрата предполагается нарабатывать в период снабжения дешевой электроэнергией (ночью) в специальных танках, а днем использовать как источник холода в системе кондиционирования [84,85]. Также разрабатываются методики опреснения и очистки воды [86-89], концентрирования разбавленных водных растворов, отделение различных газов от потока смеси газов [5,90,91]. Не меньшее внимание привлекает и возможность транспортировки природного (попутного нефтяного) газа по нефтепроводам в виде газогидратной суспензии (см., например, [92]). Перспективность применения подобных технологий при разработке нефтяных месторождений Восточной Сибири оценивается достаточно высоко и фактически дошли до стадии НИОКР [93].

Значительные усилия направлены и на разработку способов газогидратного хранения и транспортировки природного газа и водорода [3,4,94], а также на методы газогидратного разделения газовых смесей, в частности, таких практически важных смесей, как метан – углекислый газ и углекислый газ – водород [75,76,95,96].

1.5. Обзор исследований двойных гидратов

Анализ доступной на сегодняшний день литературы указывает, что использование гидратов в упомянутых выше технологиях существенно облегчится в случае, если удастся добиться смещения условий существования гидратов метана и водорода в область «мягких» температур и давлений. Единственным практически реализованным

пока методом является использование эффекта самоконсервации [97-99] гидратов природного газа в условиях отрицательных температур (крупные частицы гидрата покрываются тонкой ледяной коркой, позволяющей ему длительное время существовать в метастабильном состоянии в диапазоне температур от 0 до -30°C при атмосферном давлении). Здесь о нем говорить не будем. Альтернативным активно изучаемым сейчас способом решения этой проблемы является образование двойного гидрата. Хорошо известно, что участие дополнительного гидратообразователя в процессе синтеза гидрата во многих случаях приводит к образованию двойного гидрата, как правило с более высокой температурой разложения [72]. Именно такая стратегия была использована для повышения температуры разложения гидрата водорода с использованием тетрагидрофурана в качестве вспомогательного компонента в работах [100,101]. Перспективными добавками такого рода могут стать соли тетраалкиаммониевых оснований. Нелетучесть позволяет использовать их растворы многократно, кроме того, тетраалкиламмониевые соли, являются ускорителями процесса гидратообразования. Они относительно недороги и крупномасштабно производятся промышленностью. Благодаря этому, в настоящее время ионные клатратные гидраты солей ТБА и ТиАА являются предметом интенсивного изучения. Как указывалось выше, кристаллические структуры ионных клатратных гидратов содержат вакантные малые полости, в которые способны внедриться молекулы газа с подходящими размерами. Таким образом, открывается возможность использования соединений данного класса в качестве материалов для хранения и транспортировки газов, а также в процессах разделения газовых смесей. В ряде работ было показано, что образуются двойные гидраты H_2 – ТБАФ [3,102], H_2 – ТБАХ [103] и H_2 – ТБАБ [3,104], которые имеют более высокую термическую стабильность, чем гидрат водорода [105,106] и двойной гидрат водорода и ТГФ [100,107] (при равных давлениях для двойных гидратов фторида и бромида ТБА с водородом разложение происходило на 23° выше, чем для гидрата с ТГФ). Кроме этого совсем недавно было установлено образование двойных гидратов ТБАФ [108], ТБАБ [108-111] с углекислым газом, а также найдено, что ТБАХ, нитрат ТБА и даже $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Pv}$ образуют с CO_2 двойные гидраты с температурами разложения, заметно превосходящими температуру разложения гидрата CO_2 при тех же давлениях [112]. Неоднократно исследовались двойные гидраты ТБАБ и ТБАХ с такими газами, как азот, метан и сероводород [76,109,111,113].

Длительное время считалось, что спирты не включаются в полости гидратного каркаса в заметных количествах. Относительно недавно было установлено, что молекулы таких низкомолекулярных спиртов, как метанол [114], этанол [115-121], 1-пропанол [119,120,122-125], 2-пропанол [119,120,126-128] и трет-бутанол [119,129] также способны включаются в полости КС-I и КС-II при образовании двойных гидратов, к примеру, с метаном или природным газом. Включение этих спиртов в полости гидратного каркаса может как повышать, так и понижать стабильность соответствующих двойных гидратов в зависимости от используемого газа – гидратообразователя [125,128,130]. Высокомолекулярные спирты, такие как пинаколиловый спирт (3,3-диметилбутан-2-ол) и трет-амиловый спирт (2-метилбутан-2-ол), также способны образовывать с метаном двойные гидраты, однако ввиду своих размеров молекулы гостей упаковываются в полости гексагональной структуры III (sH) [130-132]. Для двойных гидратов указанных высокомолекулярных спиртов [131], а также для н-пропанола [133] с помощью спектроскопических исследований было установлено, что при встраивании в каркас хозяина молекулы спирта не образуют водородной связи с молекулами воды, то есть образующиеся гидраты являются истинными (газовыми) гидратами.

По вспомогательным компонентам, образующим двойные полуклатратные гидраты, данных заметно меньше. Среди алкиламинов можно выделить работы по двойным гидратам триметиламина с водородом [134,135] и метаном [136], диметиламина и этиламина с метаном [137], трет-бутиламина с водородом [138], изо-пропиламина с метаном [139] и водородом [140], диэтиламина с метаном [141] и н-пропиламина с метаном [141] и водородом [140]. В большинстве случаев здесь при добавлении вспомогательного газа-гидратообразователя полуклатратные гидраты исходных аминов становятся истинными клатратными двойными гидратами со структурами КС-II и ГС-III. Можно отметить, что в литературе имеются данные по равновесным кривым полуклатратных двойных гидратов ТБФО с различными газами [142-145], однако о составах и структурах образующихся соединений не сообщается.

Из двойных гидратов наиболее широко исследованы соединения, одним из компонентов-гостей которых служит молекула, сама по себе образующая гидрат кубической структуры II с вакантными малыми полостями (пропан, гексафторид серы, ацетон, органические гетероциклы – тетрагидрофуран, диоксаны, диоксолан и др.). Одной из первых посвященных этой теме публикаций стала работа [72]. В качестве

второго компонента, обычно называемого в этом случае вспомогательным газом (help gas), берутся гидратообразователи с молекулами относительно небольшого размера, такие как сероводород, ксенон, метан, азот и т.д. Наибольший стабилизирующей способностью обладают сероводород и ксенон: так, температура конгруэнтного плавления гидрата тетрагидрофурана при атмосферном давлении составляет 4.3°C , тогда как двойной гидрат тетрагидрофурана и сероводорода разлагается при 21.3°C [72]. Для других вспомогательных газов стабилизация гидрата меньше.

Большой объем экспериментальных данных по кривым разложения двойных гидратов, в том числе и в зависимости от давления вспомогательного газа, приведен в работах [10,146-148]. Степень заполнения больших полостей равна единице, причем более крупные гостевые молекулы имеют тенденцию размещаться в больших полостях, вспомогательный газ – в малых. Для ряда систем показано, что при увеличении отношения мольных количеств вспомогательного газа и основного компонента может быть достигнуто значительное заполнение вспомогательным газом и больших полостей, хотя обратная ситуация в силу стерических затруднений невозможна (большая молекула не может вместиться в *D*-полость). Так, для системы тетрагидрофуран – метан – вода при большом избытке метана и концентрации тетрагидрофурана в жидкой фазе 0.1 мол.% (сравните с 5.6 мол. % для стехиометрического состава ТГФ·17Н₂О) большие полости заполнены метаном на 30 % [149].

Очень подробно изучены двойные гидраты, образуемые смесью метана и пропана. В работе [150] было обнаружено, что примесь в метане нескольких десятых процента пропана приводит к образованию гидрата кубической структуры II, как и в случае с этаном. Важную информацию о заполнении полостей в таком гидрате можно получить исходя из соотношения мольных количеств содержащегося в нем пропана и метана. В идеальном случае, когда все большие полости заполнены только молекулами пропана, а малые – молекулами метана, стехиометрия гидрата $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, т.е. содержание метана 66.7 мол. %, пропана – 33.3 мол. %. Согласно данным [151,152], даже при низких (на уровне 1 мол. %) содержаниях пропана в исходной газовой смеси, его концентрация в гидрате не опускается ниже 20 мол.%, т.е. метан заполняет не более трети больших полостей. При малых содержаниях метана в смеси образуется гидрат с частично вакантными малыми полостями. Исследования, проведенные на более сложных смесях газов, также указывают на обогащение гидрата более тяжелым компонентом.

1.6. Двойные гидраты для хранения и транспортировки газов

Большое число опубликованных по этой теме работ так или иначе связано с исследованием двойных гидратов метана или водорода в качестве перспективных материалов для хранения и транспортировки энергии. В связи с этим, при работе с двойными гидратами этих газов возникает ряд дополнительных требований к раствору третьего компонента (будем далее называть его добавочным или вспомогательным, так как целевым компонентом является газ). Эти требования указаны во ВВЕДЕНИИ (возможность многократного использования, относительная дешевизна, возможность получать добавочные компоненты в промышленных масштабах и т.д.). Однако использование вспомогательного компонента имеет и свои минусы. Дело в том, что заполнение значительной части гидратных полостей молекулами вспомогательного компонента приводит к уменьшению содержания газа в гидрате. Из-за этого, принципиально важным вопросом в этой области является возможность (или невозможность) получения гидратов, в которых вспомогательный компонент заполняет только небольшую часть гидратных полостей, обеспечивая достаточно высокое содержание в гидрате целевого компонента и одновременно приемлемую температуру разложения гидрата. В настоящее время этот вопрос остается совершенно неизученным. Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем с гидратообразованием проработаны гораздо хуже, нежели для двухкомпонентных систем вода – газ. Как правило, в подавляющем большинстве случаев экспериментальные данные по трехкомпонентным системам с гидратообразованием представляются в виде набора кривых разложения двойных гидратов, полученных из растворов вспомогательного компонента с разным составом. При этом без внимания остаются самые важные и интересные вопросы о составах образующихся в соответствующих системах соединений, возможности образования двойных гидратов, в которых значительная часть полостей гидратной структуры была бы заполнена молекулами целевого компонента (иными словами, образования твердых растворов замещения молекул вспомогательного компонента на целевой), и вообще целесообразности применения полученных соединений в газогидратных технологиях хранения и транспортировки газов. К сожалению, в литературе крайне мало посвященных этому вопросу исследований.

1.6.1. Составы двойных гидратов

При работе с литературой, посвященной исследованиям двойных гидратов, удалось найти несколько примеров статей, где приводятся такие показатели, как итоговое газосодержание образца, массовая доля целевого компонента в образце или итоговое поглощение газа в процессе гидратообразования. Активно изучаемым вопросом является использование для хранения и транспортировки газов двойных ионных клатратных гидратов на основе четвертичных органических оснований. Штробель (Strobel) с сотрудниками [153] исследовали способность нескольких гидратов, в том числе ионных клатратов ТБАБ, быть материалом для хранения водорода. Диапазон концентраций исходных растворов ТБАБ составлял от 1.0 до 5.9 мол.%. Вначале авторы синтезировали гидраты ТБАБ и только затем из полученных соединений пытались получить двойные гидраты ТБАБ и водорода. В результате максимальное газосодержание составило 0.214 мас.% водорода для двойного гидрата, полученного из раствора с концентрацией ТБАБ, равной 2.71 мол.%, что практически соответствует самому стабильному гидрату гексагональной структуры ТБАБ·38H₂O (2.56 мол.% ТБАБ). Расчетное содержание водорода с учетом однократного заполнения всех малых полостей структуры ГС-I молекулами газа составляет 0.597 мас.%, таким образом, закаленный при -143°C двойной гидрат содержит чуть более трети возможной массы целевого компонента.

Группа ученых из университета Хериот Ватт [154] изучила стабильность двойных гидратов ТБАБ и природного газа (объемная доля метана 0.898), состав и количество газа, связанного в гидрат. Диапазон концентраций исходных растворов ТБАБ варьировался в пределах от 0 до 43.0 мас.%. Оказалось, что более концентрированные стартовые растворы соли давали двойные гидраты преимущественно с метаном, в то время как с понижением концентрации ТБАБ в исходных растворах в связанном в гидрат газе увеличивалась доля других углеводородов, а также углекислого газа. Авторы объединили и проанализировали данные по газосодержанию полученных гидратов, отметив, что газосодержание двойных гидратов зависит как от давления, так и от состава исходного раствора ТБАБ. В результате газосодержание составило от 11.0 (концентрация ТБАБ в исходном растворе 43.0 мас.%, давление 2.4 МПа) до 76.3 (1.0 мас.%, 4.5 МПа) м³ газа на м³ гидрата. Объяснить такой значительный разброс в полученных результатах можно одновременным образованием двойных гидратов ТБАБ (гексагонального или тетрагональных) и гидратов КС-I и КС-II из воды

и компонентов использовавшегося природного газа, которые образуются значительно легче и быстрее. В работе [155] было определено газосодержание двойного гидрата гидроксида тетрабутиламмония (ТБАОН) и водорода в диапазоне давлений от 10 до 20 МПа. Содержание водорода в полученных гидратах оказалось в пределах 0.35 – 0.47 мас.%, что в 1.2 – 1.6 раз выше, чем для двойного гидрата ТБАБ и водорода [153].

Необычный водородсодержащий материал получали авторы работы [94]. Показано, что тетрагидроборат тетрабутиламмония $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBH}_4]$ может быть использован в качестве гибридного материала для хранения водорода. Комбинация методов Рамановской спектроскопии и прямого определения газосодержания полученных образцов двойных полуклатратных гидратов подтверждает наличие молекул водорода в вакантных малых полостях гидратного каркаса. Помимо физически связанного водорода при разложении гидрата высвобождался дополнительный H_2 , полученный при гидролизе анионов BH_4^- . Удалось добиться на 27 % большего содержания водорода в гидрате, чем при использовании часто изучаемого двойного гидрата тетрагидрофурана и водорода при тех же условиях. Температура разложения двойного гидрата $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBH}_4$ и H_2 составила 5.7°C , двойного гидрата ТГФ и H_2 – 4.4°C . Несколько отклоняясь от основной темы, можно сказать, что эта группа ученых из геофизической лаборатории института Карнеги в Вашингтоне во главе с доктором Тимоти Штробелем одной из первых начала заниматься системами, в которых внутри одного материала есть два независимых источника водорода [156]. В этой работе авторы получали клатрат бета-гидрохинона с водородом. С помощью методов спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской порошковой дифрактометрии показано, что синтезированный клатрат бета-гидрохинона с водородом стабилен в значительном диапазоне p - T условий. Такой клатрат предполагается использовать в протонно-мембранном топливном элементе, емкость по водороду такого материала составляет 2,43 мас.%, что значительно выше по сравнению с гидратами на основе солей четвертичных аммониевых оснований.

Комплексное исследование [157] посвящено изучению трех гидратообразующих систем с водородом: водных растворов ТГФ и ТБАБ, а также тонкого слоя циклопентана на поверхности воды. При выбранных условиях максимальным газосодержанием обладал двойной гидрат, полученный из раствора ТГФ 3.5 мол.% при 12.0 МПа и 6.0°C (0.0173 моль газа на 1 моль воды). Двойной гидрат ТБАБ и H_2 при тех же условиях

содержал только 0.078 моль газа на 1 моль воды, однако скорость разложения этого гидрата была ниже, чем с ТГФ. Двойные гидраты циклопентана и водорода получить не удалось даже при больших переохлаждениях и давлениях синтеза, видимо из-за нерастворимости циклопентана в воде.

При образовании двойных гидратов со вспомогательными добавками, как правило, все большие полости гидратного каркаса заняты молекулами этих добавок, а малые полости остаются вакантными и способны включать в себя молекулы целевых газов. Например, для таких добавок, образующих гидраты КС-II, концентрация гостя в стехиометрическом стартовом растворе будет составлять 5.56 мол.% ($8H \cdot 16D \cdot 136H_2O$). Самой популярной в литературе добавкой, образующей двойные гидраты КС-II, является тетрагидрофуран (ТГФ). Для повышения содержания водорода в двойном гидрате с ТГФ [101] использовались растворы вспомогательного компонента с концентрацией ниже стехиометрической (от 5.56 до 0.10 мол.%). В результате с помощью методов ЯМР и спектроскопии КР было установлено частичное заполнение больших полостей гидратного каркаса молекулами водорода. Для стартового раствора с концентрацией ТГФ 0.15 мол.% 70.5% больших полостей гидратного каркаса были заполнены молекулами газа (давление синтеза 120 бар), при этом в каждой малой полости находилось по две молекулы водорода, а массовая доля водорода в образце полученного двойного гидрата составила 4%. Проблема в том, что авторы этой работы использовали для определения состава двойного гидрата только спектроскопические методы. В качестве стандарта авторы выбрали гидрат, полученный из раствора стехиометрического состава (5.56 мол.%), отметив, что все большие полости гидратного каркаса заняты молекулами ТГФ, а все (!) малые полости – двукратно молекулами водорода (здесь авторы ссылаются на [100], но там степень заполнения малых полостей колеблется от 0.5 до 1.0 с однократным заполнением). Площади соответствующих сигналов, полученных для гидратов, синтезированных из более разбавленных растворов, нормировались на площади тех же сигналов для стандартного образца. При давлении эксперимента до 120 бар невозможно стопроцентное двукратное заполнение всех малых полостей, и реальное газосодержание полученных гидратов будет значительно ниже. Тем не менее, это отличный результат и первая работа, в которой приведена рациональная стратегия улучшения газосодержания двойных гидратов. Для сравнения, в работе [158], где использовались стехиометрические составы исходных растворов, с помощью метода КР-спектроскопии измерено газосодержание

двойного гидрата тетрагидрофурана и водорода (0.8 мас.% при 4.0°C и 70 МПа, 1.0 мас.% при 4.0°C и 85 МПа). Установлено, что все большие полости заняты молекулами ТГФ.

Построены [159] кривые поглощения газа при образовании гидратов углекислого газа, метана, а также их двойных гидратов с ТГФ. Благодаря действию ТГФ в качестве «термодинамического промотора» реакции гидратообразования максимальное газосодержание двойного гидрата метана и ТГФ в образце оказалось на 70% выше, чем для гидрата метана, полученного в тех же условиях и за то же время (при 4.9 – 5.6 МПа). Что касается двойного гидрата углекислого газа, то ситуация с газосодержанием обратная: образцы двойного гидрата с ТГФ содержат меньше газа, чем гидрат CO_2 . В работе [160] по аналогии с тетрагидрофураном изучили двойные гидраты тетрагидротиофена и водорода и фурана и водорода. Установлено, что такие двойные гидраты образуются значительно быстрее, чем с ТГФ, однако максимальное газосодержание получаемых образцов при 41.8 МПа составило 0.60 мас.% для тетрагидротиофена и 0.59 мас.% для фурана, что сравнимо с двойным гидратом ТГФ и водорода.

После двойных гидратов органических солей и ТГФ, ученые обратили внимание на малоизученные двойные гидраты спиртов. Одними из первых, кто определил в явном виде состав двойных гидратов со спиртами, стали авторы работы [128] (данная работа выполнялась практически одновременно с нашей, однако была опубликована несколько ранее). Была установлена возможность получения двойного гидрата 2-пропанола и метана, в которых часть больших полостей гидратного каркаса заполнена молекулами газа. С помощью метода ЯМР было показано, что при образовании гидрата из стартового раствора спирта с концентрацией 1.0 мол.% образуется двойной гидрат 2-пропанола и метана КС-II, при этом 41% больших полостей заполнены молекулами газа. Степень заполнения малых полостей составляет при этом 79%, что является типичным значением при умеренных давлениях 5.0 – 10.0 МПа.

Эти же авторы [125] исследовали возможность использования двойных гидратов 1-пропанола и метана или углекислого газа для целей хранения и транспортировки газов в виде газовых гидратов. Установлено, что, как и в случае с 2-пропанолом, при низких концентрациях спирта в исходных растворах часть больших полостей гидратного каркаса замещена на молекулы газа. Результаты представлены в виде формул с учетом распределения молекул разных гостей в полостях различного сорта (стехиометрия двойного гидрата 1-пропанола и метана КС-II: $8\text{H}\cdot 16\text{D}\cdot 136\text{H}_2\text{O}$). Согласно

результатам ЯМР исследований, стехиометрия полученных при 8.0 МПа и 5.0°C гидратов составила $2.13 \text{ CH}_4 \cdot 0.53 \text{ 1-PrOH} \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ для 1.0 мол.% раствора 1-PrOH и $1.85 \text{ CH}_4 \cdot 0.75 \text{ 1-PrOH} \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ для 5.6 мол.% раствора спирта. Вопросы вызывает отличающаяся от единицы суммарная степень заполнения больших полостей (0.84 и 0.75 для 1.0 и 5.6 мол.% растворов, соответственно), а также необычно высокая для давления 8.0 МПа степень заполнения малых полостей (0.91 и 0.93, соответственно).

О двойных гидратах аминов известно очень мало. Одним из найденных в литературе примеров является статья, посвященная двойному гидрату трет-бутиламина и метана. Также в ней затрагивается вопрос о содержании метана в полученных образцах [161]. Гидрат трет-бутиламина примечателен тем, что он имеет КС-VI, состоящей из восьмигранников ($4^4 5^4$) и семнадцатигранников ($4^3 5^9 6^2 7^3$). В теории если удастся синтезировать двойной гидрат трет-бутиламина и водорода, в котором все малые полости будут заполнены газом, а также 80% молекул амина в больших полостях гидратного каркаса будут замещены на молекулы водорода, то содержание газа в таком гидрате составит рекордные 5.5 мас.%. К сожалению, молекулы метана в малые полости такой структуры попасть не могут ввиду своих размеров, поэтому при попытке получения смешанного гидрата трет-бутиламина и метана происходит образование двойного гидрата КС-II. С помощью КР-исследований установлено, что при низких концентрациях исходного раствора третичного амина (1.00 – 5.56 мол.%) среднее содержание метана в полученных образцах гидратов составило 6.86 мас.%.

С помощью методов рентгеновской порошковой дифрактометрии и ЯМР была установлена структура КС-II двойного гидрата триметиламина и метана [136]. Большие полости образующегося гидратного каркаса способны вместить оба типа гостей, однако установлено, что только 6.2% таких полостей заполнена молекулами метана. Стабильность такого гидрата выше, чем чистого гидрата метана, но ниже, чем гидрата ТГФ с такими же концентрациями стартовых растворов.

Существенная часть работ, посвященных составам двойных гидратов, носит теоретический характер. Авторы с помощью расчетных методов («компьютерных симуляций») пытаются ответить на вопросы о составах, лучших вспомогательных добавках, а также оптимальных условиях получения гидратов водорода и метана. В работе [162] с помощью «компьютерных симуляций» показано, что в зависимости от температуры синтеза двойных гидратов можно управлять заселенностью больших полостей образующихся гидратов тем или иным сортом молекул гостей. Оказалось (при

недостатке молекул гостей, способных заполнять только большие полости), что чем выше переохлаждение, тем большее количество больших полостей занято молекулами легкого гостя (газа), в то время как степень заполнения малых полостей не меняется. Также расчетными методами рассмотрена возможность хранения водорода в виде гидрата КС-II [163]. Особое внимание здесь уделялось возможности многократного заполнения гидратных полостей различного сорта. С помощью метода молекулярной динамики установлено, что при образовании гипотетического гидрата водорода КС-I молекулы водорода ввиду своих размеров могут свободно проникать через гексагональные грани больших Т-полостей гидратного каркаса [164]. Добавление молекул метана (КС-I) или ТГФ (КС-II) в большие полости блокирует такую возможность. Еще одна статья, посвященная расчетам и моделированию методом молекулярной динамики гидрата водорода и двойного гидрата водорода и ТГФ, описывает заполнение полостей различного сорта [165]. Анализ показывает, что степени заполнения больших и малых полостей гидратного каркаса влияют друг на друга. Для чистого гидрата водорода: если малые полости содержат 1 или 2 молекулы газа, то большие – 4 или 3, соответственно (итоговое газосодержание – 3.8 и 4.4 мас.%). В то же время, в структуре двойного гидрата наблюдается однократное заполнение малых полостей, а большие полости могут содержать одновременно по одной молекуле водорода и ТГФ (газосодержание таких гидратов составляет 1.6 – 3.8 мас.%).

Проведена оценка свойств и перспектив двойных гидратов H_2+CH_4 на основе расширенной статистической термодинамической модели Ван-дер-Ваальса – Платтеу, которая учитывает релаксацию ячеек, взаимодействия гость-хозяин и гость-гость, а также квантовую природу поведения гостя в клатратных полостях [166]. Установлено, что небольшие концентрации метана в газовой фазе стабилизируют гидрат КС-II, в то время как при достижении концентрации метана в 6 мол.%, стабилизируется КС-I (метастабильная для чистого гидрата водорода структура). Емкость водорода в полученных гидратах зависит от концентрации метана в стартовой газовой фазе, а также от термодинамических условий, при которых образуются гидраты. Теоретически емкость по водороду бинарного гидрата H_2+CH_4 КС-II может достигать 2.6 мас.% при $-23^\circ C$ и 700 бар. Также во вводной части этой работы содержится множество ссылок на работы по двойным гидратам водород – газ. С помощью метода молекулярной динамики изучены тройные системы метан – вода – циклические органические соединения, в которых образуются гидраты КС-II [167]. Результаты указывают

на то, что молекулы циклических органических соединений действительно оказывают стабилизирующее влияние на образующиеся двойные гидраты. Стабильность КС-II уменьшается при замещении большего количества молекул органических соединений в больших полостях гидратного каркаса на молекулы метана, что подтверждается сравнением функций радиального распределения и объемами элементарных ячеек с различными степенями заполнения. Максимальная рассчитанная емкость двойных гидратов метана КС-II для ТГФ, циклобутанона и циклогексана при 50 бар и 12.0°C составила 11.9, 10.5 и 9.6 мас. %, соответственно. Похожие результаты получены в еще одной расчетной работе, посвященной двойным гидратам водорода [168]. Представлены данные по гидратам водорода, полученные большой серией симуляций методом Монте-Карло в широком p - T диапазоне (200-300 К, 1-500 МПа) [169]. Особое внимание уделялось возможности многократного заполнения полостей. Что касается больших полостей гидратного каркаса, то по расчетам в них содержится в среднем 2.3, 3.8 и 6.7 молекул водорода для КС-I, КС-II и ГС-III, соответственно.

1.6.2. Способы повышения газосодержания гидратов и скорости их образования

Помимо того, что гидраты должны обладать высоким газосодержанием, для успешного применения в качестве материалов для хранения газов и их транспортировки необходимо, чтобы они быстро образовывались. Первая возможность здесь, это увеличение площади контакта фаз жидкость – газ. Использование реактора с перемешиванием позволило добиться значительного увеличения эффективности образования гидрата углекислого газа, главным образом, благодаря увеличению скоростей растворения газа и нуклеации гидрата [170]. Хотя содержание газа в гидрате практически не зависит от скорости перемешивания и составляет 88-97 объемов газа на объем гидрата при 5.04 МПа, время индукции значительно снижается при увеличении скорости перемешивания до 800 об/мин. Максимальное влияние на содержание газа в гидрате оказывает давление синтеза, максимальное газосодержание в этой работе составило 141 объемов газа на объем полученного образца при 6.02 МПа.

С целью увеличения скорости образования целевых соединений можно применить вещества, вызывающие снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз и уменьшающие слипание гидратных частиц между собой. Использование растворов ПАВ решает эту задачу. Популярным «кинетическим промотором» такого

рода в литературе стал додецилсульфат натрия (лаурилсульфат натрия, $C_{12}H_{25}SO_4Na$, SDS). Очень подробно и тщательно изучена комбинация термодинамических (ТБАБ и ТГФ) и кинетического (додецилсульфат натрия) промоторов реакции образования гидрата метана в работе [171]. Обнаружено, что гидрат метана, полученный из чистой воды с добавлением только додецилсульфата натрия, образуется быстрее и в больших количествах, т.е. более высокую степень превращения воды в гидрат (1000 ppm SDS, 43.16 ммоль метана на моль воды при 7.5 МПа) по сравнению с другими водными системами при различных давлениях. Совместное использование ТГФ и додецилсульфата натрия (600 ppm SDS, 41.2 ± 1.9 ммоль метана на моль воды при 7.5 МПа) дает в полтора раза более высокое содержание газа в образце, чем при использовании только водных растворов ТГФ или ТБАБ. Однако, газосодержание таких смешанных гидратов фактически равно газосодержанию гидрата метана, полученного из чистой воды и додецилсульфата натрия. Также в работе приведены рассчитанные и фактические показатели газосодержания различных водных систем с разными концентрациями исходных растворов ТБАБ и ТГФ при давлениях 3.0, 5.5, 7.5 МПа и 3°C. Отметим, что спирты также обладают свойствами ПАВ.

Еще пример одновременного улучшения кинетических характеристик процесса образования и стабильности гидрата метана описан в работе [172]. В качестве добавки, улучшающей термодинамическую стабильность гидрата, был выбран ТГФ, так как его широко используют благодаря его растворимости в воде, что важно для реакторов без перемешивания. В качестве «кинетического промотора» выступал ПАВ додецилсульфат натрия. Авторы установили, что при использовании раствора ТГФ·17H₂O оптимальной концентрацией додецилсульфата натрия является 100 ppm, при этом при 20°C такой раствор поглощает до 80 объемов газа на объем раствора всего за час проведения реакции синтеза гидрата с образованием двойного гидрата ТГФ и метана.

Для успешного использования гидратов в технологиях транспортировки газов необходимы не только высокое газосодержание и приемлемая скорость гидратообразования, но и низкие скорости разложения (критично при длительных перевозках) и малые газопотери при условиях транспортировки. Было высказано предположение, что ПАВы не только ускоряют процесс гидратообразования, но и позволяют добиться более полного превращения стартового раствора в гидрат под давлением газа-гидратообразователя за то же время синтеза [173]. С другой стороны, они

увеличивают скорость разложения гидрата, находящегося в состоянии самоконсервации. В то время как гидрат метана, образованный из чистой воды, при выдерживании в течение 10 часов при -5.0°C теряет 2.3% связанного газа, гидрат, полученный при тех же условиях из раствора додецилсульфата натрия (500 ppm), теряет до 9.7% газа. Авторы утверждают, что добавление следовых количеств ксантановой камеди или крахмала (пищевые стабилизаторы) при образовании гидрата метана из раствора ПАВа приводит к эффективному снижению скорости разложения гидрата. Так, гидрат метана, образованный из раствора додецилсульфата натрия (500 ppm) и ксантановой камеди или крахмала (по 300 ppm), при выдерживании в течение 10 часов при -5.0°C теряет 4.5 и 4.0% связанного газа, соответственно. При этом максимальное газосодержание для гидратов, полученных из растворов ПАВ с добавкой и без добавки стабилизаторов, практически совпадало.

Своего рода комбинация методов увеличения площади контакта фаз и снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз предложена авторами [174]. Предлагается использовать так называемый «сухой воды» (фактически «сухого раствора ПАВ») для быстрого получения гидрата метана с высокой емкостью по газу. Для получения «сухой воды» в блендере смешивали водный раствор додецилсульфата натрия с гидрофобизированными наночастицами кремния. При этом образовывался высокодисперсный порошок, содержащий мелкие капли раствора. Оказалось, что использование высокодисперсного раствора додецилсульфата натрия способно значительно увеличить скорость гидратообразования, а также газосодержание гидрата метана ($172,96 \text{ м}^3$ газа на м^3 гидрата при 5.0 МПа и 0°C , что сравнимо с газосодержанием гидрата, полученного из раствора того же ПАВ без использования наночастиц кремния). Тем не менее, повторное использование полученной таким образом сухой воды было невозможно ввиду слипания большого количества «капель» сухой воды в цикле образования/разложения гидрата и агломерации капель раствора. Эти же авторы представили комплексную работу [175], посвященную исследованию влияния наночастиц (монтмориллонитовая и синтетическая лапонитовая глина), полимеров (сульфонированный полиакриламид, поливиниловый спирт и крахмал), а также их комбинаций на стабильность и газосодержание гидрата метана. Установлено, что некоторые из этих добавок могут эффективно повышать стабильность гидрата. Гидрат метана с добавками выдерживали в течение 24 часов при -10°C , при этом степень разложения гидрата была пренебрежимо мала по сравнению с гидратом, полученным

из чистой воды (7.5% гидрата метана без добавок разложилось при тех же условиях). Помимо этого, гидрат, полученный с применением добавок, обладал более высоким газосодержанием по сравнению с гидратом, полученным из воды. Максимально полученное газосодержание гидрата метана составило 179 объемов газа на объем гидрата (использовался поливиниловый спирт 500 ppm без добавления наночастиц). Образец гидрата метана, полученный в тех же условиях, показал газосодержание в 133 объема газа на объем образца.

Интересным примером носителя гидрата является высокопористый уголь, так как он сам может быть использован в качестве топлива. Авторы [176] провели серию экспериментов и установили, что использование угля, пропитанного раствором додецилсульфата натрия (итоговое содержание воды в образце полученного материала равно 23.0 мас.%), приводит к значительному увеличению скорости гидратообразования наряду с очень хорошим показателем газосодержания (179.97 объемов метана при н.у. на объем материала) и скоростью гидратообразования (поглощение газа составило $58.26 \text{ см}^3/\text{мин}$). Предложен быстрый и многоразовый способ хранения гидрата метана с применением так называемого сухого раствора ПАВ (гидрофобный порошок кремния 7-35 нм + вода + додецилсульфата натрия) с добавлением геллановой камеди (пищевой стабилизатор) [177]. Содержание воды в использовавшихся растворах составляло около 80 мас.%, однако плотность растворов не превышала $0.45\text{-}0.55 \text{ г}/\text{см}^3$. Оказалось, что применение такого раствора способствует более высокой скорости наработки гидрата (4.5221 объема связанного газа в минуту на объем раствора), а также более высокому газосодержанию (152.23 объема газа на объем гидрата), чем при использовании такой же сухой воды без ПАВ. После нескольких циклов образования/разложения воспроизводимость результатов систематически падает на 5 – 10% из-за «слипания» капель сухого раствора.

Еще одна статья с громким названием «Увеличение газосодержания гидрата метана, полученного на пористом кварце» (Enhancement in methane storage capacity in gas hydrates formed in hollow silica) [178] также направлена на улучшение кинетики образования гидрата метана. В качестве вспомогательного агента использовался порошок пористого кварца (удельная площадь поверхности $2.4 \text{ м}^2/\text{г}$). В одном из экспериментов авторам удалось получить содержание газа равное 206 объемам метана на объем образца ($\sim 8.0 \text{ МПа}$), что почти на 14.5% выше максимально теоретически возможного. Объяснением такого явления может быть физическая адсорбция метана

на порошке, которая протекает параллельно с процессом гидратообразования. Похожие результаты получены при гидратообразовании внутри пор MOF ZIF-8 (190 объемов метана на объем образца при 3.0 МПа) [179]. Исследованы стабильность и способность частиц пористого гидрогеля полигидроксиэтилметакрилата (PHEMA) и полиизопропилакриламида (PNIPAAm) с различным содержанием воды и с добавлением наночастиц кварца выступать в качестве носителя гидрата метана [180]. Максимальное содержание газа составило 206 см^3 на грамм воды для образца, содержащего 75 мас.% воды, 20 мас.% PHEMA20 и 5 мас.% порошка кварца при 4.5 МПа. Авторы утверждают, что применение гидрогеля позволяет увеличить коэффициент диффузии метана, тем самым способствуя увеличению скорости роста гидрата.

В работе [181] впервые изучено влияние оксида графена на процессы гидратообразования. Гидрат нарабатывался с использованием 1 мас.% оксида графена (раствор без ПАВ), полученного методом Хуммерса, и природного газа (92.6 об.% метана) при 7.0 МПа и 4.0°C . Сравнивая результаты с гидратами, полученными из деионизированной воды, авторы установили, что использование оксида графена приводит к снижению времени индукции на 61% и увеличению газосодержания на 12.9%, а также к снижению скорости разложения полученного гидрата на 41.4%. Исследовано влияние сульфонированного лигнина (водорастворимый биополимер, имеет множество бензольных колец и метокси-групп) на скорость образования, емкость, а также стабильно гидратов природного газа, результаты сравнили с данными для гидрата метана, полученного из чистой воды и растворов додецилсульфата натрия с различными концентрациями [182]. Оказалось, что при использовании таких растворов гидрат образуется несколько эффективнее, чем из растворов с аналогичными концентрациями додецилсульфата натрия. Также немного более низкой оказалась скорость разложения полученных гидратов, кроме этого гидраты, полученные из растворов сульфонированного лигнина, оказались плотными и ломкими, что позволяет при необходимости с легкостью перетереть их в порошок.

Авторы [183] считают, что для успешной оптимизации технологии газогидратного хранения метана необходимо изучать процессы роста и нуклеации гидрата метана в пористых образцах углеродных материалов. Благодаря гидратообразованию емкость по метану таких образцов увеличивается с увеличением диаметра пор вплоть до 25 нм, прирост объема поглощенного газа за счет гидратообразования составляет 173%. Для одного из образцов при 8.3 МПа и -9°C рекордная общая адсорбционная

емкость по метану составила 341.1 мг газа на г образца (478 мл метана на грамм образца при нормальных условиях). Авторы [184] предложили заменить дающий при разложении гидрата метана сильную пену додецилсульфат натрия на сульфонированный оксид графита ($-\text{SO}_3^-$). Показано, что среди ряда добавок сульфонированный оксид графита, графен и оксид графита именно сульфонированный оксид графита при концентрации добавки 0.25, 0.50 и 0.75 г/л обеспечивает образование гидрата метана с емкостью газа 139.7 ± 4.7 , 143.3 ± 6.1 и 143.9 ± 7.2 объема газа на объем образца.

Применимость газогидратной технологии хранения и выделения углекислого газа также напрямую связана с емкостью двойных гидратов, образующихся в соответствующих системах. Проведено исследование гидратов углекислого газа, полученных из чистой воды, растворов додецилсульфата натрия, ТГФ и их комбинаций [185]. Установлено, что по сравнению с гидратом метана использование растворов додецилсульфата натрия не приводит к значительному увеличению скорости гидратообразования и повышению газосодержания, комбинация этих добавок позволяет получить двойной гидрат ТГФ и углекислого газа с выходом 91.9 %. Газосодержание такого гидрата (ТГФ – 5.0 мол.%, SDS – 500 ppm при 3.0 МПа и 1.0°C) равно 206 ± 20 объемам углекислого газа на объем гидрата при нормальных условиях, что составляет $121 \pm 12\%$ от теоретически максимально возможного. Наиболее вероятным объяснением такого аномального поведения является одновременное образование гидрата CO_2 КС-I совместно с двойным гидратом КС-II. К сожалению, авторы не проводили структурные исследования.

Изучены образование и характеристики гидрата углекислого газа, полученного на пористом кварцевом песке [186]. Результаты показывают, что чем меньше размер пор (от 13.8 до 26.7 нм), тем больше время индукции и тем выше скорости гидратообразования и емкость по газу полученных образцов. Максимальное содержание углекислого газа в полученных образцах составило 53.558 объемов газа на объем образца (диаметр пор 13.8 нм, 2.7 МПа). Что касается практического применения таких соединений, то показана возможность хранения углекислого газа в виде газового гидрата в истощенных месторождениях природного газа [187]. В работе использовали CO_2 и газовую смесь CO_2 / N_2 (90/10 мол.%), а также внутри лаборатории организовали симуляцию обедненного газового месторождения с давлением метана 5 бар. Оказалось, что плотность хранения углекислого газа такого месторождения составляет 118.6 кг/м^3 . Добавление крахмала тапиоки позволило несколько улучшить емкость

хранения до 121 кг/м³. Авторы делают упор на то, что такой же плотности хранения CO₂ можно достигнуть, если сжать газообразную смесь CO₂ / N₂ до 52.2 бар при 12°C. Газогидратная технология хранения углекислого газа обеспечивает ту же плотность хранения, что и традиционные методы сжатия, но является более экономически выгодной.

Удаление метана из шахтного вентиляционного воздуха является актуальной задачей для угледобывающей промышленности [145]. В работе изучалась возможность отделения небольших количеств метана из воздуха (0.5 мол.% метана и 99.5 мол.% воздуха) при помощи образования двойных гидратов метана и трибутилфосфиоксида и тетрабутиламмония с концентрациями исходных растворов от 5 до 26 мас.%. Действительно, гидратная фаза обогащалась метаном и кислородом, газовая фаза, равновесная с гидратом, обогащалась азотом. За 5 часов, в течение которых проводились опыты, падение давления в экспериментах с растворами ТБФО в среднем было в два раза больше скачка давления при использовании популярного в литературе ТБАБ, данных об объемах связанных в гидраты газов авторы не приводят.

Для установления возможности применения в качестве материала для хранения метана исследовался гидрат пропана [188]. Авторы получали двойной гидрат из газовой смеси с различным соотношением метана и пропана и с помощью метода газовой хроматографии определяли составы связанного в гидрат газа. Из полученных данных по составам исходных газов, а также газов, связанных в гидрат, авторы оценили степени заполнения малых полостей гидратного каркаса при использовании исходных смесей разного состава. При этом о распределении гостевых молекул газов в разных полостях каркаса не сказано ни слова. Проведено интересное исследование в попытке выявить наличие явления самоконсервации двойных гидратов [189]. Были рассмотрены три системы: метан – вода, метан – ТГФ – вода и метан – пропан – вода. После образования гидратов, реакционную ячейку с образцом выдерживали при -23.0°C, давление резко сбрасывалось до атмосферного и проводилась запись показаний $p - T$. Как и ожидалось, поведение полученных гидратов при разложении четко определяется соответствующими границами фазовых областей, т.е. самоконсервация двойных гидратов в выбранных системах отсутствует.

Исследовано влияние добавок 1,4-диоксана на равновесные условия, скорости образования и разложения, а также газосодержание гидрата этилена [190]. Отмечается, что в системе образуется только гидрат этилена КС-I и невозможно образование

двойного гидрата, так как этилен не является хорошим вспомогательным газом при образовании гидрата КС-II. Установлено, что использование растворов 1,4-диоксана действительно увеличивает скорости гидратообразования, главным образом за счет увеличения растворимости этилена в жидкой фазе. Максимальное газосодержание полученного гидрата составило 146 объемов этилена на объем гидрата при стандартных условиях. Структурные исследования авторы не приводили. Следует отметить, что максимальное газосодержание полученного гидрата этилена приходится на стартовый раствор с концентрацией 1,4-диоксана равной 5.56 мол.% (стехиометрия гидрата КС-II $8\text{H}\cdot 16\text{D}\cdot 136\text{H}_2\text{O}$ или $1\text{H}\cdot 2\text{D}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$, то есть если все Н полости заполнены молекулами 1,4-диоксана, то его содержание равно 5.56 мол.%). Вероятно, при гидратообразовании образуется все же двойной гидрат КС-II, в котором часть молекул 1,4-диоксана в больших полостях гидратного каркаса замещена на молекулы этилена.

Авторы [191] сообщают о составах двойных гидратов изопропанола и пропанола с метаном. При использовании 0.0556 М растворов спирта при -5.0°C и 2.2 МПа образуются двойные гидраты, в которых 21.9% больших полостей гидратного каркаса заполнена молекулами метана. Интересной особенностью этой работы является обратимый полиморфный переход при охлаждении двойного гидрата изопропанола и метана из КС-II в неизвестную тетрагональную структуру (пространственная группа $I4_1/amd$), что является первым примером подобных переходов в истории изучения двойных гидратов.

Интересное свойство гидратов солей ЧАО использовано для того, чтобы достичь большего содержания водорода в фазе гидрата. Известно, что повышение давления газа над гидратом соли ЧАО с последующим его понижением не приводит к разрушению каркаса [158,160], то есть при этом происходит только вход и выход молекул водорода из полостей (вероятно, через гексагональные грани больших полостей каркаса). Группой японских ученых были исследованы двойные гидраты водорода с ТМА (триметиламин), ТБАБ и ТБАФ [134]. Авторы специальным образом «подготавливали» образцы двойных гидратов с ТМА, ТБАБ и ТБАФ со стехиометрическими составами. Суть этой подготовки заключалась в том, что растворы помещались в камеру высокого давления, затем создавалось давление водорода до 500 бар. Давление сбрасывалось, газ выходил из полостей, однако каркас гидрата при этом не разрушался. При повторном повышении давления образцы закачивали при температуре жидкого азота и определяли их газосодержание. Было установлено, что для двойных

гидратов ТБАБ и ТБАФ газосодержание возросло более чем в два раза, а для ТМА содержание газа, напротив, снизилось. Объяснением такого поведения авторы посчитали растрескивание кристаллитов. Полуклатратные гидраты (к которым относится двойной гидрат с ТМА) имеют многослойную структуру, составленную из слоев, состоящих отдельно из больших и малых полостей. Такое расположение малых полостей будет мешать эффективной диффузии газа и задерживанию его в полостях. В это время для подготовленного образца часть слоев с большими полостями нарушена, что открывает новые пути для диффузии молекул водорода.

Для сравнения рассмотрим некоторые недавно полученные результаты по хранению газа в негидратных системах. Например, было исследовано газосодержание некоторых материалов, включая алюминиевую пену (средний диаметр пор около 1000 мкм) [192], для которой достигнуто газосодержание 110.49 объемов метана при нормальных условиях на объем материала. Авторы [193] показали, что микросферы пористого композита SiC/C (площадь поверхности равна 1793 м²/г, объем пор – 0.92 мл/г) при 3.5 МПа и 25.0°С содержали до 145.0 объемов метана (при н.у.) на объем образца композита. Более эффективным материалом для хранения метана оказался MOF NU-111, который, как сообщалось, обладает емкостью 177.0 объемов метана на объем NU-111 при 6.5 МПа [194]. Тем не менее, использование указанных выше материалов для хранения метана экономически не оправдано. Свойствам газовых гидратов в нанопористых материалах, в том числе в MOF, посвящен обзор [195]. В целом, на общем фоне гидраты выглядят эффективными и недорогими сорбентами.

К сожалению, не удалось найти обзорных работ по исследованию составов двойных гидратов метана и вспомогательного компонента, что же касается двойных гидратов водорода, то работа [196] является самым подробным обзором, посвященным газосодержанию различных смешанных гидратов. В качестве вспомогательных гидратообразователей рассмотрены различные добавки, образующие двойные гидраты КС-I, КС-II, КС-VI и ГС-III, полуклатратные гидраты, органические и неорганические соединения, образующие двойные гидраты с водородом, гибридные материалы для хранения водорода, стоимость и перспективы газогидратных технологий. Еще одной подробной работой является обзор, посвященный хранению водорода, в том числе и в виде газовых гидратов [197].

1.7. Анализ литературных данных и постановка задач исследования

Из частей 1.5 и 1.6 ГЛАВЫ 1. «Обзор литературы» становится понятно, что в стратегии получения гидратов с максимальным газосодержанием можно выделить два основных момента. Первый – достижение большего газосодержания гидрата путем варьирования гидратной структуры, второй – реализация гидратных структур при более низких давлениях путем добавления второго гостевого компонента в систему целевой газ – вода. Однако анализ имеющейся литературы показывает, что на первом направлении заметных успехов не достигнуто. Для того, чтобы максимизировать количество газа, который может храниться в единице массы и/или объема гидрата, важно выбрать подходящий гидратообразователь, а также в случае многих полуклатратных гидратов – один из них с подходящим гидратным числом. В общем случае, чем гидратное число выше, тем больше свободных полостей для молекул целевого компонента. Еще одним важным фактором является стабильность гидрата с точки зрения температуры плавления или разложения. Очевидно, что наиболее предпочтительным будет гидрат, в структуре которого большое количество незанятых малых полостей в сочетании с высокой температурой плавления. Также увеличению газосодержания двойного гидрата может способствовать замещение молекул вспомогательного компонента в больших полостях гидратного каркаса на молекулы целевого газа.

Т а б л и ц а 3

Характеристики двойных гидратов

Гидрат	Структура двойного гидрата	Формула элементарной ячейки гидрата	Количество незаполненных полостей на молекулу добавки
ТБАБ·38H ₂ O	ГС-I	2P·2T·3D·40H ₂ O	3
ТБФО·34.5H ₂ O	РС-I	4H·4P·4T·14D·148H ₂ O	3.5
2-PrOH·17H ₂ O	КС-II	8H·16D·136H ₂ O	2

Таким образом, на основании анализа литературных данных, в качестве главного направления наших исследований выбрано изучение газосодержания двойных гидратов и поиск путей повышения этой характеристики гидратов. С точки зрения физической химии замещение природным газом части вспомогательного компонента соответствует образованию двойных гидратов переменного состава (твердых растворов замещения). На основании имеющегося экспериментального задела для исследований выбраны три наиболее перспективные системы из разных подклассов клатратных

гидратов: система метан – бромид тетрабутиламмония – вода, изопропанол – метан – вода и ТБФО – метан – вода.

Двойной гидрат ТБАБ и метана относится к ионным клатратным гидратам, гарантированно обладает высокой температурой разложения и большим количеством свободных малых полостей, способных включать в себя молекулы метана. Полуклатратный гидрат ТБФО и метана малоизучен. Данных о составе этого гидрата нет. В то же время известно, что структурный тип гидрата чистого ТБФО содержит максимальное количество малых полостей на молекулу ТБФО по сравнению с родственными соединениями. Двойной гидрат изопропанола и метана относится к истинным клатратным гидратам, в связи с этим вероятность замещения молекул спирта в больших полостях гидратного каркаса на молекулы метана максимальна. Отметим, что в указанные вещества неоднократно предлагалось применять как вспомогательные компоненты гидратообразования в посвященной газовым гидратам литературе и патентах, однако принципиально важный вопрос о газосодержании соответствующих гидратов в доступной литературе не освещался.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

2.1. Используемые реактивы

Для работы использовались CH_4 чистотой не ниже 99.98%, H_2 чистотой 99.9%, дистиллированная вода, трибутилфосфиноксид фирмы AlfaAesar (содержание ТБФО – 97%), 2-пропанол квалификации «ч.д.а.». Указанные выше реактивы использовались без дальнейшей очистки. ТБАБ квалификации «х.ч.» трижды перекристаллизовывался из этилацетата с последующей сушкой в вакуумном эксикаторе. Чистота полученного ТБАБ контролировалась путем определения содержания катиона тетрабутиламмония и бромид-аниона. Определение содержания катиона тетрабутиламмония проводилось методом потенциометрического титрования раствором тетрафенилбората натрия с использованием ион-селективного электрода. Определение содержания бромид-аниона проводилось титрованием 0.03 н раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с дифенилкарбазоном в качестве индикатора. Полученные результаты отлично согласуются в пределах ошибки определения. Чистота ТБАБ составила не менее 99.9%. Основные характеристики использованных реактивов приведены в табл. 4. Водные растворы соответствующих добавок с необходимыми концентрациями готовились взвешиванием компонентов.

Т а б л и ц а 4

Реактивы

Реактив	Источник	Чистота	Метод доочистки
метан	Московский газоперерабатывающий завод, Москва, Российская Федерация	99.98%	без очистки
водород	компания Щекиноазот	99.9%	без очистки
вода	-	дистиллированная	без очистки
2-пропанол	“РЕАКНИМ”, Новочеркасский завод синтетических продуктов	>99.5%	без очистки
ТБФО	AlfaAesar	97%	без очистки
ТБАБ	-	>99.9%	трехкратная перекристаллизация

2.2. Измерение температур разложения гидратов методом дифференциального термического анализа при давлении до 50 МПа

Измерение температур разложения гидратов при давлениях до 50 МПа производилось методом дифференциального термического анализа. Детально принцип работы и схема установки описаны в [199]. Общая схема установки высокого давления приведена на рис. 4. Для получения образцов газовых гидратов и регистрации

температур их разложения, в автоклав высокого давления **1** загружались ячейки с образцами гидратов **2**, схемы ячеек приведены на рис. 5 и рис. 6.

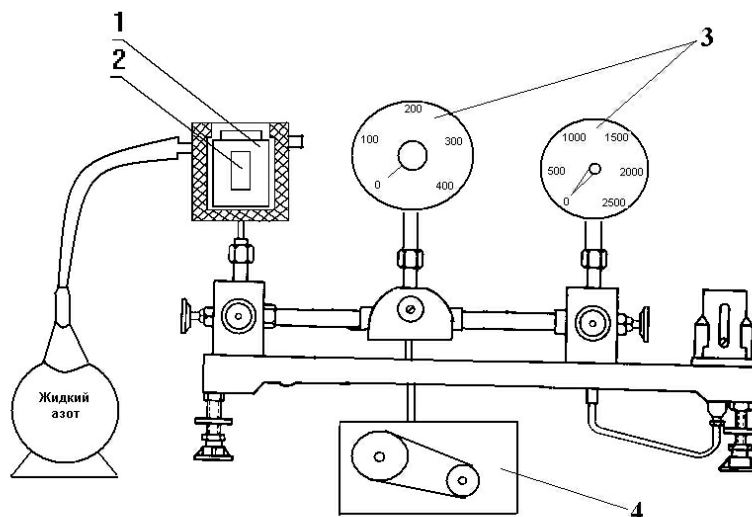


Рис. 4. Общая схема экспериментальной установки высокого давления до 100 МПа для измерения температур разложения гидратов. (1 – бомба, в которой создавалось гидростатическое давление до 100 МПа, 2 – ячейка с образцом гидрата, 3 – манометры, 4 – масляный насос высокого давления)

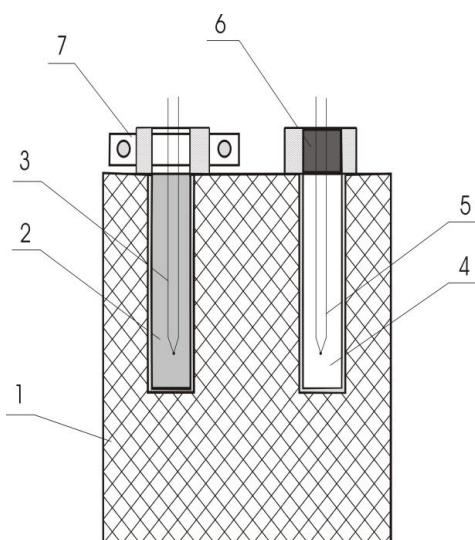


Рис. 5. Схема ячейки для измерения температуры разложения гидратов без введения дополнительного газа - гидратообразователя. (1 – корпус ячейки. 2 – фторопластовая ампула с образцом. 3 – хромель-алюмелевая термопара. 4 – ампула сравнения. 5 – термопара сравнения. 6 – резиновая пробка. 7 – зажим)

Эксперимент по определению температур разложения гидратов бромида тетрабутиламмония (ТБАБ) без введения дополнительного гидратообразователя проводился следующим образом. В заполненную порошком карбида кремния SiC ампулу из фторопласта объемом 0.05 мл **2** помещали образец водного раствора ТБАБ объемом 0.02 мл необходимой концентрации. В ампулу помещалась хромель-алюмелевая термопара **3**, после чего ампулу герметично закрывали с помощью зажима **7**. Выбор термопары был обусловлен тем, что ее показания практически не зависят от давления.

Рядом с ампулой с образцом, находилась другая ампула **4**, в которой помещалась термопара сравнения **5**. Схема ячейки показана на рис. 5.

Эксперимент по определению температур разложения гидратов ТБАБ с введением дополнительного гидратообразователя, в качестве которого в нашем случае выступал метан, проводился следующим образом.

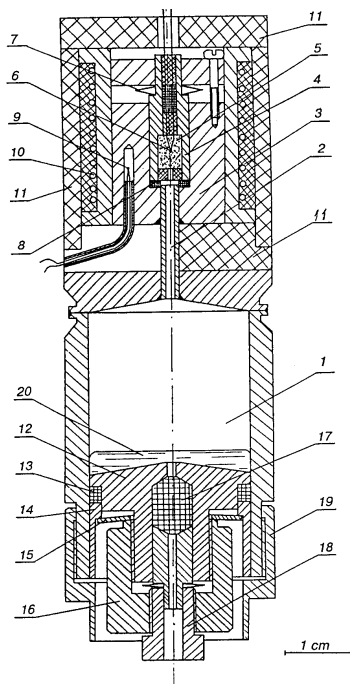


Рис. 6. Чертеж ячейки для измерения температуры разложения гидратов с введением дополнительного газа – гидратообразователя

Исследуемый газ помещался в колбу из нержавеющей стали **1** объемом 6 см^3 , соединенную стальным капилляром с внутренним диаметром 1 мм **2** с капролоновой ампулой объемом 0.05 см^3 **4**, расположенной в полости медного блока **3**. Ампула заполнялась порошком инертного вещества **5**. Внутри ампулы через систему уплотнений из резины и эпоксидного компаунда вводилась термопара **6**. Уплотнение ампулы **4** осуществлялось поджатием ее через тарельчатую пружину **7** к тонкому резиновому кольцу **8**. Эталонная термопара **9** помещалась в специальный карман медного блока **3**. Нагрев осуществлялся электропечью сопротивления **10**, термоизолированной от внешней среды фторопластовыми деталями **11**. Давление внутри ячейки передавалось через поршень **12**, уплотненный резиновым кольцом **13**. Начальное поджатие этого кольца через деталь **14** и плоскую пружину **15** осуществлялось с помощью гайки **16**. Заполнение ячейки газом производилось через медицинскую иглу для инъекций с внешним диаметром около 0.8 мм , вводимую в колбу **1** по каналу в поршне **12**. Игла уплотнялась резиновой прокладкой **17**, поджимаемой болтом **18**. Внутри ячейки заливалось некоторое количество ртути, препятствующей утечке газа через резиновые

прокладки **13** и **17** и вытесняющей газ в реакционный объем ампулы **4** при наложении давления. Гайка **19** фиксировала нижнее положение поршня **12**.

Перед заполнением ячейки газом из нее, вдвигая поршень до упора, полностью вытеснялся воздух. Ячейка заполнялась необходимым количеством метана с помощью медицинского шприца. В процессе заполнения поршень **12** сдвигался вниз.

Ячейка помещалась в автоклав, заполненный смесью силиконового масла и гексана, в котором с помощью масляного компрессора ступенями поднималось давление и на каждой ступени проводилось измерение температуры разложения гидрата. Типичная экспериментальная серия включала в себя 7-15 циклов охлаждения – выдерживания образца до установления равновесия – нагревания. Время выдерживания образцов варьировалось в диапазоне от нескольких минут до нескольких часов, однако в большинстве случаев составляло около 30 мин и определялось в специальных экспериментах длительностью до одних суток. Температура разложения гидратов измерялась хромель-алюмелевой термопарой **7** с погрешностью 0.3°C и определялась как максимум пика на дифференциальной кривой. Скорость нагрева не превышала $1-2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Давление измерялось с помощью датчика давления типа кремний на сапфире. Ошибка в измерении давления была не более 0.25%. Корректность работы аппарата проверялась по кривой плавления гидрата чистого метана и сравнением полученных данных с литературными для известных систем [10].

2.3. Синтез образцов закаленных гидратов

В случае ТБАБ и 2-пропанола водные растворы соответствующих добавок с необходимыми концентрациями готовились взвешиванием компонентов. В случае ТБФО подготовка растворов для последующего получения двойных гидратов происходила несколько сложнее. После взвешивания и смешивания ТБФО и воды полученные растворы двое суток выдерживались при температуре $+1^{\circ}\text{C}$. Далее температура была понижена до -2°C . Затем все растворы выдерживались при температуре $+5^{\circ}\text{C}$ для того, чтобы расплавить возможные метастабильные фазы (см. рис. 20 ГЛАВА 3. «Результаты и обсуждение»). Далее температура была понижена до $+3^{\circ}\text{C}$. Наконец, все растворы были оставлены в холодильной камере при температуре $1 - -2^{\circ}\text{C}$ на 3 суток для окончания кристаллизации. Вся закристаллизованная масса растиралась в ступке при температуре жидкого азота для гомогенизации.

В дальнейшем во всех случаях синтез образцов закаленных гидратов для исследований методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и методом термоволюмометрии (см. ниже) осуществлялся в аппарате, снабженном электронным датчиком давления и запорным вентиляем, схема которого приведена на рис. 7.

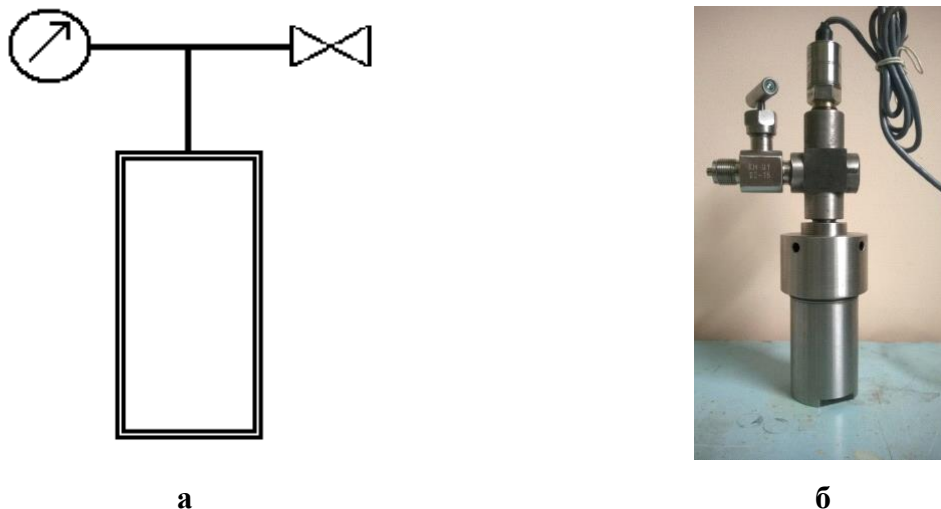


Рис. 7. Схематическое изображение (а) и внешний вид (б) аппарата высокого давления, используемого для приготовления образцов закаленных гидратов

Автоклав высокого давления охлаждали до температуры жидкого азота (-195.8°C), после чего в камеру автоклава загружали мелко растертый (диаметр гранулы $\sim 0.05-0.1$ мм) порошок замороженного раствора необходимой добавки соответствующей концентрации. После этого аппарат промывали метаном и создавали необходимое давление синтеза ($5 - 10$ МПа). Образец выдерживался в течение двух-трех дней при нужной температуре ($1 - 13^{\circ}\text{C}$), затем его доставали при температуре жидкого азота, еще раз перетирали и вновь загружали в автоклав под давлением метана. Такая операция проводилась для каждого образца 3-5 раз для достижения достаточной глубины протекания гетерогенной реакции образования гидрата. Об образовании гидрата судили по падению давления, измеряемого электронным датчиком давления. На последних этапах перетирания образца с последующей загрузкой давление над фазой гидрата практически не изменялось и об окончании реакции судили по отсутствию изменения давления в ячейке со временем. Перед тем как извлечь образец гидрата из аппарата высокого давления, аппарат вновь охлаждали до температуры -195.8°C , полученные образцы тщательно перемешивали для усреднения состава и затем хранили в жидком азоте.

2.4. Исследование гидратов методом термоволюмометрии

Принципиальная схема эксперимента приведена на рис. 8, подробное описание в [200]. Небольшую порцию мелко растертого гидрата (0.3 – 0.5 г.) при температуре жидкого азота помещали в специально сконструированную ячейку **2** (рис. 8б), которую устанавливали в латунный держатель **1**. Была проведена серия предварительных экспериментов, для работы был выбран режим естественного нагрева ячейки. Скорость нагрева составляла 3-4°C /мин. При этом время, требуемое для нагрева ячейки от -160 до -30°C, также как и от -30 до 5°C, составляло 1 час. Температура ячейки измерялась цифровым термометром ТЦ-1200 (хромель-алюмелевая термопара).

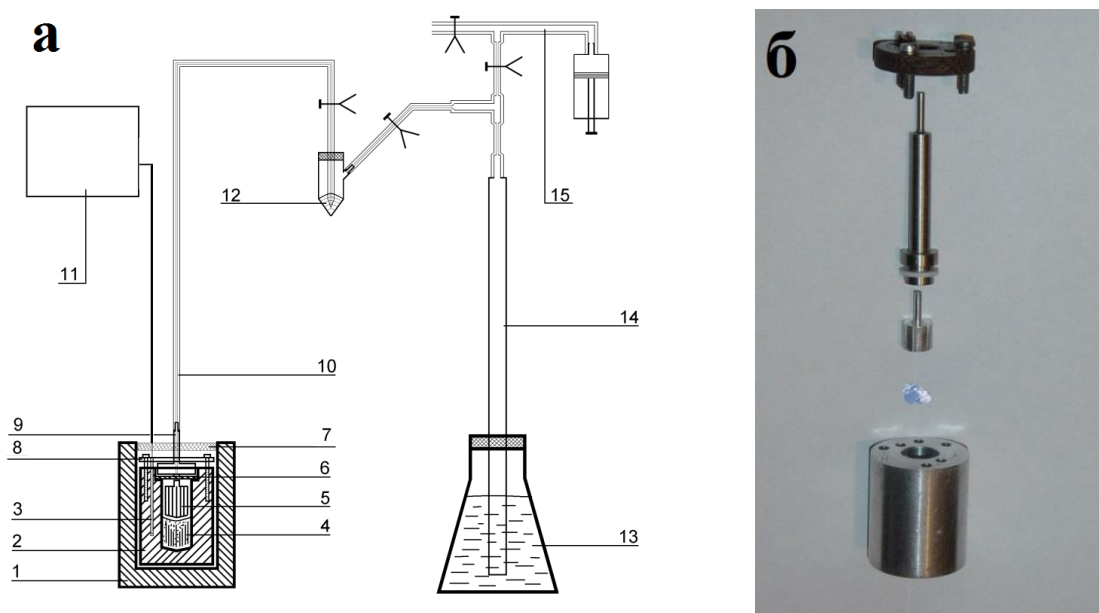


Рис. 8. Схема термоволюмометрической установки (а): 1 – медный держатель, 2 – ячейка, 3 – хромель-алюмелевая термопара, 4 – образец, 5 – прижимающий конус, 6 – уплотнительное кольцо из фторопласта, 7 – стеклоткань, 8 – крышка ячейки с притягивающими болтами, 9 – газоотводная трубка, 10 – силиконовый капилляр ($d_{\text{внутр.}} = 1$ мм), 11 – измеритель температуры, 12 – ртуть, 13 – насыщенный раствор NaCl, 14 – калиброванная бюретка на 100 мл, 15 – система откачки газа.

Ячейка 2 для термоволюмометрии (внешний вид) (б)

Герметичность системы проверяли измерением объема при нагревании смеси льда и твердого диоксида углерода. Газоотводную трубку **9** соединяли с системой, позволяющей собрать выделяющийся газ в калиброванной бюретке над насыщенным раствором соли (NaCl) в воде. По данным эксперимента строили зависимость $V(T)$ и определяли температуру разложения гидрата.

2.5. Исследование гидратов методом рентгеновской порошковой дифракции

Дифракционный эксперимент проводился в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), оборудованного низкотемпературной приставкой ТТК 450 Anton Paar. Порошковые дифрактограммы были записаны в режиме 2Θ сканирования в интервале $3 - 50$ градусов с шагом 0.014497 градуса ($0,1 - 0,25$ сек), в температурном интервале от -110 до 10°C . Полученные описанными выше способами охлаждения растворов образцы мелко растирали в ступке при температуре жидкого азота и помещали в предварительно охлажденный держатель. Данные обрабатывались с помощью программ FIT2D [201] and XLAT [202].

2.6. Исследование гидратов методом спектроскопии комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния записывались в лаборатории спектроскопии неорганических соединений в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на КР-спектрометре Triplemate (Spex, США), снабженном многоканальным детектором LN-1340 PB (Princeton Instruments, США) и самодельной низкотемпературной приставкой. Спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} . Для возбуждения спектра использовалась линия 514 нм 50мВ Ar-ионного лазера. Данные исследования проводились на образцах закаленных гидратов.

Процедура регистрации спектра комбинационного рассеяния на образцах закаленных гидратов проходила следующим образом: образец гидрата извлекали из ячейки высокого давления, в которой он синтезировался, и помещали в ячейку, которая омывалась жидким азотом и имела отверстие для прохождения светового пучка. Спектр записывали на закаленном образце при -195.8°C и атмосферном давлении.

2.7. Исследование равновесных кривых образования/разложения двойного гидрата изопропанола и метана методом скачка давления

Принципиальная схема установки для исследования равновесных условий образования газовых гидратов методом скачка давления изображена на рис. 9. Ячейка высокого давления **1** изготовлена из бериллиевой бронзы; внутренний диаметр и высота рабочей камеры составляют 20 мм . Внизу к камере подведена магнитная мешалка **2**, температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары **3**. Через систему

подачи газа **4** в ячейку напускали газ, давление которого определяли по датчику давления **5**. Показания датчиков температуры и давления регистрировались прибором МИТ-8.03 **6** в цифровом формате. Жидкостный термостат **8** позволял охлаждать/нагревать систему с заданной скоростью. Максимальные ошибки определения давления и температуры составляли $\pm 0.5\%$ от измеряемой величины и $\pm 0.2^\circ\text{C}$ соответственно. В типичном эксперименте в рабочий объем камеры помещали 2 мл раствора 2-пропанола в воде с содержанием 2-пропанола 10 мас. %, закрывали ячейку, промывали оставшийся объем метаном и устанавливали начальное давление (0.5-8.0 МПа). Далее ячейка охлаждалась до -19°C , выдерживалась при этой температуре в течение 30 минут и нагревалась со скоростью $\approx 0,2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Точку разложения гидрата фиксировали по скачку давления. Ранее эта методика уже использовалась для исследования равновесных кривых двойных гидратов спиртов с метаном [119].

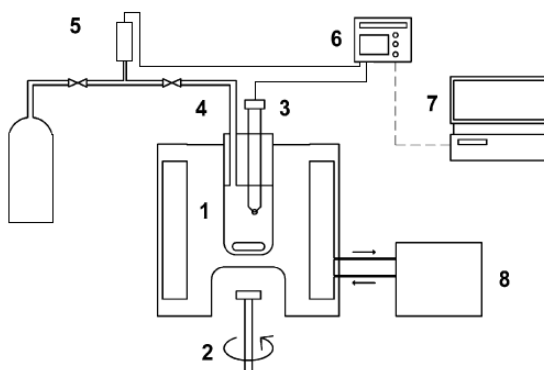


Рис. 9. Принципиальная схема установки: 1 – ячейка высокого давления, 2 – магнитная мешалка, 3 – термопара, 4 – система подачи газа, 5 – датчик давления, 6 – МИТ-8.03, 7 – компьютер, 8 – термостат

Правильность работы установки проверяли по известной равновесной кривой чистого гидрата метана, полученного из дистиллированной воды.

2.8. Получение спрессованных двойных гидратов изопропанола и метана

Спрессованные образцы двойного гидрата получали прессованием порошка в толстостенной пресс-форме (рис. 10), охлажденной в жидком азоте, при усилии 250 МПа. Загрузка пресс-формы проводилась при -70°C , далее при постоянном давлении образец отогревался до -25°C . После этого пресс-форму замораживали в жидком азоте и извлекали таблетку гидрата.



Рис. 10. Внешний вид пресс-формы

ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение

3.1. Система ТБАБ – метан – вода

3.1.1. Литературные данные по фазовой диаграмме системы ТБАБ – вода

Имеющиеся литературные данные для фазовой диаграммы двойной системы ТБАБ – H₂O в координатах T, x (рис. 11) получены методом ДТА и исследованием методом Скрейнемакенса изотерм тройных систем ТБАБ – H₂O – X (где X=CH₃COOH, CH₃OH, C₂H₅OH, C₃H₇OH, C₄H₉OH, HBr, C₄H₉NH₂, (C₂H₅)₃N, NH₄Br) [203-205]. Установлено, что в системе существует четыре ионных клатратных гидрата ТБАБ различной стехиометрии: ТБАБ·36.0H₂O ($T_{\text{пл.}}=9.5^{\circ}\text{C}$), ТБАБ·32.0H₂O ($T_{\text{пл.}}=11.7^{\circ}\text{C}$), ТБАБ·26.0H₂O ($T_{\text{пл.}}=12.2^{\circ}\text{C}$), ТБАБ·24.0H₂O ($T_{\text{пл.}}=12.4^{\circ}\text{C}$) и два гидрата с низкими гидратными числами ТБАБ·3.0H₂O ($T_{\text{пл.}}\sim 15^{\circ}\text{C}$) и ТБАБ·2H₂O ($T_{\text{пл.}}=23.5^{\circ}\text{C}$) [203-205]. Известны структуры гидрата ТБАБ·38H₂O со структурным типом каркаса ГС-I (пространственная группа *P6mm*, $a=21.060(5)\text{\AA}$, $b=12.643(4)\text{\AA}$, $c=12.018(8)\text{\AA}$, $Z=2$) и гидрата ТБАБ·2½H₂O (пространственная группа *R3c*, $a=16.609(1)\text{\AA}$, $c=38.853(2)\text{\AA}$, $Z=6$) [206]. По всей вероятности, гидраты состава ТБАБ·36H₂O и ТБАБ·38H₂O являются одним и тем же гидратом со структурным типом каркаса ГС-I, причины отличия структурной и аналитической стехиометрии неясны [207]. Все остальные гидраты ТБАБ·32H₂O, ТБАБ·26H₂O, ТБАБ·24H₂O отнесены к ТС-I и отличаются размещением гостевых ионных пар в полостях каркаса ТС-I [198]. Температуры плавления гидрата ГС-I и маловодной эвтектики практически совпадают (9.5 и 9.3°C, соответственно). Температура плавления водной эвтектики -0.8°C. Формулы элементарных ячеек гидратов ГС-I и ТС-I имеют вид 2P·2T·3D·40H₂O и 4P·16T·10D·172H₂O, соответственно (табл. 2). Отношение количества малых вакантных D полостей к количеству больших полостей в структурах этих гидратных каркасов равно 0.75 и 0.50 для ГС-I и ТС-I, соответственно, поэтому априорно можно ожидать более сильного влияния вспомогательного газа (в нашем случае метана) на температуру разложения двойного гидрата с метаном, синтезированного из стехиометрического для ГС-I раствора (ТБАБ·36.0H₂O).

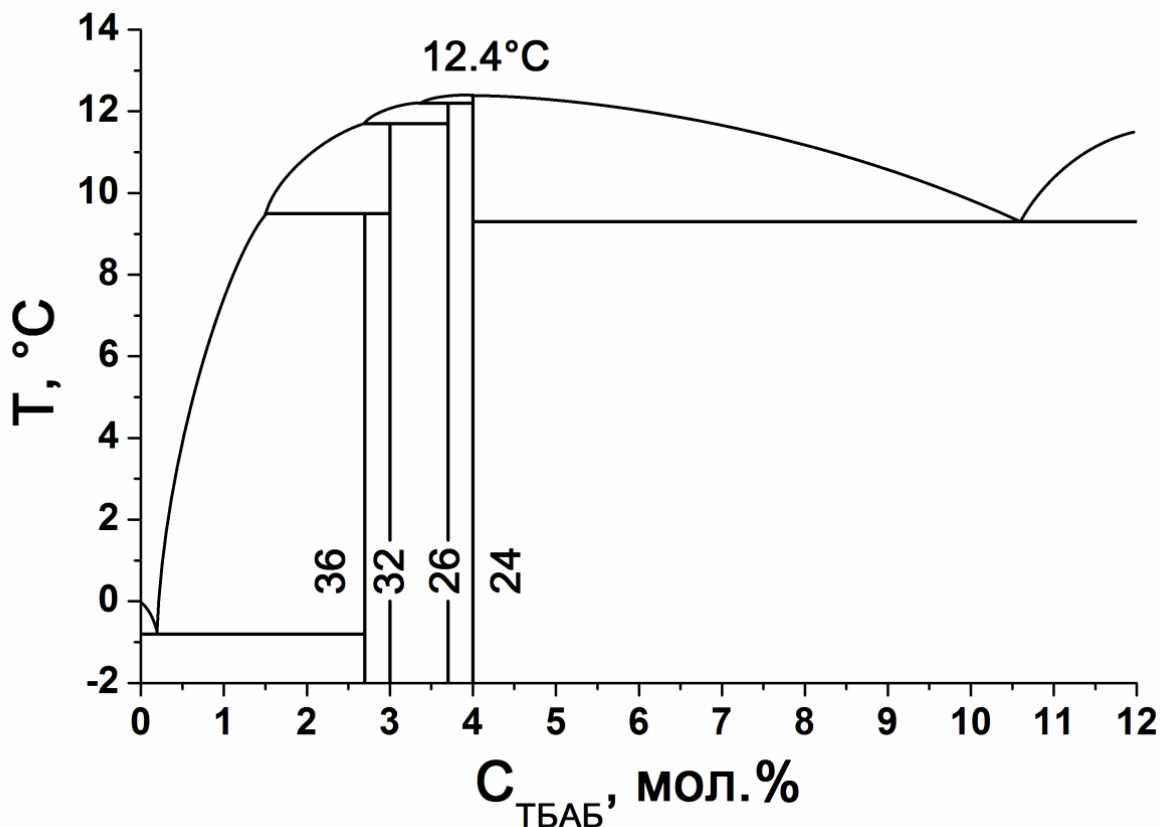


Рис. 11. Фрагмент Т-х фазовой диаграммы двухкомпонентной системы ТБАБ – вода при атмосферном давлении [205]. Числа на линиях состава гидратов соответствуют количествам молекул воды на одну молекулу ТБАБ для соответствующих гидратов

3.1.2. Гидратообразование в системе ТБАБ – вода и ТБАБ – метан – вода при повышенных давлениях

Методом ДТА при давлениях до 45 МПа исследованы p - T равновесные кривые гидратов, образующихся из растворов ТБАБ с концентрациями 1.2, 2.6, 4.1 мол.% (в дальнейшем будем обозначать их как растворы (р1), (р2) и (р3) (табл. 5), а также гидратов, образующихся из этих растворов под давлением метана. Отметим, что состав раствора (р1) примерно соответствует точке пересечения линии ликвидуса с линией перитектического плавления гидрата ГС-I, второй состав соответствует гидрату ГС-I ТБАБ·38Н₂О, а третий состав близок к составу ТБАБ·24Н₂О (рис. 11).

При проведении эксперимента без дополнительного гидратообразователя - метана давление передавалось на жидкость непосредственно через тонкие тефлоновые стенки ампулы. Отнесение линий во всех случаях сделано на основе сопоставления температур регистрируемых тепловых эффектов при давлениях близких к атмосферному с данными по фазовой диаграмме бинарной системы [205]. Для раствора (р1) кривая имеет излом (рис. 12), по всей вероятности связанный со смещением состава

перитектической точки под давлением. Нижний по температуре набор точек для данного раствора соответствует плавлению водной эвтектики. Для раствора (р2) термические эффекты, соответствующие плавлению перитектики и ликвидуса, в большинстве случаев не разделялись, и проявлялись в виде единого пика с температурой, промежуточной между температурами кривых для растворов (р1) и (р3). Для раствора (р3) были получены двойные термические эффекты, нижний набор слабых эффектов мы относим к плавлению маловодной эвтектики, сильные верхние эффекты – к плавлению самого гидрата.

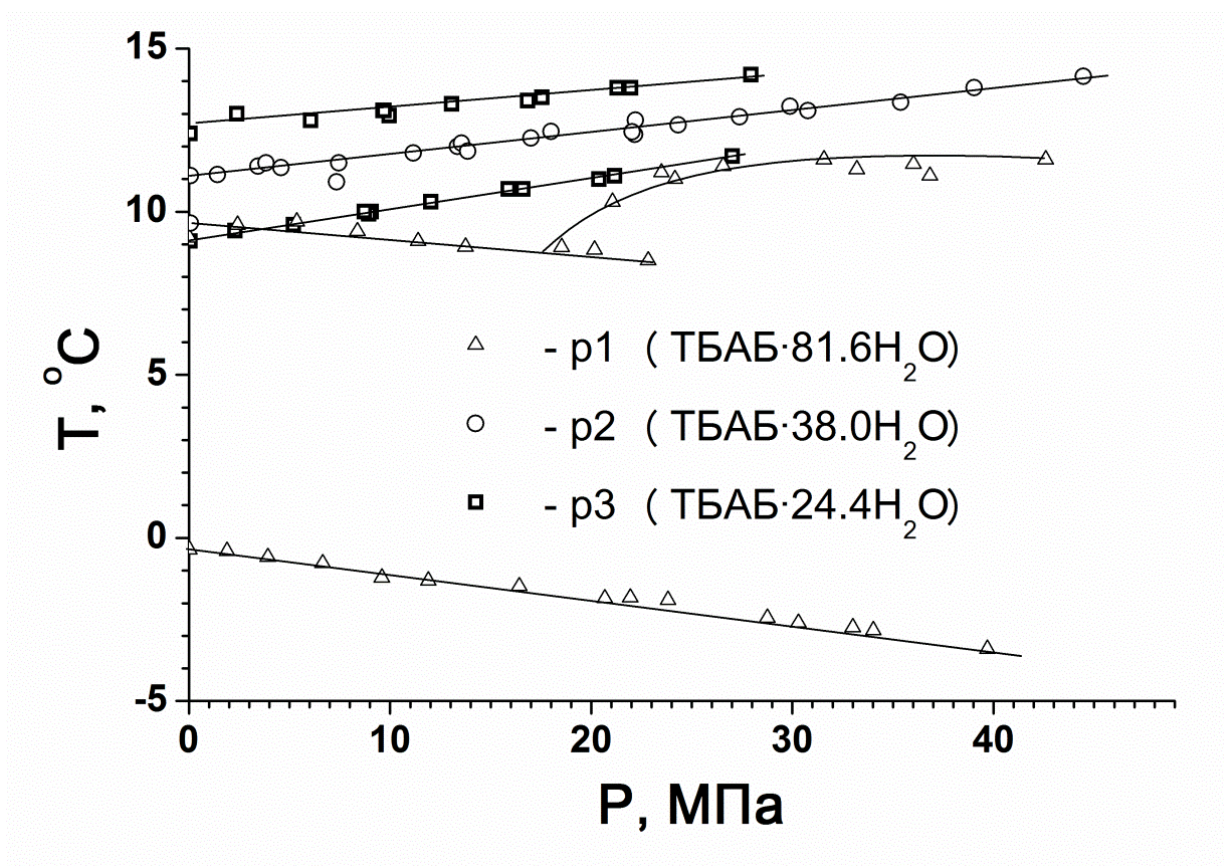


Рис. 12. Температуры разложения гидратов, образующихся из водных растворов ТБАБ под давлением: Δ – раствор (р1) (1.2 мол.% ТБАБ); \circ – раствор (р2) (2.6 мол.% ТБАБ); \square – раствор (р3) (4.1 мол.% ТБАБ)

Под давлением метана картина гидратообразования в системе значительно изменяется.

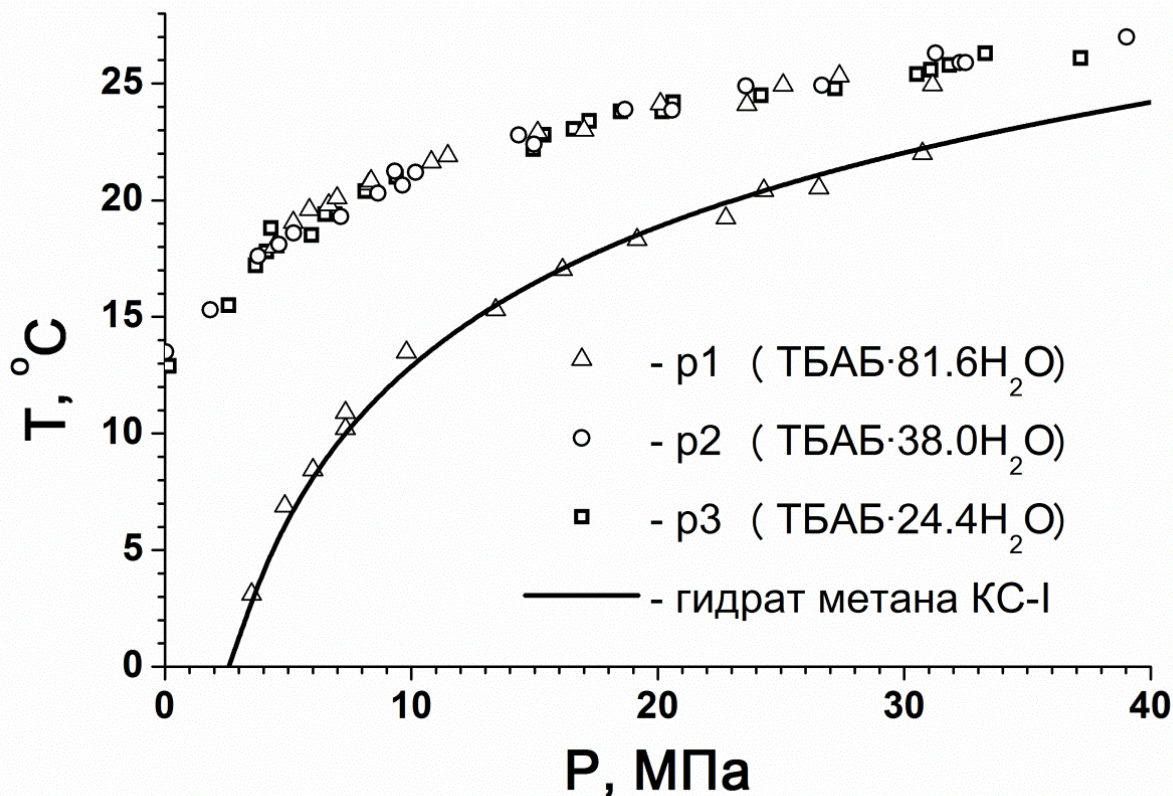


Рис. 13. Температуры разложения гидратов, образующихся из водных растворов ТБАБ под давлением метана. Верхняя группа точек соответствует разложению двойного гидрата ТБАБ и метана, синтезированного из этих растворов. Нижняя группа точек соответствует разложению гидрата метана: \triangle – раствор (p1) (1.2 мол.% ТБАБ); \circ – раствор (p2) (2.6 мол.% ТБАБ); \square – раствор (p3) (4.1 мол.% ТБАБ)

Все термические эффекты в этом случае можно разделить на две группы (рис. 13). Верхняя по температуре группа термических эффектов практически совпадает для всех трех растворов и удовлетворительно совпадает с литературными данными для системы метан – ТБАБ – вода при близких концентрациях растворов ТБАБ [109, 208, 209] (рис. 14), что уверенно позволяет считать ее кривой плавления двойного гидрата ТБАБ с метаном. Вторая группа термических эффектов была получена только для раствора (p1) и хорошо соответствует кривой плавления чистого гидрата метана [10]. Таким образом, данные по фазовой диаграмме показывают, что избыточная по отношению к составу двойного гидрата вода связывается в гидрат метана КС-I. Забегая вперед, можно констатировать, что это наблюдение уже свидетельствует об ограниченных возможностях замещения катиона ТБА на метан в больших полостях гидратного каркаса. В случае, когда эксперимент проводился с участием метана в качестве дополнительного гидратообразователя, мы работали в условиях значительного избытка метана. Этому соответствует образование гидрата метана в первой серии экспериментов; по всей вероятности, весь ТБАБ из имеющегося разбавленного

раствора перешел в двойной гидрат, а оставшаяся вода – в гидрат метана. В остальных случаях, когда раствор был более концентрированным, у нас просто не оставалось воды на образование гидрата метана.

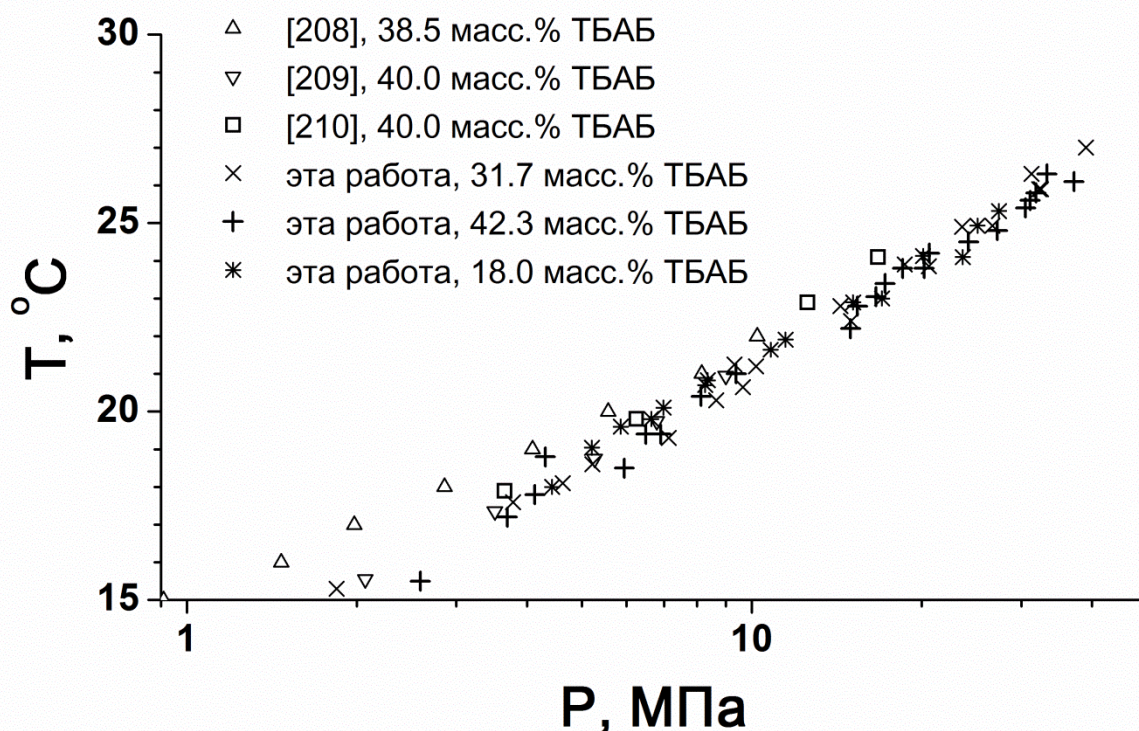


Рис. 14. Сравнение равновесных условий разложения двойного гидрата ТБАБ и метана с литературными данными: Δ – 38.5 масс.% ТБАБ [208], ∇ – 40.0 масс.% ТБАБ [209], \square – 40.0 масс.% ТБАБ [210]. Двойные гидраты в этой работе получены из стартовых растворов со схожими составами

3.1.2. Исследование образцов закаленных гидратов

После синтеза гидратов, полученных при взаимодействии растворов с разным содержанием ТБАБ и метана, их закаленные образцы исследовались методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и методом термоволюмометрии. Под термином «закаленные образцы» мы подразумеваем, что составы полученных при определенных условиях образцов соответствуют p - T условиям синтеза, хотя дальнейшие работы и проводятся при других условиях (атмосферное давление). Закаливание образцов осуществляется путем их погружения и выдерживания при температуре кипения азота (-195.8°C). Здесь можно выделить несколько групп результатов, которые будут рассмотрены ниже.

Отметим особенности, характерные для всех изученных образцов. В температурной области, соответствующей разложению двойного гидрата,

порошковые дифрактограммы образцов во всех случаях соответствовали дифрактограммам, характерным для гидрата ТБАБ·36.0H₂O ГС-I. Разложение двойного гидрата происходило в интервале температур от -10°C до ~10°C, т.е. до температуры, близкой к температуре плавления чистого гидрата ГС-I. Исходя из объемов выделившегося газа, рассчитан состав полученного из разных растворов ТБАБ двойного гидрата (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

Двойные гидраты ТБАБ и метана. Составы исходных растворов ТБАБ, условия синтеза образцов гидратов, объемы газа, выделившегося на различных этапах разложения образцов гидратов, и данные о составах полученных образцов

Раствор	С _{ТБАБ} , мол.%, (мас.%)	Условия синтеза	V ₁ ; V ₂ ¹⁾	n ²⁾	Масса гидрата метана КС-I, г на г образца ³⁾	Масса ТБАБ·3Н ₂ O, г на г образца ⁴⁾
(р1) ТБАБ·81.6H ₂ O	1.2 (18.0)	6.5 МПа, 6°C	88.2; 18.4 83.3; 18.1	1.7 1.8	0.494 0.498	
(р2) ТБАБ·38.0H ₂ O	2.6 (31.7)	6.5 МПа, 6°C	8.2; 26.6 6.4; 26.4	1.3 1.3	0.043 0.034	
(р3) ТБАБ·24.4H ₂ O	4.1 (42.3)	6.5 МПа, 6°C	0; 24.3	1.4	-	0.192
(р4) ТБАБ·67.8H ₂ O	1.5 (20.9)	5.0 МПа, 13°C	0; 21.4 0; 22.2	1.5 1.5	- -	
(р5) ТБАБ·161.2H ₂ O	0.6 (10.0)	5.0 МПа, 13°C	0; 15.5 0; 13.7 0; 13.5	2.2 2.0 1.9	- - -	

Примечание.

1) V₁, V₂ – объемы метана, полученные на первом и втором этапах процесса газовыделения (разложение гидрата метана и двойного гидрата ТБАБ и метана, соответственно) Результаты независимых экспериментов представлены на разных строках.

2) n – содержание метана в двойном гидрате ТБАБ·nCH₄·38H₂O. Величина n рассчитана из предположения, что двойной гидрат – единственная фаза, содержащая ТБАБ.

3) Состав гидрата метана принят равным CH₄·6H₂O.

4) Масса гидрата рассчитана из предположения, что весь избыточный по отношению к стехиометрии двойного гидрата ТБАБ находится в форме ТБАБ·3H₂O

Методами термоволюмометрии исследовано 10 образцов твердых фаз, полученных при взаимодействии метана с растворами ТБАБ различной концентрации (табл. 5). При обсуждении полученных результатов для простоты восприятия разделим их на три группы:

(1) Образцы со значительно большим содержанием воды, чем в гидрате ТБАБ·38H₂O (растворы (р1), (р4) и (р5), исходные концентрации растворов ТБАБ равны 18.0, 20.9 и 10.0 мас.% (табл. 5). Если синтез образца проводился при *p*, *T* условиях стабильности гидрата метана КС-I (раствор (р1)), то кривая газовыделения содержала две основных ступени в температурных диапазонах -60 – -45°C и -10 – 10°C (рис. 15). Первую мы относим к разложению гидрата метана КС-I, вторая – разложению двойного гидрата (см. ниже). Отметим, что вторая ступень газовыделения в ряде

случаев имеет сложную структуру. Мы связываем такое поведение с тем, что на данной стадии в системе одновременно протекает как минимум три процесса. Это сброс из закаленного образца двойного гидрата избыточного (по сравнению с двойным гидратом, существующим при атмосферном давлении) метана, плавление самого двойного гидрата и самоконсервация образца двойного гидрата [1Ошибка! Закладка не определена.].

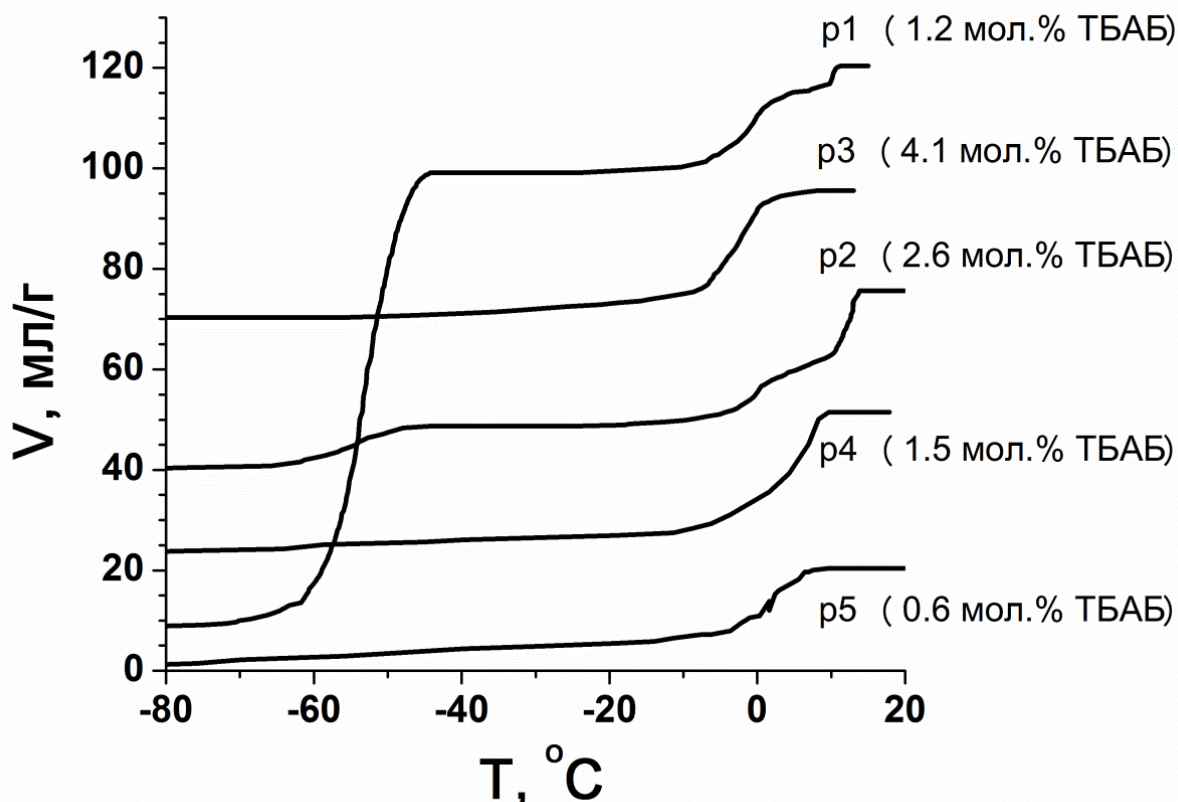


Рис. 15. Зависимость объема выделившегося метана от температуры закаленного образца. Условия синтеза и численные данные по объемам выделившегося метана приведены в табл. 5

Изучены порошковые рентгенограммы образцов этой группы при различных температурах, типичная картина представлена на рис. 16 на примере образца, полученного из раствора с содержанием ТБАБ равным 18.0 мас.%. Показано, что первая ступень газовыделения действительно соответствует разложению гидрата метана КС-I (проявляется в этой группе только в случае (р1), см. условия синтеза в табл. 5), вторая – разложению двойного гидрата ГС-I. Гидрат метана начинает разлагаться при -75°C , о чем свидетельствует снижение интенсивности рефлексов гидрата КС-I (заметно при -60°C), и полностью исчезает на порошкограммах при температуре выше -40°C . Двойной гидрат метана и ТБАБ разлагается при положительных температурах.

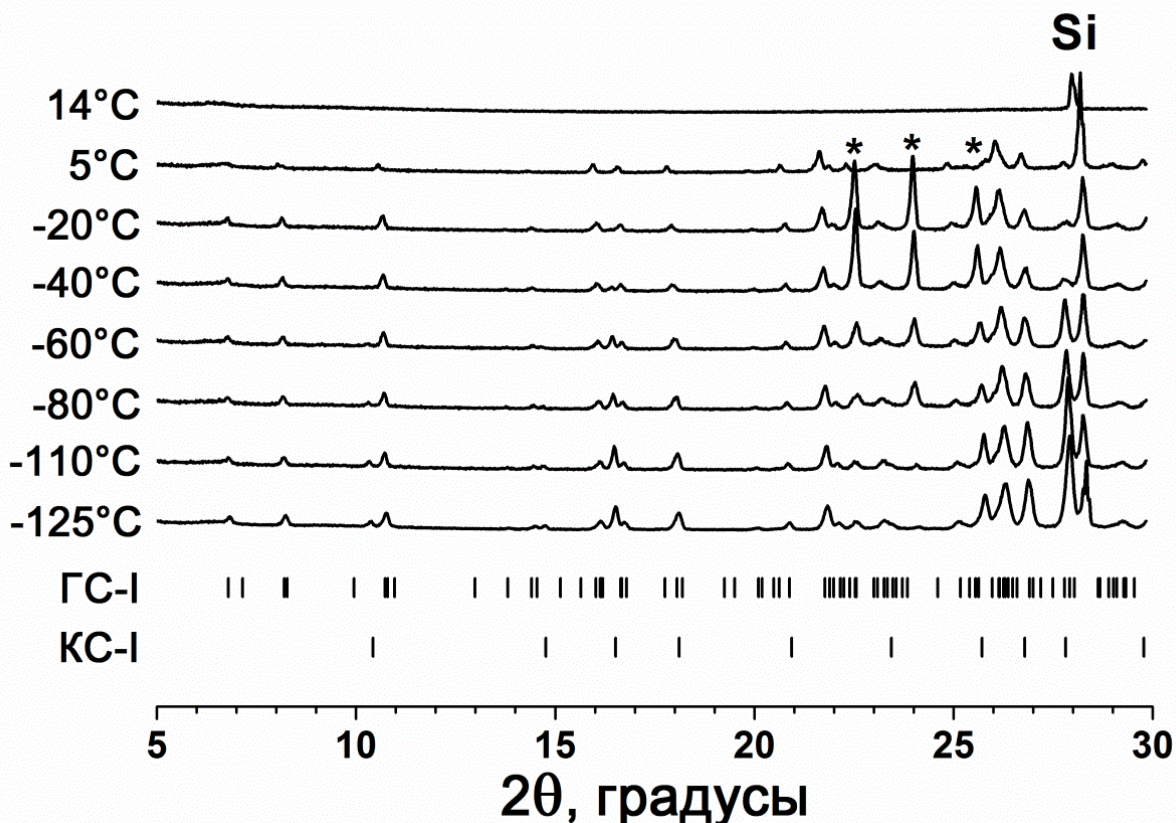


Рис. 16. Порошковые дифрактограммы системы ТБАБ (18 мас.%) – метан – вода при различных температурах и атмосферном давлении. На рисунке отмечены положения рефлексов соответствующих фаз, рефлексы, характерные для льда Ih, отмечены звездочками, в качестве внутреннего стандарта использовали кристаллический кремний (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $a = 5,4307 \text{ \AA}$)

В случае, когда синтез образца проводился при температуре и давлении вне зоны стабильности гидрата метана КС-I (эксперимент с растворами (р4) и (р5), табл. 5), то кривая газовыделения содержала одну ступень (рис. 15). Дифрактограммы этих образцов соответствовали ожидаемым для гидрата ГС-I, т.е. кривая газовыделения соответствует разложению двойного гидрата ГС-I.

(2) Образцы с составом ТБАБ·38Н₂О (раствор (р2), табл. 5), синтезированные при p - T условиях стабильности гидрата метана КС-I, имеют две ступени на кривых газовыделения (рис. 15). Судя по температурам, их можно было бы отнести к разложению гидрата метана КС-I и двойного гидрата ГС-I, однако рентгенограммы всех образцов соответствуют ожидаемой для гидрата ГС-I. Рефлексы, которые можно было бы отнести к гидрату метана КС-I отсутствуют. В интервале температур -15 – 0°C на порошковых дифрактограммах появляются слабые рефлексы, которые не удалось однозначно интерпретировать. По всей вероятности, они соответствуют какому-то маловодному гидрату ТБАБ – промежуточному продукту разложения двойного гидрата ТБАБ и метана. Типичная рентгенограмма представлена на рис. 17. Рассчитанное

из данных по газовыделению содержание гидрата метана КС-I в образце составляло всего 3-4 мас.% (табл. 5). По всей вероятности, интенсивность рефлексов такого малого количества этой фазы крайне низка и ее недостаточно для регистрации фазы на порошкограммах. Поскольку соотношение мольных количеств ТБАБ и H_2O в этом образце соответствует ожидаемому для двойного гидрата ГС-I, в данном эксперименте мы рассчитывали получить чистый двойной гидрат ГС-I ТБАБ· nCH_4 · $38H_2O$. Наличие в образце небольшой примеси гидрата метана КС-I свидетельствует, что реальная картина гидратообразования более сложна. Во-первых, ряд данных (см. раздел 3.1.1.) свидетельствует, что состав гидрата ГС-I отличается от идеального ТБАБ· $38H_2O$ и соответствует ТБАБ· nCH_4 · $36H_2O$. Обсуждение причин этого отличия выходит за рамки данной работы, однако избыточная вода в этом случае могла бы образовывать гидрат метана. Во-вторых, внезапное появление слабых пиков на дифрактограмме при температуре $-15^\circ C$ свидетельствует о примеси в образце небольшого количества застеклованной фазы, которая превратилась в кристаллическую при отогреве (выкристаллизовалась при разложении гидрата метана и, соответственно, появлении дополнительной воды). Образование гидрата метана в этом случае свидетельствует о более высокой скорости образования этого гидрата по сравнению со скоростью образования двойного гидрата ТБАБ и метана. Следовательно, возникает ситуация, когда двойной гидрат образуется уже из более концентрированного раствора, так как часть воды уже прореагировала с образованием гидрата метана. В этом случае мы попадаем в область на фазовой диаграмме (см. рис. 11), когда возможно образование одного из гидратов тетрагональной структуры или гидратов с еще более низкими гидратными числами. Вся эта ситуация указывает на протекание нескольких параллельных процессов в образце в ходе получения гидрата и замораживания. В целом, этот вопрос требует дополнительного изучения.

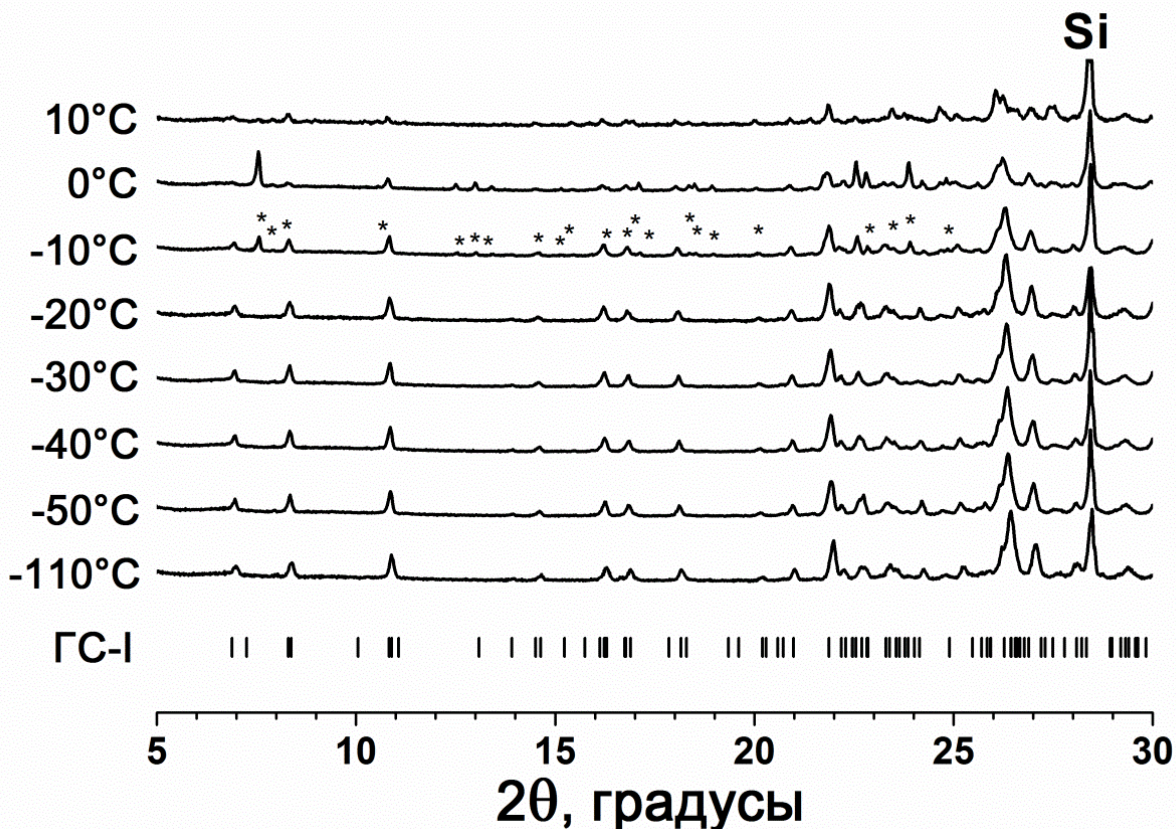


Рис. 17. Порошковые дифрактограммы системы ТБАБ – метан – вода (концентрация исходного раствора ТБАБ 31,7 мас.%) при различных температурах. Рефлексы, характерные ГС-I, отмечены линиями, звездочками отмечены рефлексы неизвестной фазы, проявляющейся при -10 – 0°C, определить эту фазу по имеющимся дифракционным данным не удалось

(3) Для образца состава ТБАБ·24.4Н₂О (раствор (р3)), синтезированного при *p*, *T* условиях стабильности гидрата метана КС-I, на кривых газовой выделения фиксировалась одна ступень, по температуре соответствующая разложению двойного гидрата (рис. 15). Порошковые дифрактограммы образца, полученного из этого раствора под давлением метана, соответствовали смеси как минимум двух фаз – гидрата ГС-I и неизвестной фазы (фаз) (рис. 18). Согласно фазовой диаграмме бинарной системы [205] дополнительной фазой в этом случае должен быть трехводный гидрат ТБАБ, структура которого неизвестна [206]. К сожалению, нам не удалось определить пространственную группу этого гидрата по имеющимся дифракционным пикам. Отметим, что гидрат ТБАБ·24Н₂О относится к ГС-I, в которой часть малых полостей гидратного каркаса заполнена углеводородными остатками катиона ТБА [198], следовательно, содержание малых полостей, доступных для включения молекул метана в этой структуре, ниже, чем в структуре гидрата ГС-I. Именно большее содержание малых полостей в пересчете на одну молекулу ТБАБ, вероятнее всего, и обуславливает образование двойного гидрата ГС-I в рассматриваемом случае.

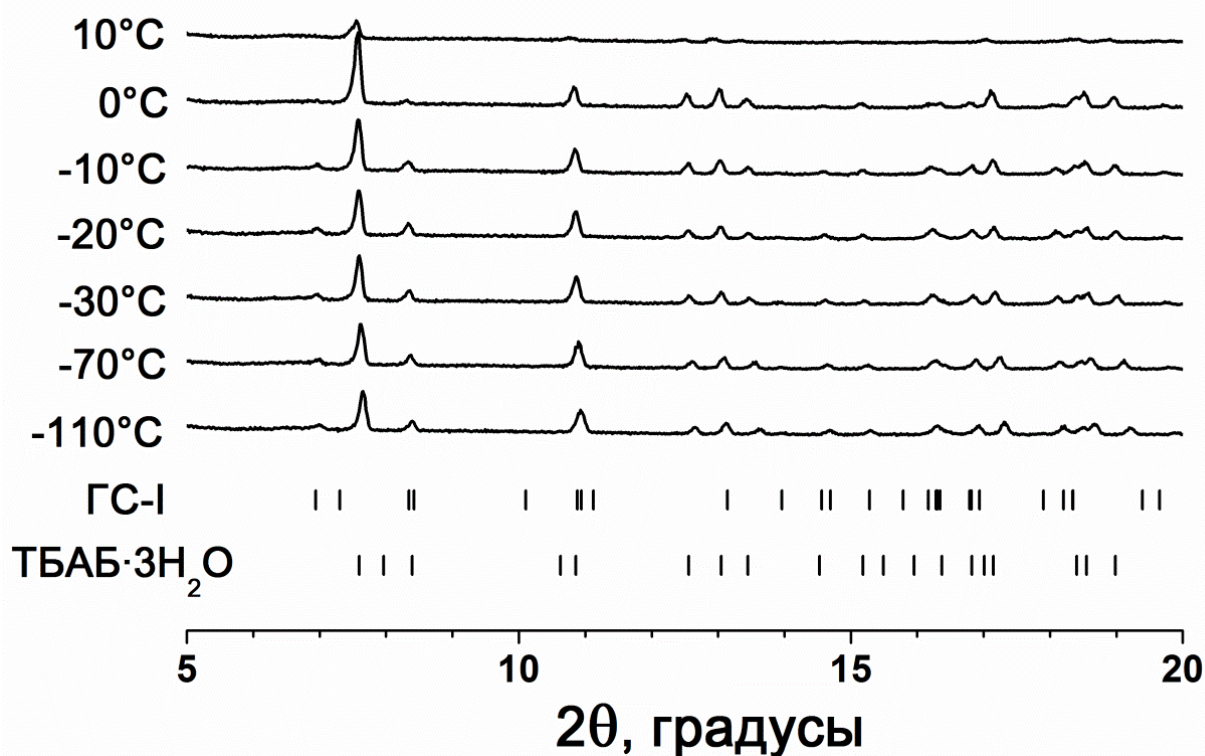


Рис. 18. Порошковые дифрактограммы системы ТБАБ (42,3% масс.) – метан – вода при различных температурах. Положения рефлексов соответствующих фаз отмечены вертикальными линиями. Данные по положениям рефлексов неизвестной фазы трехводного гидрата ТБАБ взяты из работы [207]

Для проверки предположения об образовании маловодного гидрата ТБАБ·3Н₂О проведен специальный опыт, в котором замороженный раствор состава ТБАБ·30Н₂О выдерживался в рентгеновском дифрактометре в условиях, позволяющих испарение из него воды (рис. 19). Предполагалось, что постепенное испарение воды и, таким образом, увеличение концентрации замороженного раствора позволит получить данные о фазовых переходах в системе ТБАБ – вода при изменении концентрации исходного раствора. Как выяснилось, дифракционная картина для этого образца соответствовала полученной ранее рентгенограмме для трехводного гидрата ТБАБ [206] (рис. 19). К сожалению, нам не удалось определить пространственную группу этого гидрата по имеющимся дифракционным пикам.

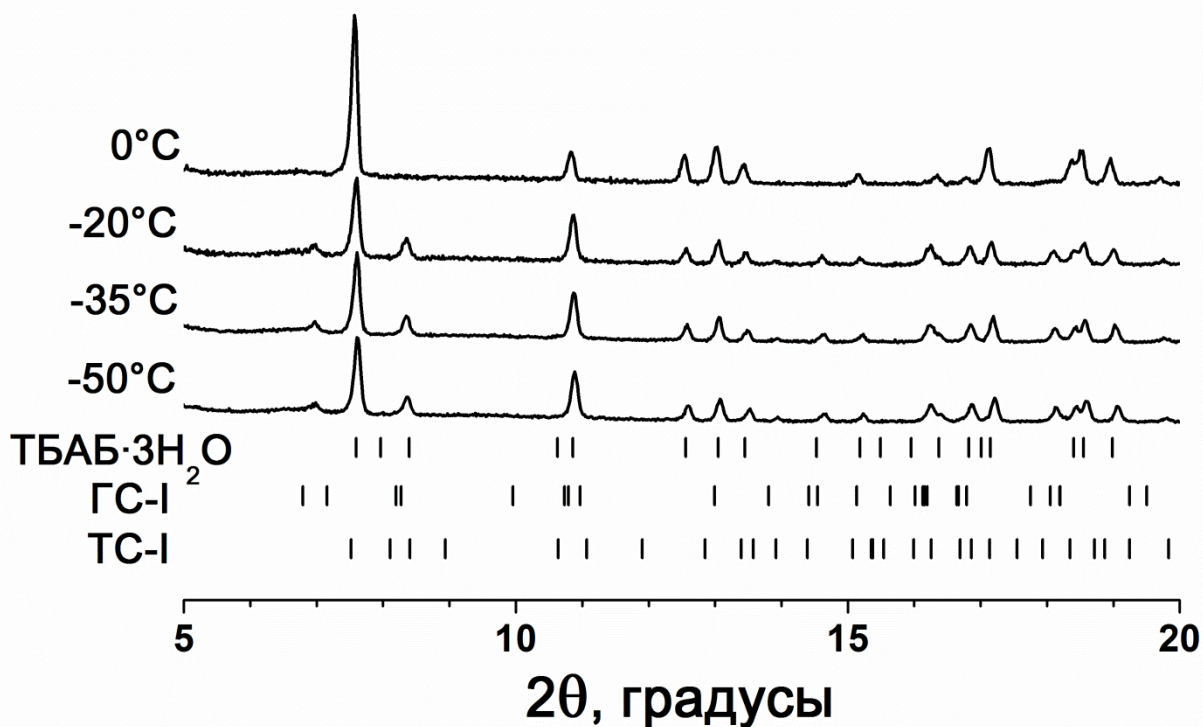


Рис. 19. Порошковые дифрактограммы замороженного раствора ТБАБ (37.4 мас.%) – вода при различных температурах. Положения рефлексов соответствующих фаз отмечены вертикальными линиями. Данные по положениям рефлексов неизвестной фазы трехводного гидрата ТБАБ взяты из работы [207]

Результаты всех экспериментов собраны в табл. 5. Во всех случаях содержание метана в двойном гидрате менее трех молекул на одну молекулу ТБАБ, т.е. в двойном гидрате не достигается содержание газа, соответствующее 100 % заполнению всех малых полостей молекулами метана. Интересно, что по мере уменьшения концентрации ТБАБ в растворе, из которого получен двойной гидрат, содержание метана в двойном гидрате систематически растет (табл. 5). На данный момент мы не можем дать однозначную интерпретацию данного наблюдения. Одно из возможных объяснений такого поведения – возможность многократной перекристаллизации двойного гидрата из содержащего ТБАБ и метан раствора для образцов, содержащих избыток воды. Такая возможность облегчает получение двойного гидрата с максимальным содержанием метана. Для образцов, состав которых близок к составу гидрата, кинетическую заторможенность процесса не удастся преодолеть даже при использованных нами длительных выдержках и периодическом перемалывании образцов.

Таким образом, показано, что при взаимодействии метана с растворами ТБАБ с концентрациями 0.6-4.1 мол.% образуется двойной гидрат GS-I. При уменьшении концентрации исходного раствора ТБАБ содержание метана в получаемом двойном

гидрате несколько возрастает. Максимальное содержание метана в гидрате соответствует формуле $\text{ТБАБ} \cdot 2\text{СН}_4 \cdot 38\text{Н}_2\text{О}$, этот гидрат был получен из раствора с исходной концентрацией ТБАБ 0.6 мол.%. Мы предполагаем, что данный состав близок к предельно возможному для двойного гидрата при условиях синтеза. Совокупность полученных нами данных позволяет сделать вывод, что в изученных диапазонах температур, давлений и концентраций ТБАБ образование двойного гидрата ТБАБ и метана происходит за счет включения молекул метана в вакантные малые полости гидрата ТБАБ ГС-I. Сколько-нибудь заметного замещения располагающихся в больших полостях каркаса катионов ТБА на метан не происходит.

Заключение по разделу 3.1

Показано, что при взаимодействии метана с растворами ТБАБ с концентрациями 0.6, 1.2, 1.5, 2.6, 4.1 мол.% образуется двойной гидрат ГС-I. Отметим, что исходя из фазовой диаграммы системы ТБАБ – вода (рис. 11) из двух последних растворов должен был образовываться гидрат ГС-I. При уменьшении концентрации исходного раствора ТБАБ содержание метана в получаемом двойном гидрате несколько возрастает. Предельный состав гидрата $\text{ТБАБ} \cdot 2\text{СН}_4 \cdot 38\text{Н}_2\text{О}$ был получен из раствора с исходной концентрацией ТБАБ 0.6 мол.%. Формула соответствует 66 % заполнению малых полостей молекулами метана. Мы предполагаем, что данный состав близок к предельно возможному для двойного гидрата при условиях синтеза. Совокупность полученных нами данных позволяет сделать вывод, что в изученных диапазонах температур, давлений и концентраций бромид тетрабутиламмония образование двойного гидрата ТБАБ и метана происходит за счет включения молекул метана в вакантные малые полости гидрата ТБАБ ГС-I. Сколько-нибудь заметного замещения располагающихся в больших полостях каркаса катионов ТБА на метан не происходит.

3.2. Система ТБФО – метан – вода

3.2.1. Литературные данные по фазовой диаграмме ТБФО – вода в области гидратообразования

Более подробно рассмотрим имеющиеся данные по гидрату ТБФО. Фазовая диаграмма системы ТБФО – вода исследована в работах [211,212]. Сообщалось об образовании в системе гидрата ТБФО $28.0\text{H}_2\text{O}$ с температурой плавления $6,5^\circ\text{C}$ и наличии в системе замкнутой области расслаивания с нижней критической температурой растворения при $11,7^\circ\text{C}$. В работе [52] была исследована кристаллическая структура водного каркаса этого гидрата. Как оказалось, он относится к неизвестному ранее структурному типу гидратов с идеализированным водным каркасом PC-I, со структурной стехиометрией $\text{ТБФО}\cdot 34.5\text{H}_2\text{O}$ (по аналитическим определениям $\text{ТБФО}\cdot 32.3\text{H}_2\text{O}$ – отметим, что, как и в случае с гидратом $\text{ТБАБ}\cdot 38\text{H}_2\text{O}$, составы, определенные из структуры и по аналитическим определениям, расходятся). Параметры ромбической ячейки составляют $a = 23,48 \text{ \AA}$, $b = 19,95 \text{ \AA}$, $c = 12,14 \text{ \AA}$, число формульных единиц на элементарную ячейку $Z = 4$. Установлен новый тип клатратного каркаса и новая комбинированная полость $\text{T}_2\text{P}_2\text{H}_2$, с шестью отсеками из больших полостей для одновременного включения бутильных радикалов от двух молекул ТБФО. Малые D-полости не заполнены, более того, по данным этой работы в образующемся гидратном каркасе доля вакантных малых полостей является максимальной среди известных каркасов полуклатратных и ионных клатратных гидратов. Наконец, в работе [71] сообщалось о наличии в системе ТБФО – вода восьми гидратов с составами, лежащими в диапазоне $\text{ТБФО}\cdot 42.0\text{H}_2\text{O}$ — $\text{ТБФО}\cdot 18.0\text{H}_2\text{O}$, семь из них плавятся конгруэнтно, один – инконгруэнтно. Предложенный в этой работе вариант фазовой диаграммы представлен на рис. 20. Обнаружено, что в концентрационном интервале с содержанием ТБФО 0 – 32,5 мас.% стабильным является гидрат состава 1:34.5 ($T_{\text{пл.}} = 7,6^\circ\text{C}$), в интервале от 32,5 до 65.0 мас.% ТБФО — гидрат состава 1:18 ($T_{\text{пл.}} = 7,6^\circ\text{C}$) и выше 65.0 мас.% ТБФО — гидрат приблизительно того же состава с $T_{\text{пл.}} = 7,0^\circ\text{C}$. Остальные гидраты являются метастабильными (рис. 20). Интересно особенностью является наличие минимума на кривой расслаивания при $11,7^\circ\text{C}$ на составе 1:34 и перегиб при $13,2^\circ\text{C}$ на составе 1:18. Из фазовой диаграммы бинарной системы видно, что составу 1:34 соответствуют два гидрата с температурами плавления $7,1$ и $7,6^\circ\text{C}$. Определенная в [52] структура относится к кристаллам одного из этих гидратов. Согласно последним

исследованиям, в системе ТБФО – вода стабильным является только гидрат РС-I с составом 1:34.5 [213].

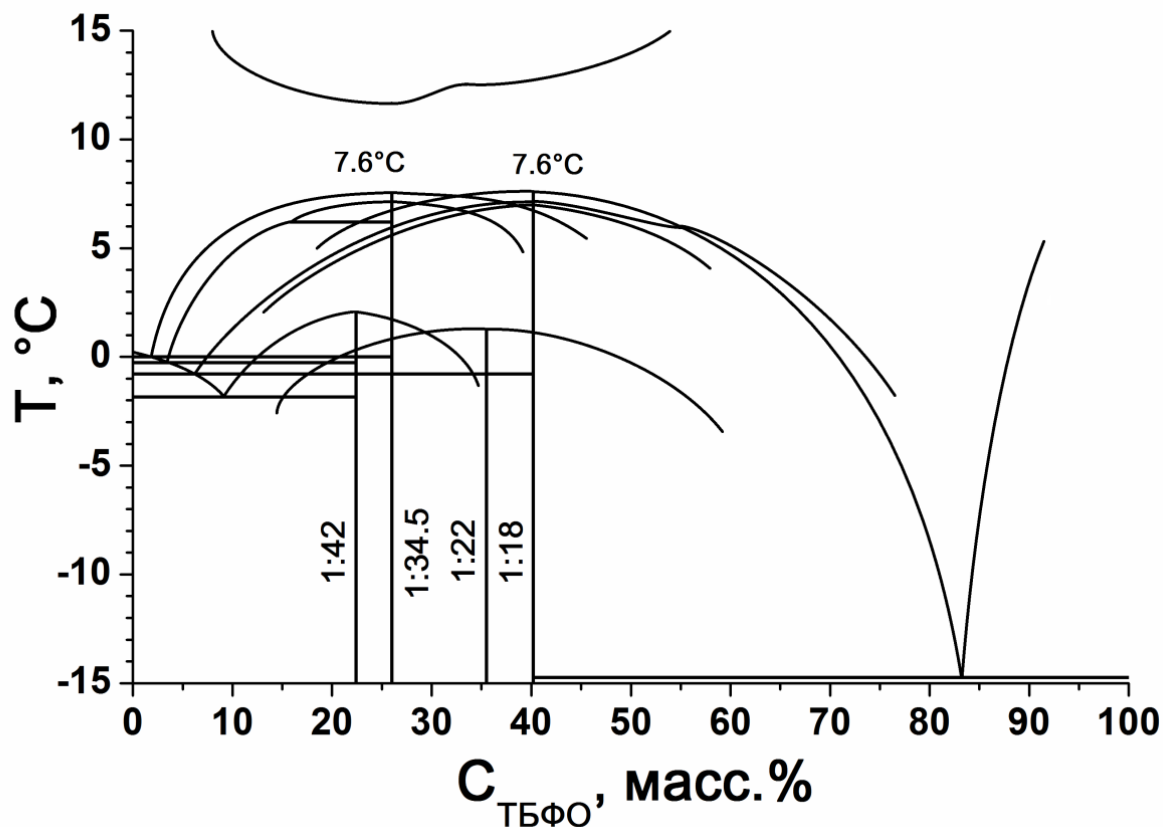


Рис. 20. Фазовая диаграмма системы ТБФО – Н₂О. Построено по данным работы [71]. Числа на линиях состава гидратов соответствуют количествам молекул воды на одну молекулу ТБФО для соответствующих гидратов

3.2.2. Исследование образцов двойных закаленных гидратов, образующихся в системе ТБФО – метан – вода

Для определения состава двойного гидрата ТБФО и метана применялся метод, успешно использовавшийся ранее для определения составов двойных гидратов метана и бромида тетрабутиламмония, а также метана и 2-пропанола (см. далее) [214,215]. Данный метод предусматривает синтез двойного гидрата из серии растворов с разными содержаниями основного компонента (в данном случае ТБФО), при этом использование особой экспериментальной процедуры позволяет достичь насколько возможно полного протекания реакции. Процедура эксперимента подробно описана в ГЛАВЕ 2. «Экспериментальная часть». Для растворов с содержанием основного компонента меньшим, чем в двойном гидрате, вода содержится в избытке. В этом случае, помимо двойного гидрата образуется некоторое количество гидрата метана,

количество которого уменьшается по мере приближения к составу двойного гидрата. Количество двойного гидрата увеличивается по мере увеличения содержания основного компонента в растворе.

В случае если исходный раствор содержит более высокую концентрацию трибутилфосфиноксида, чем в двойном гидрате, количество образовавшегося двойного гидрата падает с увеличением доли основного компонента в растворе. В непрореагировавшем остатке содержится вязкий водный раствор основного компонента. Исходя из фазовой диаграммы бинарной системы ТБФО – вода (рис. 20) можно ожидать, что в случае образования двойного гидрата с соотношением вода: ТБФО равным 1:34.5, этот раствор будет содержать около 75 мас.% ТБФО. Максимум на зависимости объема выделившегося из двойного гидрата газа от состава исходного раствора характеризует соотношение основного компонента и воды в двойном гидрате, максимальный объем выделяющегося газа соответствует его содержанию в двойном гидрате. Также линия зависимости объема выделяющегося из гидрата метана от состава исходного раствора имеет перелом в точке, соответствующей соотношению основного компонента и воды в двойном гидрате.

Составы исходных растворов ТБФО и объемы метана, выделившегося на различных этапах процесса газовыделения из полученных двойных гидратов

Раствор	$C_{\text{ТБФО}}$, мол.%, (масс.%)	Серия, условия синтеза	$V_1; V_2^1$, мл
ТБФО·69.5H ₂ O	2.1 (14.9)	Ш , 8.5±0.5 МПа, 1°С	53.5; 35.5 53.4; 34.5 53.6; 35.5
ТБФО·47.1H ₂ O	2.9 (20.4)	Ш , 8.5±0.5 МПа, 1°С	39.5; 62.1 41.3; 61.6 36.7; 60.0
ТБФО·33.2H ₂ O	3.0 (26.7)	Ш , 8.5±0.5 МПа, 1°С	4.5; 69.7 3.0; 69.0 3.0; 69.3
ТБФО·32.8H ₂ O	3.1 (27.0)	Ш , 8.5±0.5 МПа, 1°С	3.6; 67.2 3.3; 68.0 3.0; 65.0
ТБФО·30.9H ₂ O	3.1 (28.2)	Ш , 8.5±0.5 МПа, 1°С	0; 64.0 0; 64.7 0; 65.6
ТБФО·15.3H ₂ O	6.1 (44.2)	Ш , 8.5±0.5 МПа, 1°С	0; 58.7 0; 58.7 0; 58.6
ТБФО·9.6H ₂ O	9.4 (55.8)	Ш , 8.5±0.5 МПа, 1°С	0; 42.0 0; 42.8 0; 41.5
ТБФО·34.4H ₂ O	2.8 (26.0)	2 , 8.5±0.5 МПа, 1°С	0; 21.9 0; 20.7
ТБФО·28.3H ₂ O	3.4 (30.0)	2 , 8.5±0.5 МПа, 1°С	0; 61.0 0; 62.9 0; 61.0
ТБФО·34.3H ₂ O	2.8 (26.1)	2* , 8.5±0.5 МПа, 1°С	15.4; 28.7 16.0; 31.1 15.9; 30.7
ТБФО·28.3H ₂ O	3.4 (30.0)	2* , 8.5±0.5 МПа, 1°С	0; 70.4 0; 67.3 0; 63.6
ТБФО·43.2H ₂ O	2.3 (21.9)	3 , 8.5±0.5 МПа, 13°С	0; 53.3 0; 43.4 0; 44.9
ТБФО·31.5H ₂ O	3.1 (27.8)	3 , 8.5±0.5 МПа, 13°С	0; 61.3 0; 75.3 0; 64.0
ТБФО·35.6H ₂ O	2.7 (25.4)	3 , 8.5±0.5 МПа, 13°С	0; 41.0 0; 39.9 0; 40.4
ТБФО·28.1H ₂ O	3.4 (30.1)	3 , 8.5±0.5 МПа, 13°С	0; 80.8 0; 66.1 0; 74.5
ТБФО·42.4H ₂ O	2.3 (22.2)	1 , 8.5±0.5 МПа, 1°С	24.6; 18.5 22.9; 18.8 22.9; 18.8
ТБФО·36.3H ₂ O	2.7 (25.0)	1 , 8.5±0.5 МПа, 1°С	8.9; 20.4 9.5; 20.0 9.0; 19.0
ТБФО·32.0H ₂ O	3.0 (27.5)	1 , 8.5±0.5 МПа, 1°С	6.2; 22.2 6.6; 21.9 7.0; 21.4
ТБФО·28.4H ₂ O	3.4 (29.9)	1 , 8.5±0.5 МПа, 1°С	0; 76.6 0; 73.9 0; 73.3

Примечание. 1) V_1, V_2 – объемы метана, полученные на первом и втором этапах процесса газовыделения (разложение гидрата метана и двойного гидрата ТБФО и метана, соответственно) Результаты независимых экспериментов представлены на разных строках. Ш – серия экспериментов, выполненная А. Шубниковым.

Результаты измерения объемов газа, выделившихся на различных этапах процесса газовыделения при разложении из синтезированных образцов, а также условия синтеза и концентрации исходных растворов ТБФО приведены в табл. 6. Типичная кривая газовыделения приведена на рис. 21.

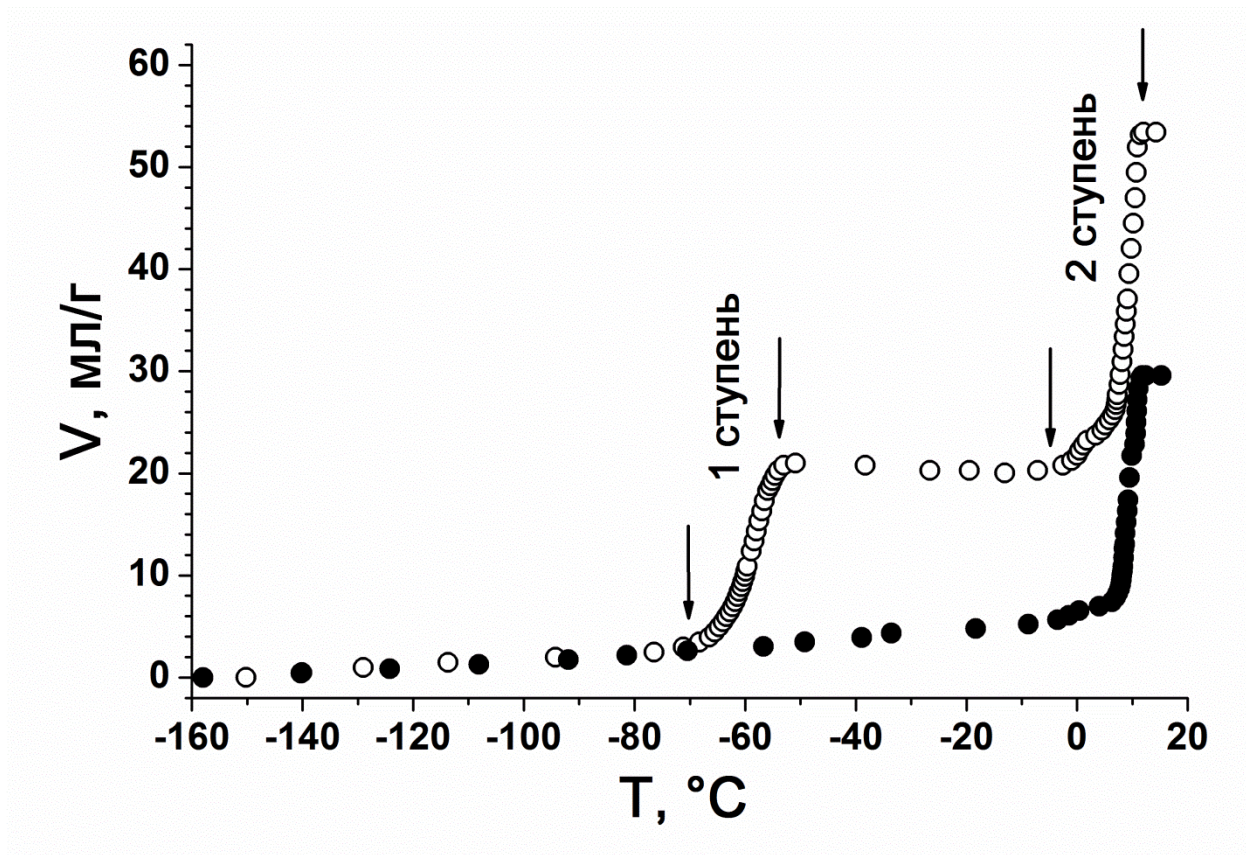


Рис. 21. ○ – кривая газовыделения для двойного гидрата ТБФО и метана, полученного из раствора ТБФО с концентрацией 26.1% (3), ● – кривая газовыделения для двойного гидрата ТБФО и метана, полученного из раствора ТБФО с концентрацией 26.0% (2)

В данном образце (концентрация исходного раствора ТБФО 26.1 мас.%) присутствовал двойной гидрат и гидрат метана. На стадии 1 разлагается гидрат метана, разложение здесь начинается при близкой к равновесной температуре для этого гидрата. На стадии 2 происходит разложение двойного гидрата ТБФО и метана. Зависимости объемов выделившегося на стадиях 1 и 2 газа от состава исходного раствора ТБФО приведены на рис. 22а и 22б, соответственно, все численные значения – в табл. 6.

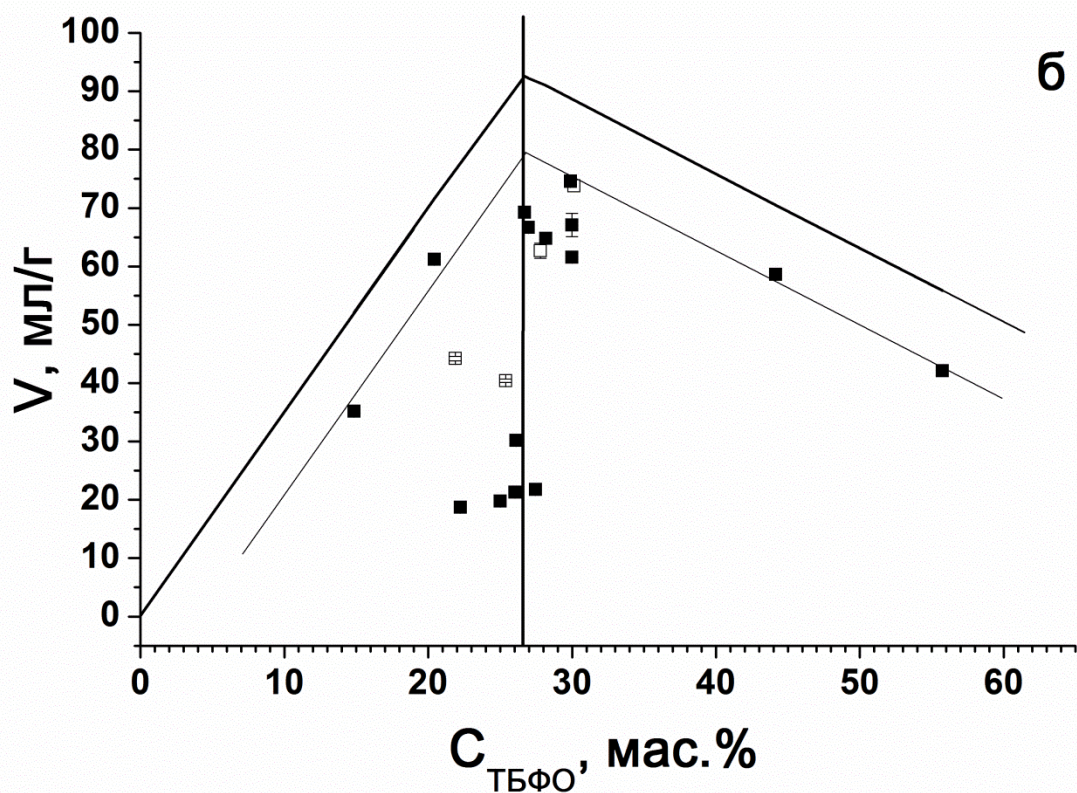
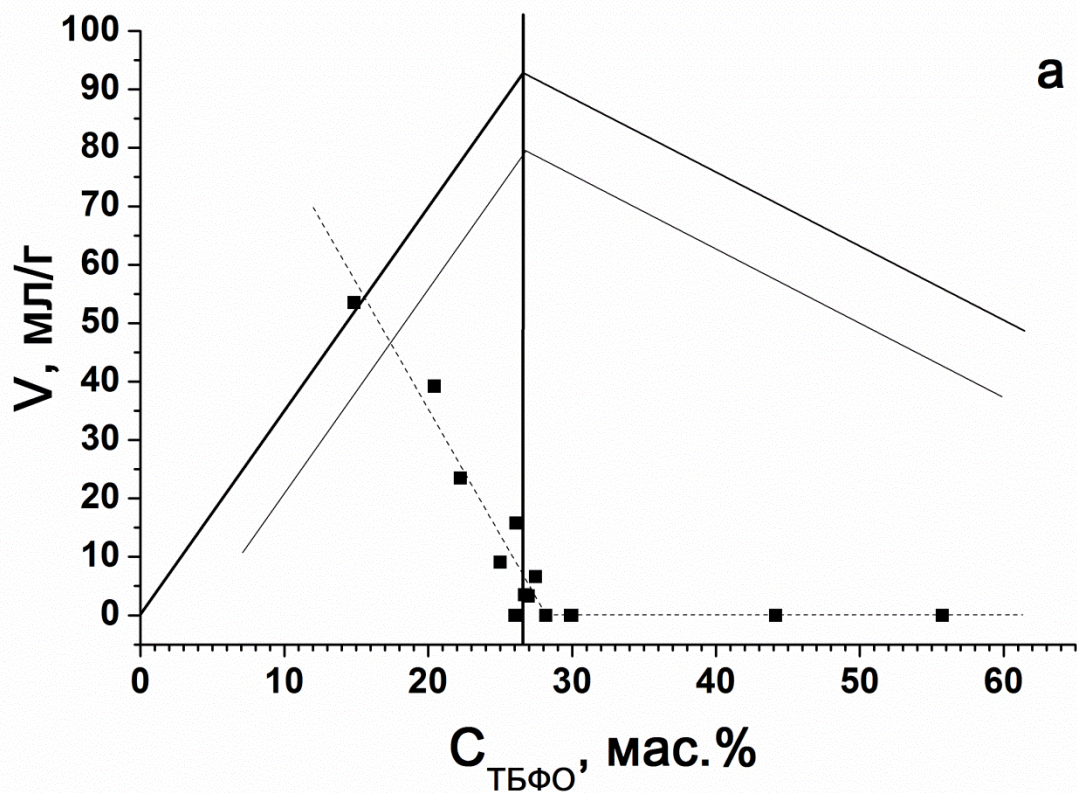


Рис. 22. Объемы метана, выделяющегося на различных этапах процесса газовыделения в зависимости от состава исходного раствора ТБФО (а – гидрат метана, б – двойной гидрат ТБФО и метана). Сплошная жирная линия с изломом на составе 1:34.5 – газосодержание двойного гидрата ТБФО и метана при 100%-ном заполнении всех малых полостей (сплошная тонкая линия – расчетное газосодержание двойного гидрата ТБФО и метана при 85%-ном заполнении малых полостей). Незакрашенные точки – серия - 8.5±0.5 МПа, 13°С (3)

Видно, что линия зависимости объема выделившегося на 1-й стадии газа от состава исходного раствора ТБФО имеет перелом на составе раствора около 28.1 мас.% ТБФО (рис. 22а). Учитывая большой разброс экспериментальных точек, соответствующих нисходящей части этой линии, данный состав удовлетворительно совпадает с ожидаемым составом для гидрата ТБФО. Экспериментальные точки, соответствующие объемам газа, выделившегося при разложении гидрата на стадии 2, можно разбить на 3 группы (рис. 22б):

(1) Концентрации ТБФО в исходном растворе ≤ 20 мас.% или ≥ 35 мас.%. Для образцов с такими исходными составами зависимость объема выделившегося газа от концентрации раствора соответствует рассмотренной в предыдущем абзаце.

(2) 20 – 28 мас.% ТБФО. Образцы, синтезированные из растворов из такого концентрационного отрезка, демонстрируют аномально низкое содержание газа – 20-30 мл/г и значительный разброс.

(3) 26 – 35 мас.% ТБФО. Здесь синтезированные образцы демонстрируют высокое содержание газа – 61-74 мл/г, точки в этой области имеют значительный разброс.

Таким образом, зависимость объема газа, содержащегося в двойном гидрате ТБФО и метана от состава исходного водного раствора ТБФО, имеет существенные отличия от рассмотренной выше общей зависимости газосодержания двойных гидратов от состава исходного раствора. В области концентраций, близких к ожидаемому составу гидрата ТБФО, определенные нами количества газа в гидрате имеют большой разброс, а в диапазоне 20 – 28 мас.% ТБФО еще и значительно ниже ожидаемых. Наиболее вероятным объяснением полученных результатов является заторможенность реакции между твердым гидратом ТБФО и метаном в диапазоне концентраций ТБФО, прилегающем к составу гидрата, ввиду возможного образования большого количества метастабильных фаз. При недостатке богатой водой жидкой фазы процесс образования двойного гидрата протекает медленно и практически останавливается задолго до достижения равновесного состояния. В пользу такого предположения выступают результаты по определению газосодержания образцов 2 серии. Было приготовлено по два близких состава исходных растворов (26.0 и 30.0 мас.%), однако образцы со знаком «*» получены с отступлением от технологии, описанной в ГЛАВЕ 2. «Экспериментальная часть». Отличие от применяемой методики заключалось в том, что приготовленные растворы не выдерживались до кристаллизации основной массы образца и сразу заряжались в автоклав. В результате газосодержание образцов,

полученных таким способом, оказалось несколько выше газосодержания образцов аналогичного состава, но приготовленных по традиционной технологии, что подтверждает наше предположение о влиянии наличия богатой водой жидкой фазы в условиях синтеза гидратов на глубину протекания (кинетику?) реакции гидратообразования. Согласно данным дифракционных исследований, проведенных для этой серии образцов (рис. 23), двойной гидрат ТБФО и метана также относится к РС-I с параметрами элементарной ячейки $a = 23.47 - 23.52 \text{ \AA}$, $b = 19.94 - 19.99 \text{ \AA}$, $c = 12.11 - 12.14 \text{ \AA}$.

Длительное выдерживание богатой водой жидкой фазы под давлением метана приводит к образованию некоторых количеств гидрата метана даже в тех случаях, когда в равновесной ситуации его быть не должно (рис. 22а). Результаты наших экспериментов показывают, что в образцах, в которых присутствует небольшое количество богатой ТБФО жидкой фазы (составы исходных растворов правее состава стехиометрического раствора для двойного гидрата $\text{ТБФО} \cdot 34.5\text{H}_2\text{O}$), условия для образования двойного гидрата более благоприятны, хотя разброс результатов велик и в этом случае. Следует отметить, что граничный диапазон концентраций ТБФО в растворах, демонстрирующих качественно разное поведение в отношении гидратообразования, точно соответствует диапазону концентраций, отвечающих определяемым составом гидрата ТБФО (см. рис. 20). Чтобы проверить это предположение, мы провели дополнительный эксперимент, в котором время синтеза образцов составило 2 месяца, а температура $+13^\circ\text{C}$. В этом случае образование в системе гидрата метана исключалось полностью, а условия для образования двойного гидрата были более благоприятными, нежели при обычных условиях синтеза. Как видно из рис. 22б (незакрашенные точки), содержание газа в образцах, синтезированных из растворов с содержанием ТБФО менее 26 мас.%, было вдвое выше, чем при обычных условиях синтеза, однако все равно не достигло ожидаемого. Содержание газа в образцах, синтезированных из растворов с содержанием ТБФО более 26 мас.%, было таким же, как и в ранее синтезированных образцах. Учитывая сказанное выше, представляется разумным предположить, что соотношение мольных количеств ТБФО и воды в двойном гидрате такое же, как и в самом гидрате ТБФО. Таким образом, при образовании двойного гидрата не происходит замещения ТБФО в больших полостях на молекулы метана. Учитывая особенности исследуемой системы, максимальное из полученных значений газосодержания образцов следует считать наиболее близким к равновесному

газосодержанию. Это позволяет провести экстраполяцию объема выделяющегося из двойного гидрата метана в область концентраций ТБФО, соответствующих составу двойного гидрата. Полученное значение составляет 79.7 мл/г (рис. 22б). Таким образом, мы получаем состав двойного гидрата ТБФО·2.8СН₄·34.5Н₂О, то есть степень заполнения малых полостей составляет 80%.

С помощью метода КР-спектроскопии мы попытались определить заселенность молекулами метана различных типов гидратных полостей. Известно, что валентные С – Н колебания молекулы метана в больших и малых полостях проявляются на КР-спектрах в виде двух полос на 2900 и 2910 см⁻¹, соответственно. На рис. 24 представлены полученные результаты для образца с составом исходного раствора 27.8 мас.% ТБФО. Плечо на 2900 см⁻¹ можно отнести к спектру молекулы ТБФО.

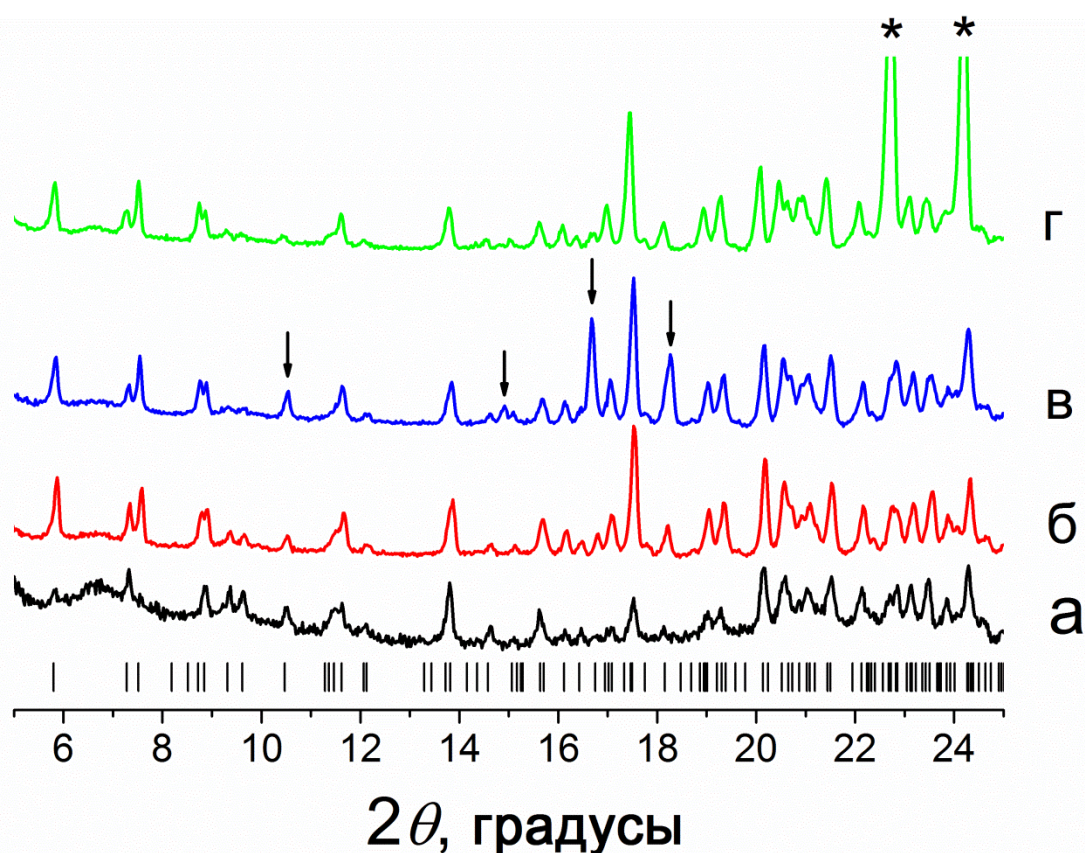


Рис. 23. Порошковые дифрактограммы образцов гидратов, синтезированных при 8.5 ± 0.5 МПа, 1°C из растворов ТБФО с концентрациями 44.2 (а), 28.2 (б), and 20.4 (в, г) мас.%. Дифрактограммы получены при -100°C (а,б,в) и -20°C (г). Положения рефлексов гидрата РС-I отмечено вертикальными линиями, положения рефлексов фаз гидрата метана КС-I и льда Ih отмечены стрелками и звездочками, соответственно

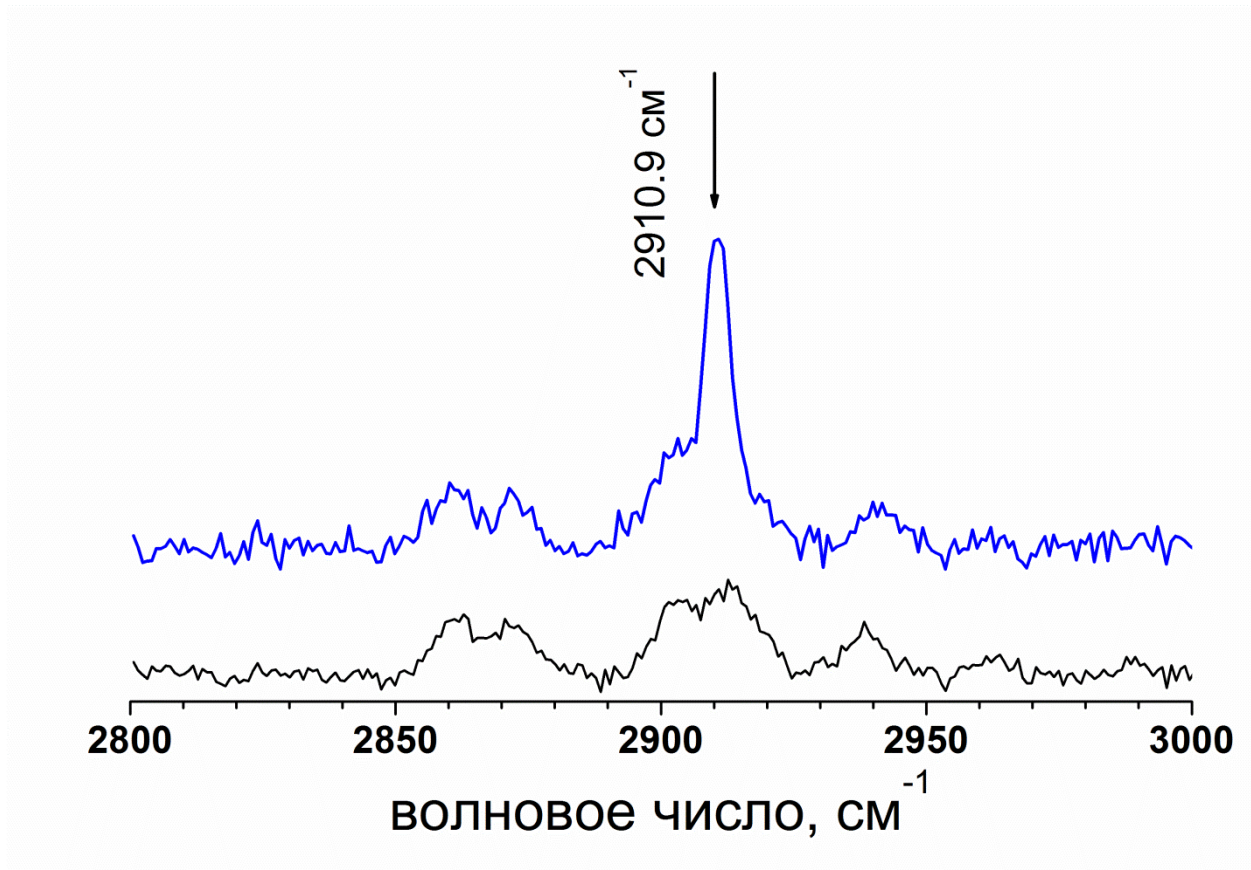


Рис. 24. Цветом отмечен КР-спектр (записанный при -188°C) образца двойного гидрата ТБФО и метана, полученного из раствора ТБФО с концентрацией 27.8 мас.% при 8.5 МПа и 13°C . Ниже приведен КР-спектр замороженного раствора ТБФО того же состава

Заключение по разделу 3.2

Двойной гидрат ТБФО и метана был синтезирован из водных растворов ТБФО с концентрациями от 14.9 до 55.8 мас.% при давлении метана 8.5 ± 0.5 МПа и температурах 1°C и 13°C . Максимальным газосодержанием обладают образцы двойных гидратов, синтезированных из растворов ТБФО с концентрациями 26.0 – 30.0 мас.% (61.6 – 74.6 мл/г). С помощью метода рентгеновской порошковой дифрактометрии показано, что структура двойного гидрата такая же, как у гидрата ТБФО (РС-I), установлены параметры элементарной ячейки двойного гидрата. Исследование образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния показало, что молекулы метана заполняют частично только малые полости гидратного каркаса образующейся гидратной структуры, степень заполнения малых полостей молекулами газа максимально достигает 80%, что характерно для гидратов при указанных рабочих давлениях.

3.3. Система изопропанол – метан – вода

3.3.1. Литературные данные по фазовой диаграмме бинарной системы изопропанол – вода

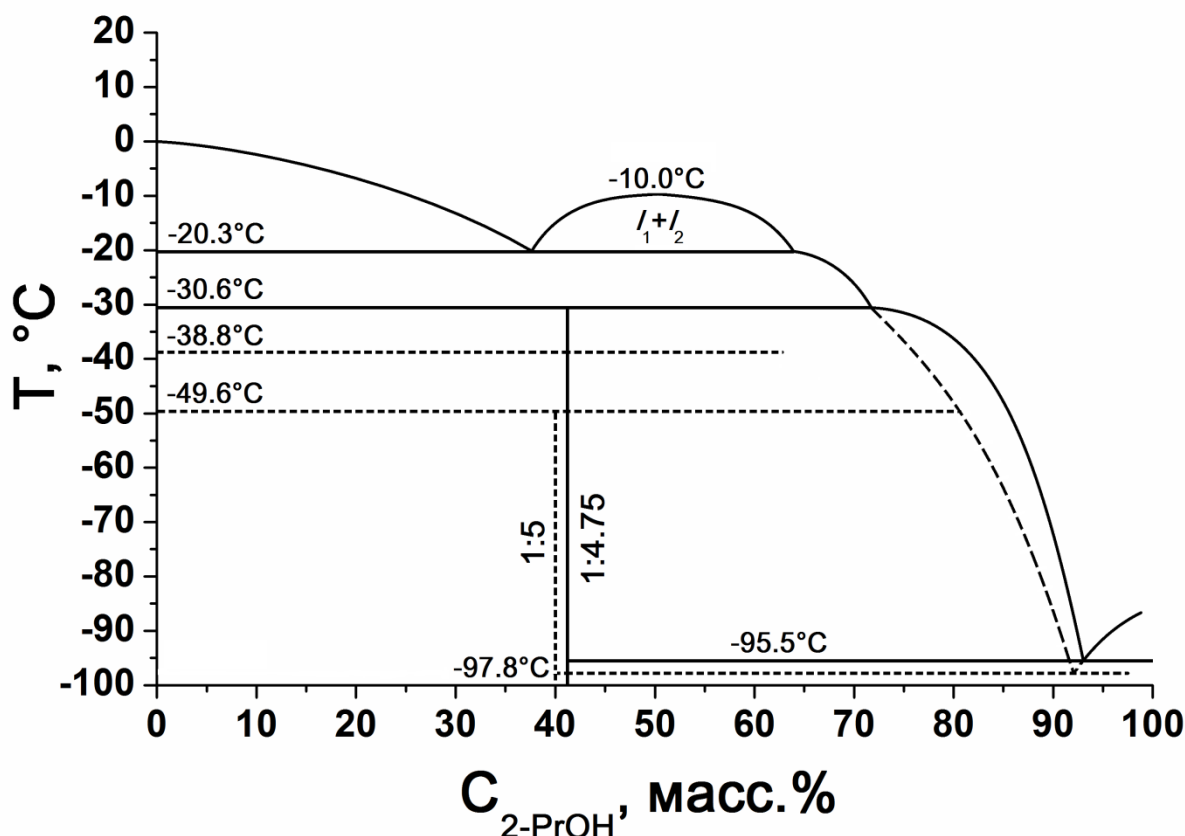


Рис. 25. Фазовая диаграмма системы вода – изопропанол (2-PrOH) (построена на основе [218]). Подписи возле вертикальных линий отвечают молярному соотношению изопропанол: вода в соответствующем гидрате

Фазовая диаграмма бинарной системы изопропанол (2-PrOH) – вода исследована в [216-218]. Согласно данным [218] (рис. 25) в системе существуют два гидрата с составами 2-PrOH·5H₂O (метастабильный гидрат с тетрагональной ячейкой, $a=6,40\text{Å}$, $c=11,16\text{Å}$) и 2-PrOH·4.75H₂O (немного искаженная структура КС-I, $a=12,56\text{Å}$). Эти гидраты перитектически плавятся при -50°C и -30.6°C, соответственно. Трехфазная моновариантная линия равновесия льда и двух жидких фаз изопропанола находится при температуре -20.3°C, соответствующая верхняя критическая температура расслаивания при -10°C. При достаточно низких концентрациях изопропанола в исходном растворе и при температурах ниже, чем -50°C, образцы представляют собой смесь льда и метастабильного тетрагонального гидрата. В температурном диапазоне от -50°C до -35°C сосуществуют гексагональный лед и гидрат кубической структуры. При более высокой температуре гидратов не существует. В случае тройной системы

(при наличии метана в качестве вспомогательного газа-гидратообразователя) образуется гидрат КС-II [127].

3.3.2 Исследование образцов закаленных гидратов

Двойной гидрат изопропанола и метана был синтезирован из водных растворов 2-пропанола с различным составом (табл. 7). Как и для описанных выше гидратообразователей (ТБАБ, ТБФО), закаленные образцы исследовались методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и термоволюмометрии. Для удобства будем использовать систему обозначения образцов вида PmHn, где m – давление синтеза (две серии с давлениями синтеза 5 и 10 МПа), n – количество молекул воды на одну молекулу 2-пропанола в исходном растворе (гидратное число).

Т а б л и ц а 7

Составы двойных гидратов 2-пропанола и метана в зависимости от состава исходных растворов изопропанола с учетом распределения молекул гостей в полостях гидратного каркаса различного типа

Молярный состав исходного раствора	C _{2-PrOH} , мол. % (мас. %)	Образец	Состав двойного гидрата и распределение гостевых молекул в H и D полостях
2-PrOH·15.1H ₂ O	6.2(18.1)	P10H15.1	(5.1 2-PrOH+2.9CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O
2-PrOH·19.3H ₂ O	4.9(14.7)	P10H19.3	(5.9 2-PrOH+2.1CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O
2-PrOH·23.8H ₂ O	4.0(12.3)	P10H23.8	(5.1 2-PrOH+2.9CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O
2-PrOH·29.6H ₂ O	3.3(10.1)	P10H29.6	(3.7 2-PrOH+4.3CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O
2-PrOH·35.1H ₂ O	2.8(8.7)	P10H35.1	(3.3 2-PrOH+4.7CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O
2-PrOH·49.9H ₂ O	2.0(6.3)	P10H49.9	(3.0 2-PrOH+5.0CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O
2-PrOH·57.0H ₂ O	1.7(5.5)	P10H57.0	(2.6 2-PrOH+5.4CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O
2-PrOH·76.9H ₂ O	1.3(4.2)	P10H76.9	(2.5 2-PrOH+5.5CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O
2-PrOH·14.8H ₂ O	6.3(18.5)	P5H14.8	(5.4 2-PrOH+2.6CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O
2-PrOH·20.0H ₂ O	4.8(14.3)	P5H20.0	(5.2 2-PrOH+2.8CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O
2-PrOH·25.0H ₂ O	3.8(11.6)	P5H25.0	(4.2 2-PrOH+3.8CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O
2-PrOH·29.9H ₂ O	3.2(10.0)	P5H29.9	(4.0 2-PrOH+4.0CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O
2-PrOH·35.1H ₂ O	2.8(8.7)	P5H35.1	(4.2 2-PrOH+3.8CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O
2-PrOH·40.3H ₂ O	2.4(7.7)	P5H40.3	(4.2 2-PrOH+3.8CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O
2-PrOH·50.2H ₂ O	2.0(6.2)	P5H50.2	(4.0 2-PrOH+4.0CH ₄) _H ·(13.0CH ₄) _D ·136H ₂ O

Типичные экспериментальные термоволюметрические кривые для образцов P10Hn представлены на рис. 26. Для сравнения на рис. 27 приведены типичные кривые газовыделения для образцов, синтезированных при 5 МПа. Для каждой из серий

с давлением синтеза образцов 5 и 10 МПа проявлялись кривые газовыделения только двух типов, причем качественный вид ступеней для каждого типа кривых практически совпадал и не зависел от давления синтеза. Рассмотрим природу ступеней газовыделения более подробно на примере образцов серии P10Hn (рис. 26).

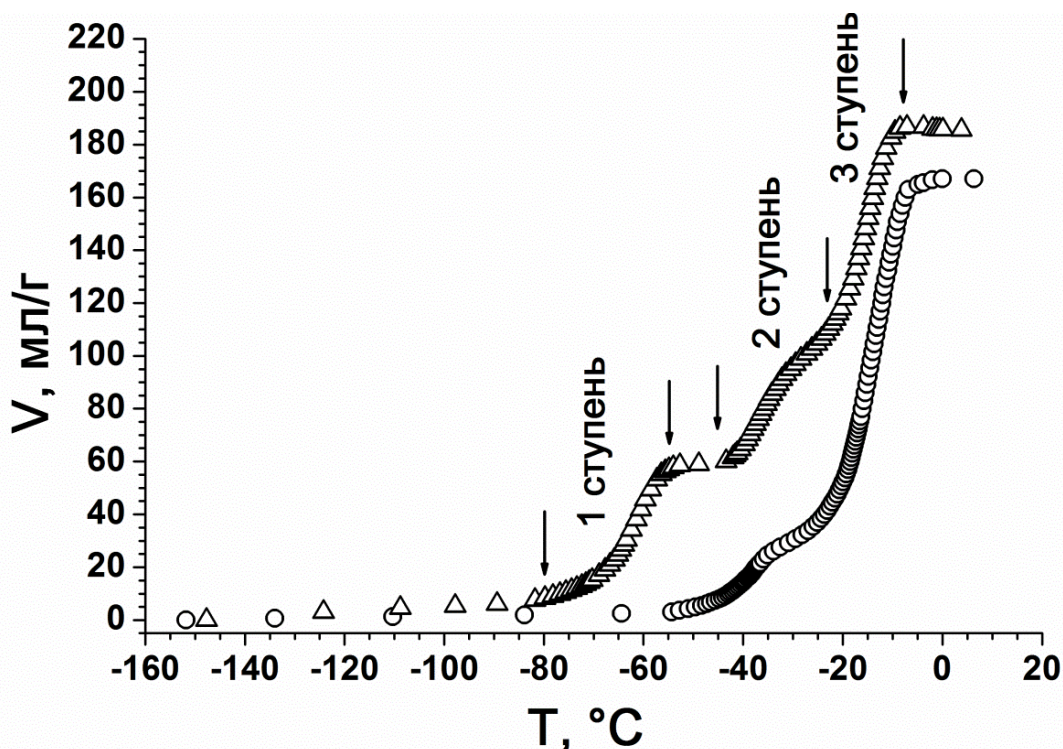


Рис. 26. Типичные кривые газовыделения (условия синтеза 10 МПа, 1 °С). Точки, отмеченные ○, соответствуют образцу, синтезированному из раствора 2-PrOH·35.1H₂O, Δ – 2-PrOH·76.9H₂O

При концентрациях исходных растворов ≤ 7 мас.% во всех случаях наблюдалось три скачка газовыделения (точки, отмеченные Δ). Первый скачок газовыделения для образцов этой группы мы относим к разложению гидрата метана КС-I, второй и третий скачки – к разложению двойного гидрата (см., например, рис. 29б). Для остальных образцов, синтезированных из более концентрированных растворов 2-пропанола, разложение происходило в две ступени (точки, отмеченные ○), обе ступени можно отнести к разложению двойного гидрата метана и изопропанола. Все вышесказанное справедливо и для образцов из серии P5Hn (рис. 27), однако в этом случае три ступени проявляются для образцов, синтезированных из растворов с концентрациями 10 мас.% и ниже, для образцов, полученных из более концентрированных растворов, характерны две стадии газовыделения. Соотношение объемов газов, выделившихся на второй и третьей ступенях газовыделения, в разных экспериментах сильно различаются, так же как и температуры начала определенных этапов газовыделения. Например, в серии P5Hn температура начала второй ступени для составов, приготовленных на основе растворов 2-PrOH·14.8H₂O, 2-PrOH·20.0H₂O и 2-PrOH·25.0H₂O, близка

к -50°C , для остальных составов – к -30°C . Мы предполагаем, что более низкая температура начала газовыделения для указанных образцов связана с наличием в них непрореагировавшего изопропанола, который растворяет гидрат. Температура начала третьей ступени газовыделения во всех случаях близка к -20°C . Мы предполагаем, что эта ступень соответствует разложению двойного гидрата, подвергшегося самоконсервации. Хорошо известно, что проявление самоконсервации критически зависит от размера образца газового гидрата (например, [219]). Поэтому, чтобы проверить наше предположение, мы проделали серию опытов со спрессованными образцами двойного гидрата, полученного при 5 МПа. Результаты во всех случаях были однотипны, типичные кривые газовыделения приведены на рис. 27 (точки, отмеченные ● и ▼). Как видно из графиков, разложение образцов происходит в одну четко видимую ступень, начинающуюся около -20°C . Для контроля мы провели эксперимент с кусками гидрата (после первого этапа гидратообразования образуется монолитный кусок, который затем перетирался), образовавшимися при синтезе двойного гидрата из раствора с составом $2\text{-PrOH}\cdot 29.9\text{H}_2\text{O}$. Полученная кривая практически совпадает с кривыми для прессованного гидрата того же состава. Результаты данного эксперимента поддерживают предположение о наличии самоконсервации в нашей системе. Как правило, подвергшийся самоконсервации газовый гидрат разлагается около 0°C из-за плавления защитной корки льда на его поверхности [220]. В нашем случае разложение подвергшегося самоконсервации гидрата происходит при температуре около -20°C . Из фазовой диаграммы системы изопропанол – вода (рис. 25) видно, что именно при этой температуре происходит скачкообразное изменение взаимной растворимости изопропанола и воды. Можно предположить, что при самоконсервации двойного гидрата изопропанола и метана, кроме ледяной корки на поверхности частиц гидрата оставалось некоторое количество вязкого концентрированного раствора изопропанола. Такое предположение не противоречит данным по фазовой диаграмме бинарной системы (рис. 25). При -20°C происходит растворение ледяной корки в спиртовом растворе, что и приводит к разложению гидрата. Результаты определений содержания метана в образцах двойного гидрата изопропанола и метана, синтезированных из водных растворов с различным мольным соотношением изопропанола при давлении 10.0 ± 0.3 МПа и 5.0 ± 0.3 МПа и температуре 1°C представлены на рис. 28.

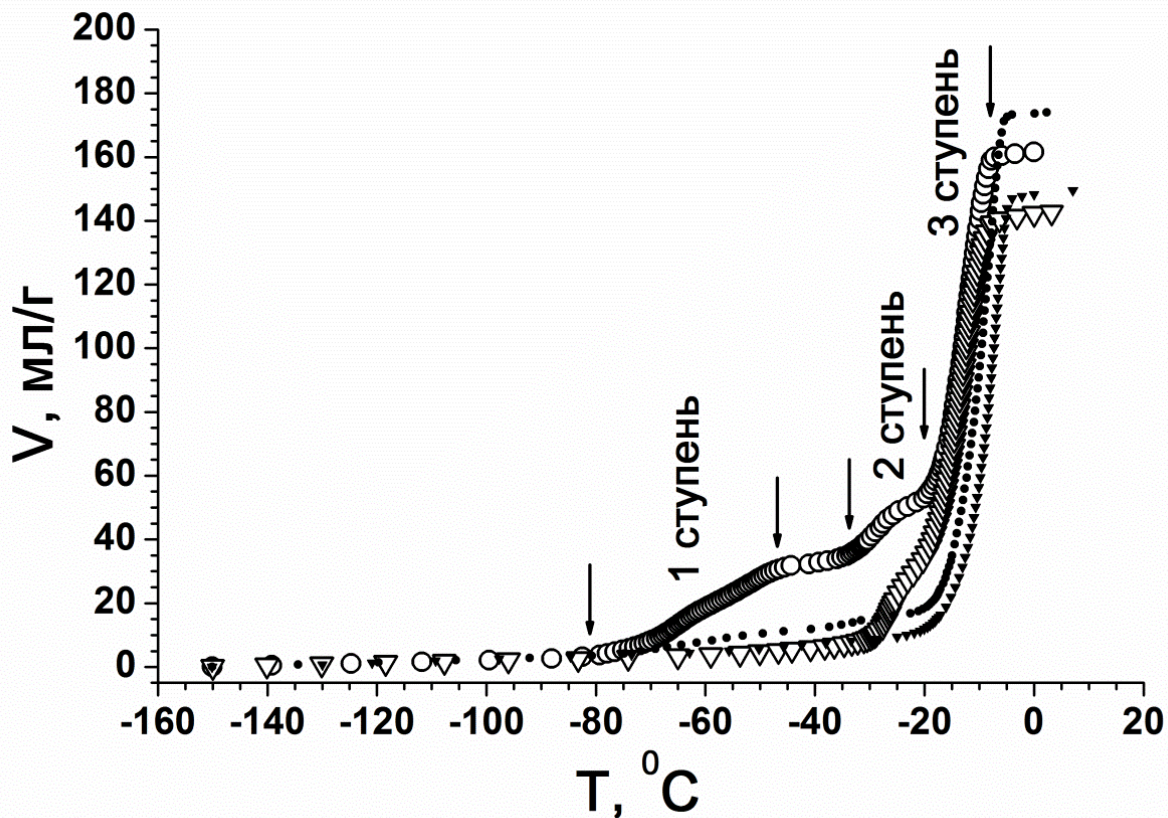


Рис. 27. Типичные кривые газовыделения (условия синтеза 5 МПа, 1°С). ○ – перемолотый (● – спрессованный) образец, синтезированный из раствора 2-PrOH·40.3H₂O, Δ – перемолотый (▼ – спрессованный) образец, синтезированный из раствора 2-PrOH·20.0H₂O

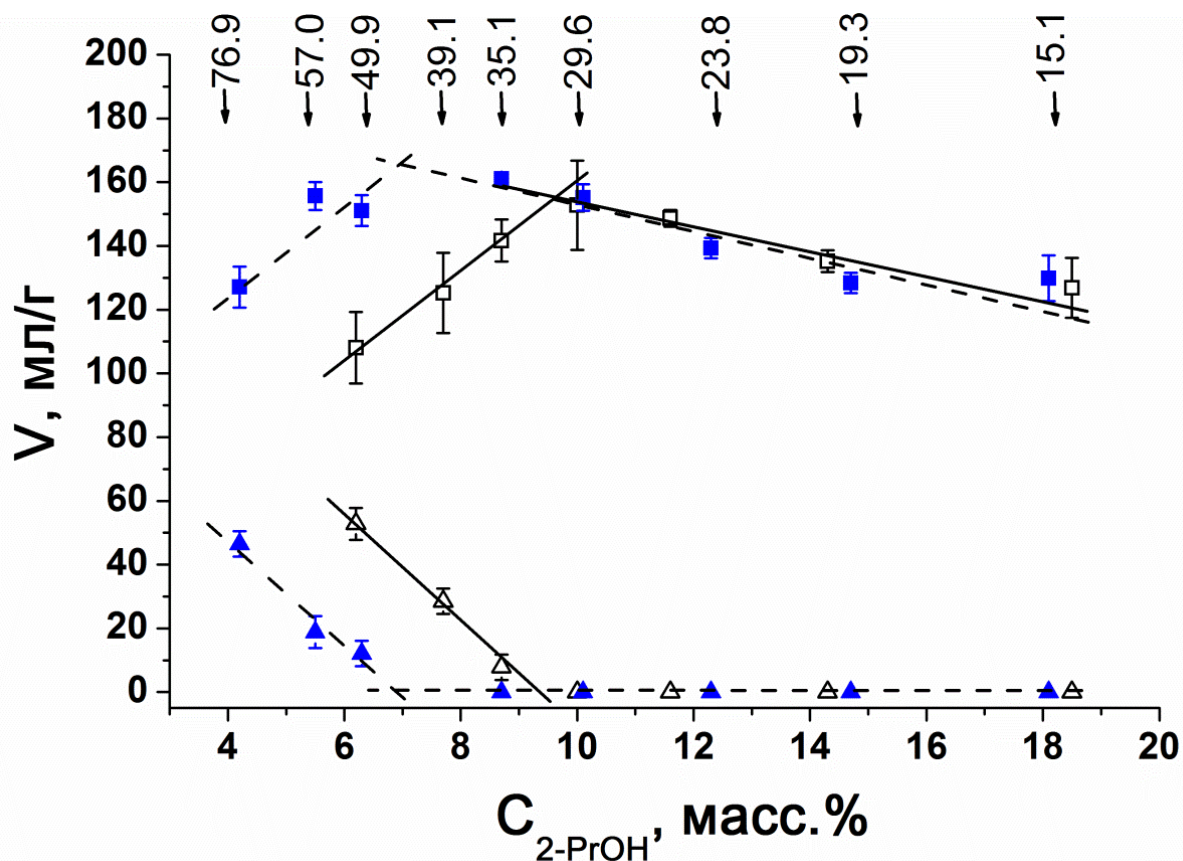


Рис. 28. Объемы метана, выделившегося из образцов, синтезированных из растворов изопропанола с различной концентрацией. Верхняя группа точек соответствуют объемам газа, выделившегося на 2 и 3 этапе процесса газовыделения (разложение двойного гидрата изопропанола и метана); нижняя – объемам, выделившимся на 1 этапе (разложение гидрата метана). Точки \blacktriangle и \blacksquare соответствуют образцам, синтезированным при 10.0 ± 0.3 МПа и 1°C ; \triangle и \square – при 5.2 МПа и 1°C . Числа сверху графиков означают количество молекул воды на одну молекулу изопропанола в исходном растворе

Двухступенчатый механизм разложения двойного гидрата удалось проверить при исследовании полученных образцов двойных гидратов методом рентгеновской порошковой дифрактометрии. Результаты, как и в случае с экспериментами по измерению объемов выделившегося газа, можно разбить на две группы. Например, в серии P5Hn к одной группе (1) относятся образцы с содержанием изопропанола менее 10 мас. % (составы $2\text{-PrOH} \cdot 35.1\text{H}_2\text{O}$, $2\text{-PrOH} \cdot 40.3\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{-PrOH} \cdot 50.2\text{H}_2\text{O}$), ко второй группе (2) относятся все остальные образцы. Типичные рентгенограммы представлены на рис. 29а,б. Результаты определения параметров элементарных ячеек полученных фаз приведены в табл. П.1.1 – П.6.3 (ПРИЛОЖЕНИЕ). Для каждой группы изменение рентгенограмм с температурой было однотипным. На рентгенограммах образцов группы (2) в интервале температур от -110°C до -70°C все сильные рефлексы могут быть отнесены к рефлексам элементарной ячейки гидрата КС-II, кроме того присутствуют слабые рефлексы льда Ih (рис. 29а). В интервале -70 – -50°C появляются слабые рефлексы, которые можно отнести к гидрату чистого изопропанола

тетрагональной структуры [218]. По всей вероятности, рефлексы льда и тетрагонального гидрата относятся к непрореагировавшей части образца, их практически не видно на рис. 29а. При низкой температуре часть раствора изопропанола стеклится, при повышении температуры застекловавшаяся часть превращается в тетрагональный гидрат, который, в соответствии с фазовой диаграммой бинарной системы [218], плавится при -50°C . Рентгенограммы образцов группы (1) во всех случаях могут быть проиндексированы на основе предположения о наличии газовых гидратов КС-I и КС-II (рис. 29б). Кроме этого, присутствуют слабые рефлексы, по всей вероятности соответствующие непрореагировавшему льду I_h , рефлексы тетрагонального гидрата отсутствуют. При температурах выше -60°C рефлексы, соответствующие гидрату КС-I, исчезают. Таким образом, на основании данных порошковой рентгенографии можно предположить, что составы с содержанием изопропанола более 10 мас.% при реакции с метаном образуют гидрат КС-II в котором реализуется твердый раствор замещения изопропанола на метан. При меньшем содержании изопропанола избыточная вода образует с метаном гидрат КС-I.

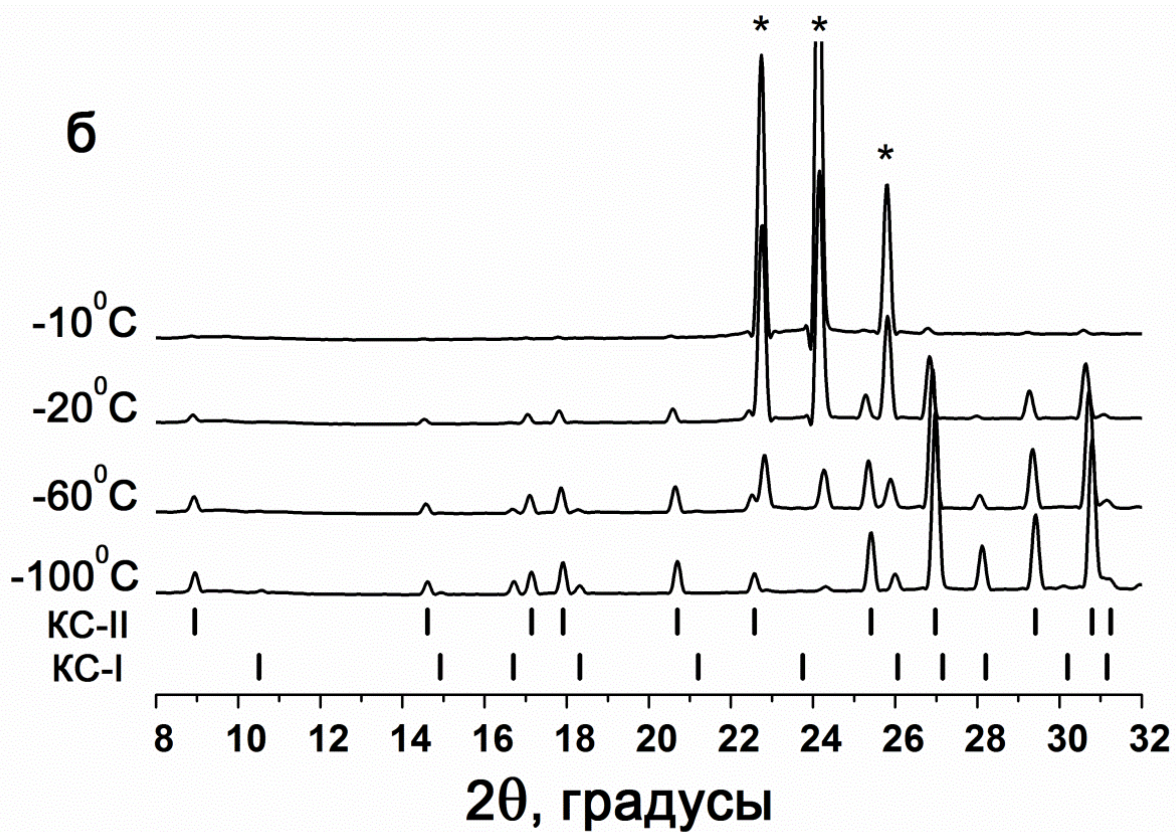
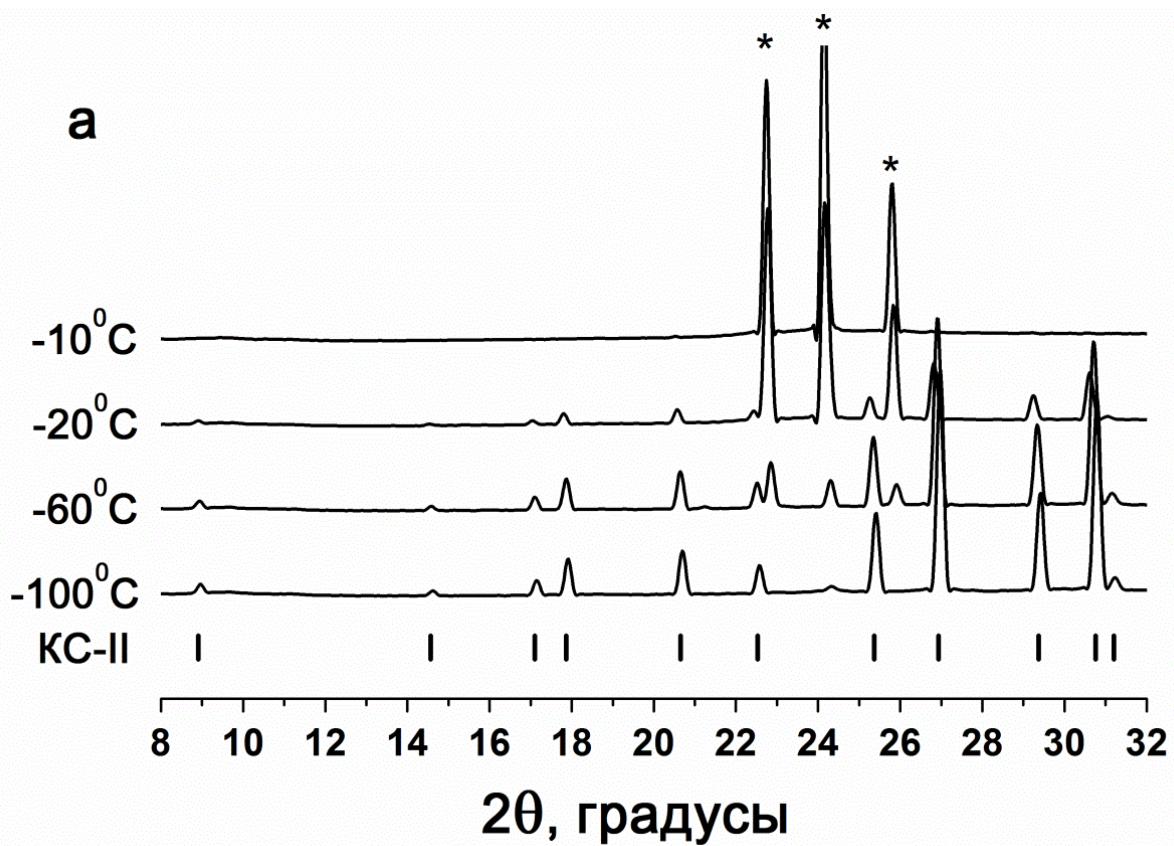


Рис. 29. Рентгеновские порошковые дифрактограммы образцов, синтезированных (а) из раствора 2-PrOH·20.0H₂O, (б) из раствора 2-PrOH·40.3H₂O при разных температурах. Вертикальные линии соответствуют положениям рефлексов существующих фаз. Позиции рефлексов гексагонального льда отмечены звездами

Описанная выше логика справедлива также для серии образцов, полученных при давлении метана 10 МПа. При температуре -110°C были изучены порошковые дифрактограммы образцов P10H39.1 и P10H76.9 (рис. 30). Для образца P10H39.1 полученная порошковая дифрактограмма демонстрирует наличие гидрата КС-II и небольшой примеси льда Ih (на рисунке рефлексы гексагонального льда отмечены звездочками). Для образца P10H76.9 кроме гидрата КС-II и небольшой примеси льда Ih показано наличие гидрата метана КС-I. Рефлексов, соответствующих каким-либо другим фазам, в образцах не обнаружено. Для этих образцов было проведено уточнение параметров элементарной ячейки. Чтобы обеспечить сравнимость результатов, во всех случаях использовалась одинаковая методика. Для уточнения выбирались порошковые дифрактограммы, снятые при температуре -110°C . Имеющиеся на всех порошковых дифрактограммах слабые рефлексы льда использовались как внутренний стандарт. Для уточнения выбирались одиночные рефлексы с интенсивностью более 5 % от интенсивности наиболее сильного рефлекса на порошковой дифрактограмме и находящиеся в угловом диапазоне $17-50^{\circ}$ по 2θ (всего 16-20 рефлексов).

Т а б л и ц а 8

Параметры элементарных ячеек некоторых двойных гидратов изопропанола и метана и чистого гидрата метана. Все порошковые дифрактограммы записаны при -110°C

Образец	a, Å	Образец	a, Å
P5H14.8	КС-II, 17.231(7)	P10H35.1	КС-II, 17.223(6)
P5H25.0	КС-II, 17.231(5)	P10H76.9	КС-II, 17.232(15)
P5H29.9	КС-II, 17.218(4)	P10H76.9	КС-I, 11.911(8)
P5H50.2	КС-II, 17.211(7)		
P5H50.2	КС-I, 11.900(10)		

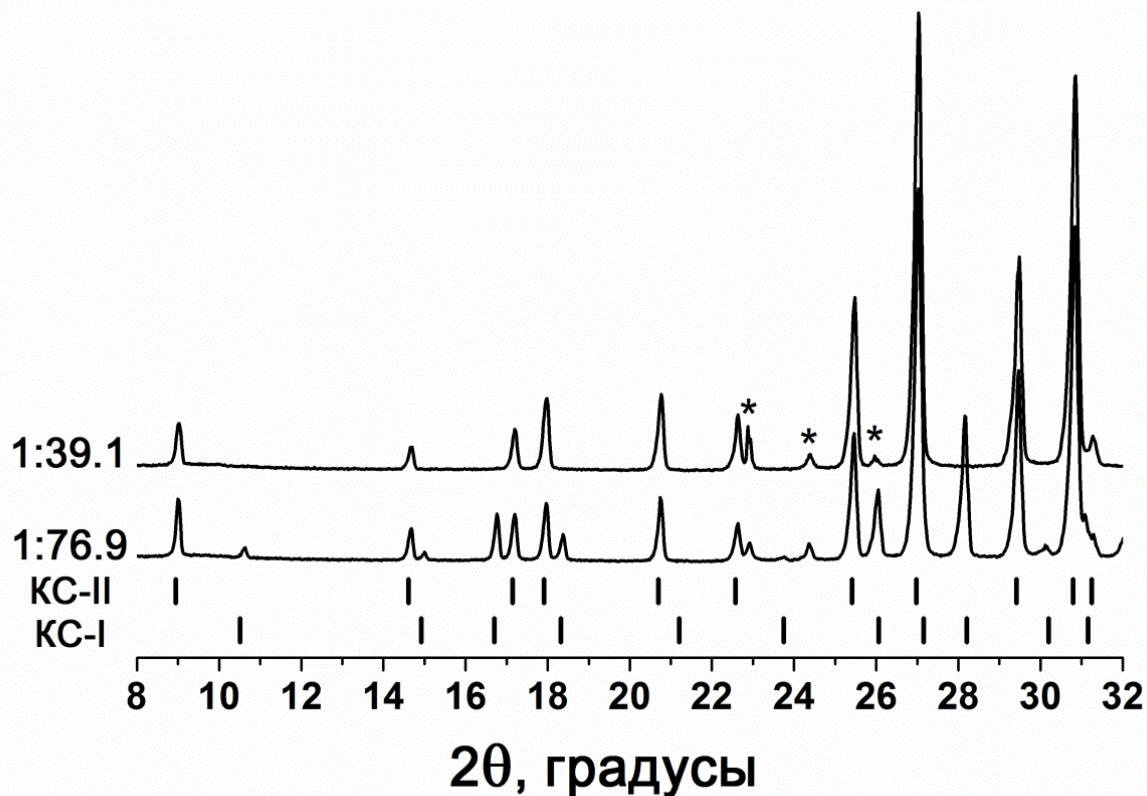


Рис. 30. Рентгеновские порошкограммы при -110°C для образцов, синтезированных из растворов $2\text{-PrOH}\cdot 39.1\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{-PrOH}\cdot 76.9\text{H}_2\text{O}$ при 1°C , 10 МПа. Вертикальные линии соответствуют положениям рефлексов подписанных на рисунке фаз. Положение рефлексов фазы гексагонального льда отмечено звездочками

Параметры элементарной ячейки для гидрата КС-I уточнялись по имеющимся в этом диапазоне 6 рефлексам. Результаты уточнения представлены в табл. 8. Численные данные по порошкограммам приведены в разделе ПРИЛОЖЕНИЕ. Параметры элементарной ячейки образцов двойного гидрата одинаковы в пределах экспериментальной ошибки. Абсолютная величина параметров элементарных ячеек для КС-I близка к литературным данным для гидрата метана [221]. В случае гидрата КС-II параметры элементарной ячейки близки к таковым для гидратов с близким размером молекул – гидратообразователей (двойного гидрата изобутана и метана, гидрата тетрагидрофурана) [221]. Таким образом, по данным порошковых исследований, изменение состава двойного гидрата изопропанола и метана и условий его синтеза не влияет на размер элементарной ячейки этого гидрата. Гидрат чистого метана КС-I обнаруживается на порошкограммах только в тех случаях, когда его наличие можно ожидать на основании формы термоволюметрической кривой.

3.3.3. Степени заполнения больших полостей молекулами метана

Рассмотрим полученные в наших экспериментах данные по газосодержанию образцов двойного гидрата изопропанола и метана в зависимости от состава исходного раствора изопропанола (рис. 28). Для обеих серий образцов (P5Hn, P10Hn) зависимости объемов газа, содержащегося в гидратах КС-I и КС-II от концентрации изопропанола в исходном растворе, имеют переломы. Соответствующие переломам концентрации исходных растворов изопропанола и объемы выделившегося газа определялись по пересечению прямых, полученных линейной аппроксимацией участков кривых до и после перелома. Для серии P5Hn усредненное положение перелома соответствует 9.5 мас.% изопропанола (объем газа 153.4 мл на 1 г раствора изопропанола), для серии P10Hn – 6.9 мас.% изопропанола (объем газа 164.0 мл на 1 г раствора изопропанола). Как следует из данных [128], появление переломов на этих кривых связано с изменением в типе и составе образующихся в системе гидратов. При содержаниях изопропанола больших, чем в точке перелома, из водного раствора изопропанола и метана образуется только двойной гидрат КС-II. В этом случае, в исходном растворе содержится большее количество изопропанола, чем необходимо для образования гидрата из всей имеющейся в исходном растворе воды. После образования максимально возможного количества гидрата образец будет содержать некоторое количество непрореагировавшего изопропанола или (вероятнее) его водного раствора. При содержаниях изопропанола в водных растворах меньших, нежели содержание в точке перелома, в исходном растворе содержится больше воды, чем необходимо для образования двойного гидрата со всем имеющимся в растворе изопропанола. Поэтому, после образования всего гидрата КС-II, остающаяся в избытке вода реагирует с метаном и образует гидрат КС-I. В точке перелома относительные количества воды и изопропанола в гидрате и в исходном растворе равны. Таким образом, для этих образцов нам известны соотношения мольных количеств воды и изопропанола и количество метана на 1 грамм водного раствора изопропанола. Размеры молекулы спирта позволяют ему размещаться только в больших H-полостях гидратного каркаса, в то время как молекулы метана могут занимать оба типа полостей. Известно, что суммарная степень заполнения молекулами гостя больших полостей практически равна 1, особенно в гидратах КС-II [13,14,222,223]. Максимальные отклонения наблюдаются для гидратов КС-I, но и в этом случае отклонения практически никогда не превышают 2-3 %. При оценках распределения гостевых молекул по полостям гидрата такими отклонениями

можно пренебречь. Зная формулу элементарной ячейки гидрата КС-II, можно рассчитать составы гидрата в точках перелома. Для серии P5Hn состав гидрата в точке перелома соответствует $(4.3 \text{ 2-PrOH} + 3.7\text{CH}_4)_H \cdot (13.3\text{CH}_4)_D \cdot 136\text{H}_2\text{O}$, для серии P10Hn $(3.0 \text{ 2-PrOH} + 5.0\text{CH}_4)_H \cdot (12.6\text{CH}_4)_D \cdot 136\text{H}_2\text{O}$. Степени заполнения малых полостей в этих гидратах равны 0.83 и 0.79, соответственно. Учитывая значительные ошибки в определении содержания газа в гидрате (рис. 28), эти величины можно считать не различающимися в пределах экспериментальной ошибки. Данные для состава гидрата в точке перелома для серии P5Hn близки к сообщавшемуся в работе [128] предельному составу двойного гидрата изопропанола и метана с минимальным содержанием изопропанола (состав $(4.4 \text{ 2-PrOH} + 3.3\text{CH}_4)_H \cdot (12.6\text{CH}_4)_D \cdot 136\text{H}_2\text{O}$).

Как известно [224,225], в модели ван-дер-Ваальса - Платтеу для расчета степени заполнения полостей молекулами гидратообразователя используется уравнение:

$$\theta_{ml}(T,P) = C_{ml}(T)f_l(T,P) / (1 + \sum_j C_{mj}(T) f_j(T,P)) \quad (1),$$

где θ_{ml} – степень заполнения полости типа m молекулой гидратообразователя типа l ; T и P – температура и давление; $C_{ml}(T)$ – константа, характеризующая взаимодействие молекул гидратообразователя со стенками гидратных полостей; $f_l(T,P)$ – фугитивность гидратообразователя l . В указанных публикациях доступны наборы коэффициентов $C_{ml}(T)$ для различных гидратообразователей, преимущественно газов. Уравнение (1) показывает, что степень заполнения полостей молекулами гидратообразователя должна расти с ростом давления этого гидратообразователя. Из данных рис. 28 видно, что в исследованной нами системе это не выполняется. При концентрациях изопропанола более 10 мас.% газосодержание образцов с одинаковым исходным содержанием 2-PrOH для серий P10Hn и P5Hn в пределах экспериментальной ошибки не отличается. Расчет степени заполнения метаном малых полостей КС-II с использованием величин коэффициентов $C_{ml}(T)$ из работы [224] дает величины 0.85 и 0.92 для давлений 5 и 10 МПа, соответственно. Такие степени заполнения D-полостей соответствуют содержанию 13.6 (5 МПа) и 14.7 (10 МПа) молекул метана в одной элементарной ячейке КС-II. Обе величины больше, по сравнению с рассчитанными выше. В табл. 9 собраны доступные литературные данные по степеням заполнения полостей в двойных гидратах спиртов и метана (КС-II и ГС-III). К сожалению, не во всех работах указано давление, при котором синтезировались гидраты. Можно предполагать, что во всех случаях оно не превышало 10 МПа. Видно, что степень заполнения D-полостей варьируется в достаточно широких пределах, в ряде случаев она

значительно отличается от рассчитанных значений. Обращает на себя внимание наблюдающееся в некоторых случаях значительное отклонение суммарной степени заполнения больших полостей от 1. На наш взгляд, эти результаты требуют дополнительной проверки. Вместе с тем, обращает на себя внимание, что отсутствует выраженная тенденция изменения величины θ_{DCH_4} в зависимости от содержания в гидратах спиртов. Можно предположить, что разброс величин θ_{DCH_4} случаен, и в действительности степень заполнения метаном малых полостей в рассматриваемых двойных гидратах от содержания спирта не зависит. Учитывая все вышесказанное, мы считаем, что наилучшей оценкой степени заполнения малых полостей молекулами метана для всех исследованных нами образцов будет средняя степень заполнения из рассчитанных составов гидратов в точке перегиба, т.е. 0.81. Это соответствует 13 молекулам метана на элементарную ячейку гидрата КС-II. В настоящее время у нас недостаточно данных для более детального обсуждения этого вопроса.

Т а б л и ц а 9

Степени заполнения больших и малых полостей в двойных гидратах некоторых спиртов с метаном

Гость	$C_{\text{гость}}$, мол.%	Структура	θ_{LG}	θ_{LCH_4}	θ_{DCH_4}	$\theta_{D'CH_4}$	Ссылка	P_{CH_4} , МПа
EA	1.0	КС-II	0.31	0.64	0.91	-	[118]	6
EA	2.0	КС-II	0.48	0.51	0.87	-	[118]	6
EA	3.0	КС-II	0.53	0.45	0.86	-	[118]	6
EA	5.6	КС-II	0.54	0.37	0.92	-	[118]	6
iPA	1.0	КС-II	0.55	0.41	0.79	-	[128]	?
iPA	5.6	КС-II	0.98	0.0	0.75	-	[128]	?
nPA	1.0	КС-II	0.53	0.31	0.91	-	[125]	?
nPA	5.6	КС-II	0.75	0.0	0.93	-	[125]	?
Pinacolyl Alcohol	3.0	ГС- III	1.0	0.0	0.90	0.93	[132]	?
tert-amyl alcohol	3.0	ГС- III	0.86	0.0	0.96	0.94	[132]	?

EA – этанол; iPA – изопропанол; nPA – 1-пропанол; Pinacolyl Alcohol – пинаколиновый спирт; tert-amyl alcohol – трет-амиловый спирт; C – концентрация спирта в исходном растворе; θ_{LG} – заселенность больших полостей молекулами спирта; θ_{LCH_4} – заселенность больших полостей молекулами метана; θ_{DCH_4} – заселенность малых D полостей молекулами метана; $\theta_{D'CH_4}$ – заселенность малых D' полостей молекулами метана; P_{CH_4} – давление синтеза гидратов.

Сделанная оценка степени заполнения малых полостей молекулами метана позволяет рассчитать ориентировочные составы образцов полученных нами двойных гидратов и степени заполнения больших полостей в них. Помимо предположения о неизменной степени заполнения метаном малых D-полостей, расчет основывается

на следующих допущениях. (а) Суммарная степень заполнения больших Н-полостей молекулами метана и изопропанола равна 1. (б) При синтезе образцов с содержанием изопропанола больше, нежели в точке перелома (рис. 28), в двойной гидрат КС-II превращается вся вода, в избытке остается небольшое количество изопропанола. Наличием в остающемся изопропанола некоторого количества воды мы пренебрегаем. (в) При синтезе образцов с содержанием изопропанола меньше, нежели в точке перелома (рис. 28), в двойной гидрат КС-II превращается весь изопропанол. Остающаяся в избытке вода превращается в гидрат метана КС-I и (в небольшом количестве) остается в непрореагировавшем виде. Рассчитанные на основе этих предположений составы двойных гидратов приведены в 4-й колонке табл. 7. Видно, что для составов с содержанием изопропанола большим, нежели в точке перелома (табл. 7, рис. 28) уменьшение содержания изопропанола исходном растворе ведет к уменьшению рассчитанной степени заполнения им больших полостей КС-II. Для составов с содержанием изопропанола меньшим, нежели в точке перелома, расчетное содержание изопропанола в Н-полостях остается примерно постоянным.

Отдельно следует рассмотреть составы образцов P5H14.8 и P10H15.1. Прежде всего отметим, что предельное содержание изопропанола в гидрате КС-II соответствует соотношению мольных количеств изопропанола и воды 1:17. Таким образом, синтез этих образцов проводился из растворов с избытком изопропанола, что способствует получению двойного гидрата с предельно возможным содержанием изопропанола. Полученные в этой работе результаты показывают, что в образцах P5H14.8 и P10H15.1 метан содержится и в больших, и в малых полостях гидратного каркаса. Это противоречит данным по двойному гидрату изопропанола и метана, приведенным в работе [128]. Тем не менее, содержание газа в этих образцах выше, чем можно объяснить, предполагая наличие метана только в малых D-полостях каркаса. Действительно, при таком предположении величины θ_{DCH_4} должны быть равны 0.99 и 0.98 для образцов P10H15.1 и P5H14.8, соответственно. Даже при ошибке 2σ для обоих образцов величина θ_{DCH_4} должна быть больше или равна 0.93, что превышает расчетные и большинство экспериментально полученных значений (табл. 8, данные этой работы). Таким образом, наиболее вероятно, что в исследованных образцах двойных гидратов метан содержится в больших полостях и при синтезе из растворов с избытком изопропанола. Дополнительные аргументы в пользу этого предположения будут приведены при обсуждении спектров комбинационного рассеяния полученных образцов. От-

метим, что в работе [118] аналогичный вывод был сделан о двойном гидрате этанола и метана.

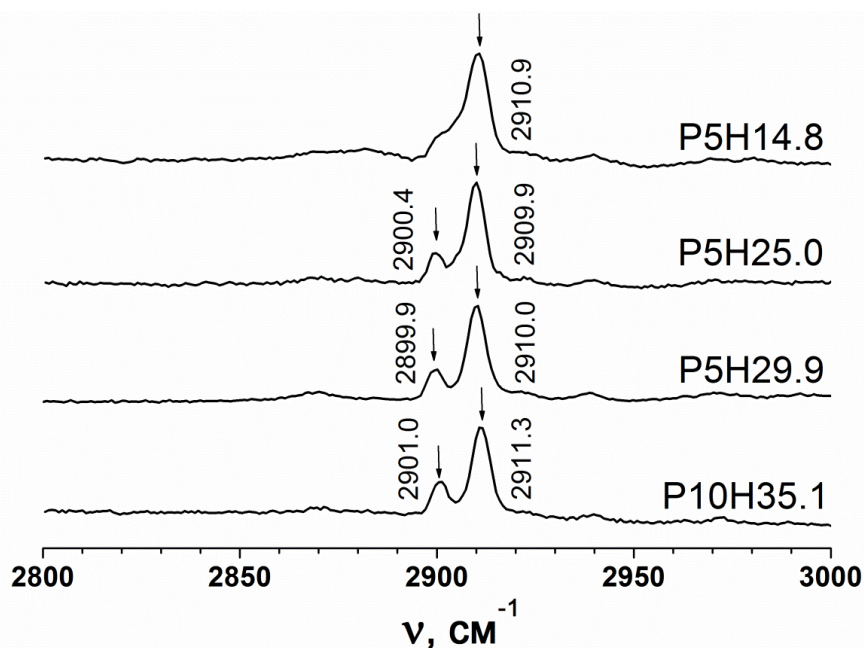


Рис. 31. КР-спектры некоторых образцов двойных гидратов изопропанола и метана КС-II. Все спектры записаны при -188.0°C

Были получены КР-спектры нескольких образцов двойных гидратов в области $2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ (рис. 31). На спектрах проявлялось две группы полос, отнесение которых было сделано на основании литературных данных. Слабые полосы приблизительно при 2874 , 2921 , 2939 и 2977 см^{-1} удовлетворительно соответствуют валентным С-Н колебаниям молекулы изопропанола [226]. В масштабе рис. 31 эти полосы практически не видны. Сильные полосы при ~ 2901 и $\sim 2911\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным С-Н колебаниям молекулы метана в полостях гидрата КС-II [227]. Соотношение интенсивности полос при ~ 2911 и $\sim 2901\text{ см}^{-1}$ равны 3.5 , 3.0 и 3.1 для образцов P5H25.0, P5H29.9 и P10H35.1, соответственно. Сделанные нами оценки распределения молекул метана между Н и D полостями (табл. 7) дают значения 3.4 , 3.3 и 2.8 для образцов P5H25.0, P5H29.9 и P10H35.1, соответственно. Таким образом, данные спектроскопии комбинационного рассеяния удовлетворительно согласуются с нашими данными по составам гидратов (см. табл. 7). Спектр образца P5H14.8 имеет качественное отличие от остальных (рис. 31). Положение полосы, соответствующей валентным колебаниям молекулы метана в D-полостях, хорошо соответствует остальным спектрам. В то же время, полоса со стороны меньших волновых чисел проявляется в виде плеча. Разложение этого спектра по профилям не позволяет однозначно установить положение соответствующей полосы/полос. По нашему мнению, наличие плеча на полосе

2910.9 cm^{-1} в спектре образца P5H14.8 подтверждает наши данные о включении некоторого количества метана в Н-полости каркаса двойного гидрата изопропанола и метана, синтезированного из растворов с высоким содержанием метанола. В настоящее время неясно, по какой причине полосы в спектрах этих образцов не разделяются. Это может быть связано с модифицированием каркаса гидрата за счет образования водородных связей с молекулами спирта [120,121,133]. Чтобы прояснить этот вопрос требуются дополнительные исследования.

Полученные нами результаты хорошо соответствуют данным, представленным в работах [222,128]. В работе [222] показано, что при синтезе двойного гидрата тетрагидрофурана и метана из растворов с низким (значительно ниже стехиометрического) содержанием тетрагидрофурана, образуется гидрат КС-II, в котором 4% больших Н полостей заполнены молекулами метана. В работе [128] исследованы двойные гидраты изопропанола и метана, а также изопропанола и углекислого газа. По данным этой работы, состав двойного гидрата изопропанола и метана, полученного из раствора изопропанола с мольным соотношением 2-PrOH:H₂O = 1:17 составляет 7.8(2-PrOH)_Н·12(CH₄)_Д·136H₂O. Для раствора с мольным соотношением 1:100 состав гидрата (4.4 2-PrOH + 3.3CH₄)_Н·12.6(CH₄)_Д·136H₂O. Сравнение наших данных с литературными показывает, что определенное нами предельное соотношение мольных количеств изопропанола и воды в твердом растворе практически совпадает с данными работы [128]. В то же время, определенное нами содержание метана в двойном гидрате значительно выше (на 4 молекулы метана в элементарной ячейке). К сожалению, в работе [128] отсутствуют данные о давлении, при котором проводился синтез двойного гидрата. Это делает невозможным дальнейшее сравнение этих результатов.

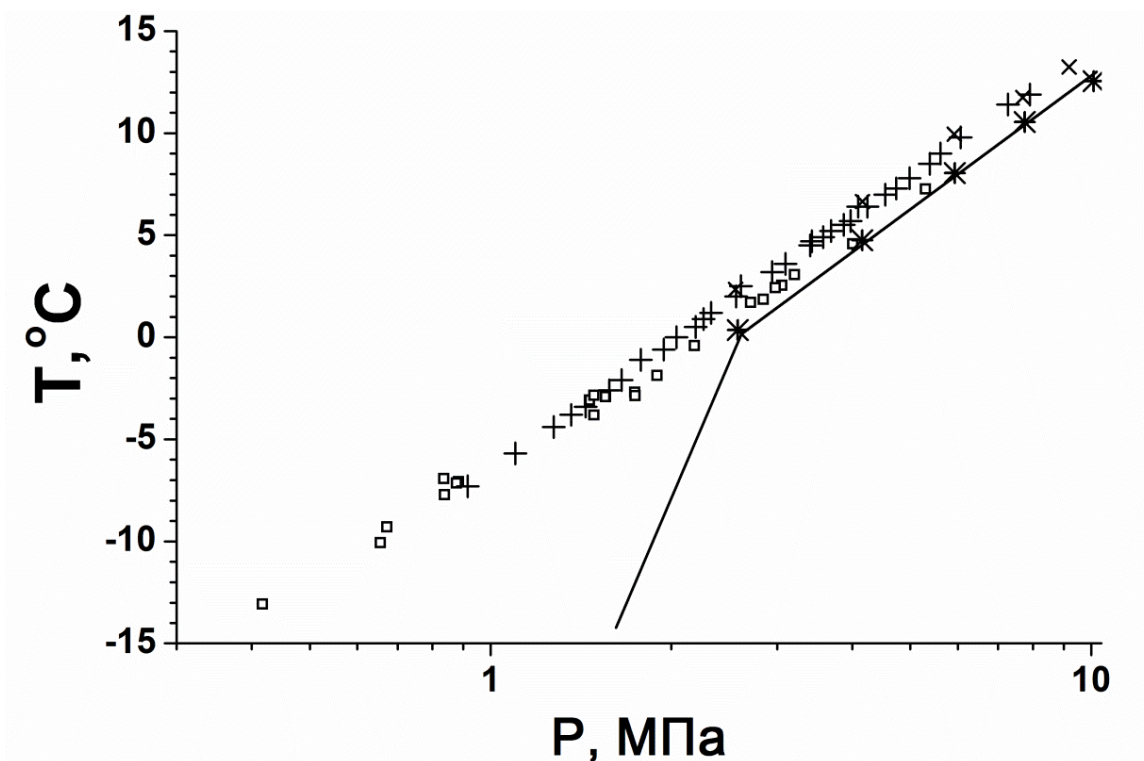


Рис. 32. Равновесные кривые двойного гидрата изопропанола и метана, синтезированного из растворов спирта с различной концентрацией. □ – данные этой работы, состав исходного раствора 2-PrOH·30H₂O; + – данные из [120], раствор 2-PrOH·17H₂O; x – данные из [229], раствор 2-PrOH·17H₂O; * – данные из [229], раствор 2-PrOH·100H₂O. Сплошная линия соответствует равновесной кривой гидрата метана

Как рассмотрено во вводной части работы, наиболее практически значимой целью исследования двойных гидратов с метаном является смещение условий существования гидрата целевого компонента (смеси компонентов) в область более низких давлений и/или более высоких температур. Мы исследовали равновесную линию двойного гидрата изопропанола и метана, образующегося из растворов с мольным соотношением 2-PrOH:H₂O = 1:30. Полученные результаты представлены на рис.32, численные данные представлены в табл. П.7 (ПРИЛОЖЕНИЕ). На этом же рисунке приведены данные по равновесной линии гидрата чистого метана [10] и взятые из работ [119] и [128] равновесные линии для гидратов изопропанола и метана, полученных из растворов с мольным соотношением компонентов 1:17 and 1:100, соответственно. Видно, что при температурах выше 0°C двойной гидрат, полученный из стехиометрического для КС-II состава 2-PrOH·17H₂O разлагается примерно на 2°C выше гидрата метана. При понижении и повышении содержания изопропанола в растворе температуры разложения получаемых из этих растворов гидратов понижаются (см. также, данные [119]). Значимые различия между равновесными условиями гидрата метана и двойного гидрата изопропанола и метана существуют при температурах ниже 0°C. Технологические процессы, связанные с образованием и разложением

двойного гидрата богатого метаном природного газа, могут здесь быть проведены в значительно более мягких условиях по сравнению с гидратом чистого природного газа. Особенности поведения гидратов в этих условиях, по всей вероятности, связаны с тем, что двойной гидрат при температурах ниже 0°C продолжает разлагаться на богатую водой жидкую фазу и газ, тогда как гидрат природного газа при этих условиях разлагается на лед и газ. Отметим, что согласно данным [229, 230] добавки низших алифатических спиртов выступают в качестве кинетических промоторов гидратообразования. В наших экспериментах мы также наблюдали более высокие скорости образования гидратов из растворов изопропанола по сравнению с образованием гидратов из чистой воды. Это также благоприятствует использованию изопропанола как вспомогательного компонента – гидратообразователя.

3.3.4. Гидратообразование в системе изопропанола – водород – вода

В заключительной части данной работы мы сделали попытку исследовать двойной гидрат изопропанола и водорода.

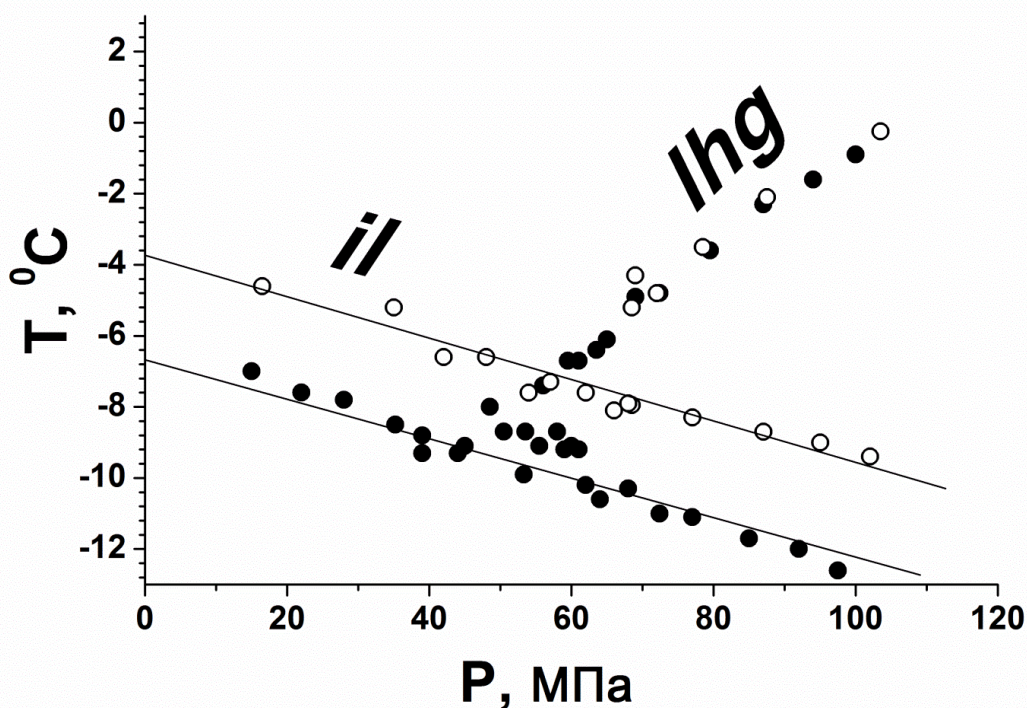


Рис. 33. Термические эффекты, зарегистрированные методом дифференциального термического анализа под давлением, в экспериментах с раствором 2-PrOH под давлением водорода. ○ – раствор 2-PrOH·17 H₂O (16.4 мас.%), ● – раствор 2-PrOH·30 H₂O (10.0 мас.%). i – лед, l – жидкий раствор 2-PrOH в воде, h – гидрат, il – линия ликвидус, lhg – разложение двойного гидрата 2-PrOH с водородом

Эксперименты при давлениях водорода до 15 МПа успехом не увенчались, поэтому к исследованию была привлечена методика дифференциального термического анализа при высоких давлениях. Результаты показаны на рис.33.

В экспериментах были обнаружены четыре линии, идентификация которых стала возможной после экстраполяции к атмосферному давлению (рис. 25). Эти линии показаны как сплошные на рис. 33. Две линии с положительным наклоном, наблюдавшиеся в области низких температур, по всей вероятности соответствуют низкотемпературным перитектикам (рис. 25). Линии с отрицательным наклоном, имеющиеся в диапазоне температур $-12 - -3^{\circ}\text{C}$ можно с уверенностью отнести к линиям ликвидуса системы при соответствующих составах смесей изопропанола – вода. Точки, соответствующие плавлению эвтектики, не регистрировались, по всей видимости, из-за малой величины соответствующих тепловых эффектов. Наибольший интерес представляет линия с положительным наклоном, наблюдающаяся на диаграмме при давлениях выше 50 МПа. Она проходит почти на 10°C выше равновесной кривой гидрата чистого водорода, и может быть только равновесной кривой двойного гидрата изопропанола и водорода. Таким образом, мы установили, что двойной гидрат изопропанола и водорода может существовать только при давлениях выше 50 МПа.

Заключение по разделу 3.3

Таким образом, сопоставление полученных в данной работе результатов и доступных литературных данных показывает, что добавки изопропанола могут выступать в качестве кинетического и термодинамического промотора гидратообразования. Наши данные по равновесным кривым двойного гидрата изопропанола и метана показывают, что эффект изопропанола в качестве термодинамического промотора наиболее выражен при температурах ниже 0°C . Полученные нами данные показывают, что двойной гидрат изопропанола и метана КС-II представляет собой твердый раствор замещения, состав которого может изменяться в диапазоне от $(5.9 \text{ 2-PrOH} + 2.1\text{CH}_4)_\text{H} \cdot (13.0\text{CH}_4)_\text{D} \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ до $(2.5 \text{ 2-PrOH} + 5.5\text{CH}_4)_\text{H} \cdot (13.0\text{CH}_4)_\text{D} \cdot 136\text{H}_2\text{O}$. Составы определены для давления 5 МПа и температуры 1°C . Содержание метана в двойном гидрате составляет 11.6 мас. %, что лишь ненамного ниже, чем в гидрате метана (12.9 мас. %). Полученные в этой работе данные по предельным для твердого раствора соотношениям 2-PrOH:H₂O хорошо согласуются с данными недавней работы [128], однако определенное нами содержание метана выше по сравнению

с приведенным в этой публикации. Представляется, что наиболее эффективным будет применение растворов изопропанола в процессах газогидратного разделения газовых смесей. Кроме того, наши данные позволяют предположить, что для двойного гидрата изопропанола и метана может наблюдаться эффект самоконсервации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В доступной литературе, посвященной изучению двойных гидратов для целей хранения, транспортировки газов и разделения газовых смесей, в качестве вспомогательных компонентов-гидратообразователей неоднократно предлагались различные добавки (галогениды тетралкиламмониевых оснований, тетрагидрофуран и т.д.). Однако о составах и структурах образующихся двойных гидратов практически не сообщалось, вследствие чего не было возможности сделать выводы о практической реализуемости использования того или иного соединения в указанных целях. В рамках настоящей работы предложен комплексный подход по изучению составов (с учетом распределения гостевых молекул разного сорта в различных полостях гидратного каркаса) и структур соединений, образующихся в тройных гидратообразующих системах метан – вспомогательный компонент – вода. Выбор вспомогательных компонентов не был случаен. Очевидно, что для газогидратных технологий лучшим будет такой двойной гидрат, структура которого содержит максимальное количество незанятых малых полостей (ТБФО). Также необходимо, чтобы температура разложения двойного гидрата была высокой (ТБАБ). Увеличению газосодержания двойного гидрата может способствовать замещение в больших полостях гидратного каркаса молекул вспомогательного компонента на молекулы целевого газа (изопропанол). Кроме этого, выбранные в работе соединения относятся к разным подклассам клатратных гидратов: ионным (ТБАБ), полуклатратным (ТБФО) и истинным (изопропанол) клатратным гидратам.

Исследование образцов двойного гидрата ТБФО и метана показало, что молекулы метана частично заполняют только малые полости гидратного каркаса образующейся гидратной структуры, степень заполнения малых полостей молекулами газа максимально достигает 80%, что характерно для гидратов при указанных рабочих давлениях. Аналогично ведет себя и двойной гидрат ТБАБ и метана. В обоих случаях использование вспомогательного компонента, который заполняет существенную часть гидратного каркаса, не позволяет добиться замещения углеводородных радикалов, располагающихся в отсеках многосекционных полостей, на молекулы газа, т.е. газосодержание образцов таких гидратов (ионных и полуклатратных) определяется заполнением только малых полостей. В этом смысле преимущество изопропанола (образует с метаном истинный клатрат) перед другими добавками заключается в том, что молекулы спирта можно вытеснить из больших полостей и заместить на молеку-

лы метана. Относительно небольшие молекулы типа изопропанола или ацетонитрила, не образующие прочных водородных связей с каркасом, являются наиболее перспективными с точки зрения повышения газосодержания двойных гидратов до определенного предела с незначительным улучшением в равновесных условиях таких соединений.

В ходе работы было показано, что изопропанол является перспективным вспомогательным компонентом для образования двойных газовых гидратов в газогидратных технологиях при температурах ниже 0°C . В то же время интенсивно исследуемый бромид тетрабутиламмония, а также трибутилфосфиноксид, имеют малую емкость по газу и, соответственно, возможность их применения ограничена.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Разработан комплексный метод определения составов двойных гидратов с учетом распределения гостевых добавок разного сорта в различных полостях гидратного каркаса.

- Изучен состав и равновесные условия двойного гидрата изопропанола и метана. Обнаружено, что этот гидрат имеет кубическую структуру II и может содержать до 10.3 мас.% метана, что сравнимо с гидратом чистого метана (12.9 мас.%). Показано, что при температурах ниже 0°C этот гидрат стабилен при более высоких температурах в сравнении с гидратом метана. Все это делает изопропанол перспективным вспомогательным компонентом для использования в газогидратных технологиях, особенно при отрицательных по Цельсию температурах.

- Показано, что в двойном гидрате изопропанола и метана в зависимости от условий синтеза и составов исходных растворов изопропанола степень заполнения больших полостей метаном может варьироваться от 26 до 69%, соответственно степень заполнения больших полостей молекулами изопропанола варьируется от 74 до 31%.

- Обнаружено наличие эффекта самоконсервации двойного гидрата изопропанола и метана.

- Определены составы и структуры двойных гидратов метана с бромидом тетрабутиламмония (гексагональная структура I, 3.4 мас.% метана) и трибутилфосфиноксидом (ромбическая структура I, 5.4 мас.% метана). Показано, что хотя каждый из указанных компонентов образует несколько типов гидратов, двойной гидрат в обоих случаях имеет структуру с максимальным содержанием доступных для молекул метана малых полостей.

- Показано, что двойные гидраты метана с бромидом тетрабутиламмония и трибутилфосфиноксидом (вспомогательные компоненты) образуются за счет включения молекул метана в вакантные малые полости гидратного каркаса. В больших полостях замещения молекул/ионов вспомогательных компонентов на молекулы метана не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.Г., Макогон Ю.Ф., Тербин Ф.А. и др. // Открытия СССР 1968–1969 гг. М.: ЦНИИПИ, 1970.
2. Milkov A.V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? // *Earth-Science Reviews*. – 2004. – V. 66, №3. – P. 183-197.
3. Чапов А., Anderson R., Tohidi, B. Low-Pressure Hydrogen Storage in Semi-clathrate Hydrates of Quaternary Ammonium Compounds // *JACS*. – 2007. – V. 129, №4. – P. 746-747.
4. Wang W., Carter B., Bray C., Steiner A., Bacsa J., Jones J., Cropper C., Khimyak Ya., Adams D., Cooper A. Reversible Methane Storage in a Polymer-Supported Semi-Clathrate Hydrate at Ambient Temperature and Pressure // *Chemistry of Materials*. – 2009. – V. 21, №16. – P. 3810-3815.
5. Eslamimanesh A., Mohammadi A. H., Richon D., Naidoo P., Ramjugernath D. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies // *J. Chem. Thermodyn*. – 2012. – V. 46. – P. 62-71.
6. Gudmundsson J. S.; Mork M.; Graff O. F. Hydrate Non-Pipeline Technology // *Proc. of the 4th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2002)*. – Yokohama, Japan, 2002.
7. Powell H.M. The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds // *J. Chem. Soc*. – 1948. – V. 16. – P. 61-73.
8. Jeffrey G.A. Hydrate inclusion compounds. In: J.E.D. Davies, J.L. Atwood, D.D. MacNicol, F. Vogtle (Eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. – Oxford: Elsevier Science Ltd., 1996. – P. 757-789.
9. Дядин Ю.А., Терехова И.С., Родионова Т.В., Солдатов Д.В. Полвека клатратной химии // *Журнал структурной химии*. – 1999. – Т. 40, №5. – С. 797-808.
10. Sloan E. D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd edition. / Ed. by James G. Speight Boca Raton – London – New-York: CRC Press, 2007. – 731 p.
11. Allen K.W. Polyhedral clathrate hydrates. VIII. The geometry of the polyhedra // *J. Chem. Phys*. – 1964. – V. 41, №3. – P. 840-844.
12. Дядин Ю.А., Удачин К.А. Клатратные полигидраты пералкилониевых солей и их аналогов // *Ж. структ. химии*. – 1987. – Т. 28, № 3. – С. 75-116.

13. Gough S.R., Davidson D.W. Composition of tetrahydrofuran hydrate and the effect of pressure of the decomposition // *Can. J. Chem.* – 1971. – V. 49, №16. – P. 2691-2699.
14. Cady G.H. Composition of clathrate gas hydrates of hydrogen sulfide, xenon, sulfur dioxide, chlorine, chloromethane, bromomethane, difluorochloromethane, difluorodichloromethane, and propane // *J. Phys. Chem.* – 1983. – V. 87, №22. – P. 4437–4441.
15. Jeffrey G.A., McMullan R.K. *The Clathrate Hydrates* // *Prog. Inorg. Chem.* – 1967. – V. 8. – P. 43-108.
16. Davidson D.W. Ch.3. Clathrate hydrates. In: F. Franks (Eds.), *Water. A comprehensive treatise. V.2. Water crystalline hydrates. Aqueous solutions of simple non-electrolytes.* – N.-Y.: Plenum Press, 1973. – P. 115-234.
17. Jeffrey G.A. Hydrate inclusion compounds. In: J.E.D. Davies, J.L. Atwood, D.D. MacNicol (Eds.), *Inclusion Compounds.* – London: Academic Press, 1984. – P. 135-190.
18. Ripmeester J.A., Ratcliffe C.I., Tse J.S. J. The Nuclear Magnetic-Resonance of Xe¹²⁹ Trapped in Clathrates and Some Other Solids // *Chem. Soc. Faraday Trans. I.* – 1988. – V. 84, №11. – P. 3731-3745.
19. Ripmeester J.A., Tse J.S., Ratcliffe C.I., Powell B.M. A New Clathrate Hydrate Structure // *Nature.* – 1987. – V. 325, №6100. – P. 135-136.
20. Ripmeester J.A., Ratcliffe C.I., Klug D.D., Tse J.S. Molecular Perspectives on Structure and Dynamics in Clathrate Hydrates // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* – 1994. – V. 715. – P.161-176.
21. Ripmeester J.A., Ratcliffe C. I., McLaurin G.E. *The role of heavier hydrocarbons in hydrate formation* // in: AIChE. Spring Meeting, Session 44, Hydrates in the Gas Industry. – Houston, TX, 1991.
22. Udachin K.A., Ratcliffe C.I., Enright G.D., Ripmeester J.A. Structure H hydrate: A single crystal diffraction study of 2, 2-dimethylpentane 5 (Xe, H₂S)·34H₂O // *Supramol. Chem.* – 1997. – V. 8, №. 3. – P. 173-176.
23. Mooijer-van den Heuvel M. M., Peters C. J., de Swaan Arons J. Gas hydrate phase equilibria for propane in the presence of additive components // *Fluid phase equilib.* – 2002. – V. 193, №.1. – P. 245-259.

24. 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. – V. 182, №. 1. – P. 97-110.
25. Allen K. W., Jeffrey G. A. On the structure of bromine hydrate // *J. Chem. Phys.* – 1963. – V. 38, №. 9. – P. 2304-2305.
26. Dyadin Y. A., Bondaryuk I. V., Zhurko F. V. Inclusion compounds // J.L. Atwood, J.E.D. Davies, and D.D. MacNicol (eds.). – 1991. – V. 5. – P. 213-275.
27. Gough S.R., Garg S.K., Ripmeester J.A., Davidson D.W. Isoxazole Hydrate // *Can. J. Chem.* – 1974. – V. 52, №. 18. – P. 3193-3195.
28. Gough S. R., Ripmeester J. A., Davidson D. W. 1, 4-Dioxane hydrate: Dielectric absorption by a nondipolar enclathrated molecule // *Can. J. Chem.* – 1975. – V. 53, №. 15. – P. 2217-2222.
29. Udachin K. A., Ratcliffe C. I., Ripmeester J. A. A dense and efficient clathrate hydrate structure with unusual cages // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 113, №. 7. – P. 1343-1345.
30. McMullan R.K., Jeffrey G.A., Jordan T.H. Polyhedral clathrate hydrates. XIV. The structure of $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2 \cdot 9\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ // *J. Chem. Phys.* – 1967. – V. 47 – P. 1229-1234.
31. Dyadin Y. A., Aladko E. Y., Larionov E. G. Decomposition of methane hydrates up to 15 kbar // *Mendeleev commun.* – 1997. – V. 7, №. 1. – P. 34-35.
32. Loveday J.S., Nelmes R.J., Guthrie M., Klug D.D., Tse J.S. Transition from cage clathrate to filled ice: the structure of methane hydrate III // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 87, №. 21. – P. 215501.
33. Loveday, J.S., Nelmes, R.J., Klug, D.D., Tse, J.S., Desgreniers, S. Structural systematics in the clathrate hydrates under pressure // *Can. J. Phys.* – 2003. – V. 81, №. 1-2. – P. 539-544.
34. Kursonov, A.V., Komarov, V.Y., Voronin, V.I., Teplykh, A.E., Manakov, A.Y. New Clathrate Hydrate Structure: High-Pressure Tetrahydrofuran Hydrate with One Type of Cavity // *Angew. Chem. Intl. Ed.* – 2004. – V. 43, №. 22. – P. 2922-2924.
35. Davidson D. W., Ripmeester J. A. Clathrate ices—Recent results // *J. Glaciology.* – 1978. – V. 21, №. 85. – P. 33-49.
36. Manakov A.Y., Kosyakov V.I., Solodovnikov S.F. Structural Chemistry of Clathrate Hydrates and Related Compounds // *Comprehen Supramolecular Chemistry II.* – 2017. – V. 7. – P. 161–206.

37. Dyadin, Y.A., Zhurko, F.V., Bondaryuk, I.V., Zhurko, G.O. Clathrate formation in water-cyclic ether systems at high pressures // *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.* – 1991. – V. 10, №. 1. – P. 39-56.
38. Udachin K. A., Ripmeester J. A. A complex clathrate hydrate structure showing bimodal guest hydration // *Nature.* – 1999. – V. 397, №. 6718. – P. 420.
39. McMullan R., Jeffrey G. A. Hydrates of the Tetra n-butyl and Tetra i-amyl Quaternary Ammonium Salts // *J. Chem. Phys.* – 1959. – V. 31, №. 5. – P. 1231-1234.
40. Wilson G. J., Davidson D. W. Dielectric evidence for acetone hydrate // *Can. J. Chem.* – 1963. – V. 41, №. 2. – P. 264-273.
41. Ripmeester J. A., Davidson D. W. Some new clathrate hydrates // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1977. – V. 43, №. 3-4. – P. 189-195.
42. Ripmeester J.A., Davidson D.W. ^{129}Xe nuclear magnetic resonance in the clathrate hydrate of xenon // *J.Mol.Struct.* – 1981. - V.75. - P.67-72.
43. Davidson, D. W., Handa, Y. P., Ratcliffe, C. I., Tse, J. S., & Powell, B. M. The ability of small molecules to form clathrate hydrates of structure II // *Nature.* – 1984. – V. 311, №.5982. – P. 142-143.
44. Davidson, D. W., Garg, S. K., Gough, S. R., Handa, Y. P., Ratcliffe, C. I., Tse, J. S., & Ripmeester, J. A. Some structural and thermodynamic studies of clathrate hydrates // *Clathrate Compounds, Molecular Inclusion Phenomena, and Cyclodextrins.* – Springer Netherlands, 1984. – P. 231-238.
45. Fowler D.L., Loebenstein W.A., Pall D.B., Kraus C. A. Some Unusual Hydrates of Quaternary Ammonium Salts // *J. Am. Chem. Soc.* – 1940. – V. 62, №5. – P. 1140-1142.
46. Pickering S. U. Isolation of two predicted hydrates of nitric acid // *Journal of the Chemical Society, Transactions.* – 1893. – V. 63. – P. 436-443.
47. W. S. Somerville. An Investigation of the Degrees of Hydration of the Alkyl Amines in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem.* – 1931. – V. 35, №8. – P. 2412-2433.
48. Beurskens G., Jeffrey G. A., McMullan R. K. Polyhedral clathrate hydrates. VI. Lattice type and ion distribution in some new peralkyl ammonium, phosphonium, and sulfonium salt hydrates // *J. Chem. Phys.* – 1963. – V. 39, №. 12. – P. 3311-3315.
49. Jeffrey G. A., McMullan R. K. Polyhedral Clathrate Hydrates. IV. The Structure of the Tri n-Butyl Sulfonium Fluoride Hydrate // *J. Chem. Phys.* – 1962. – V. 37, №. 10. – P. 2231-2239.

50. Beurskens P. T., Jeffrey G. A. Polyhedral Clathrate Hydrates. VII. Structure of the Monoclinic Form of the Tri-n-Butyl Sulfonium Fluoride Hydrate // J. Chem. Phys. – 1964. – V. 40, №. 10. – P. 2800-2810.
51. Солодовников С.Ф., Полянская Т.М., Алексеев В.И., Дядин Ю.А., Бакакин В.В. Кристаллическая структура клатратного гидрата бромиды тетраизоамилфосфония (изо- C_5H_{11}) $_4PBr \cdot 32H_2O$ // Кристаллография. – 1979. – Т. 24, №. 2. – С. 357-360.
52. Алексеев В.И., Гатилов Ю.В., Полянская Т.М., Бакакин В.В., Дядин Ю.А., Гапоненко Л.А. Особенности формирования гидратного каркаса вокруг гидрофобно-гидрофильного ядра в кристаллической структуре клатратного 34,5-водного три-н-бутилфосфиноксида // Журнал структурной химии. – 1982. – Т. 23, №. 3. – С. 86-91.
53. Яковлев И.И., Бондарюк И.В., Дядин Ю.А. Взаимная растворимость в системах вода – аминокзамещенные фосфиноксиды // ВИНТИ. – 1971. – №. 3768-71. – С. 1-10.
54. Яковлев И.И., Бондарюк И.В., Дядин Ю.А. Влияние молекулярного веса и структуры молекул неэлектролита на взаимную растворимость с водой // ВИНТИ. – 1972. – №. 4778-72. – С. 1-15.
55. Аладко Е.Я., Дядин Ю.А. Клатратообразование под давлением в системе $H_2O - CH_3(C_4H_9)_2PO$ // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. Наук. – 1982. – № 1. – С. 77-80.
56. Дядин Ю.А., Бондарюк И.В., Яковлева Н.И., Яковлев И.И., Богомолова Т.А. Полигидраты в системах $H_2O-(n-C_4H_9)_3XO$ ($X = N, P, As$) // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. Наук. – 1974. – Т. 12, № 5. – С. 25-29.
57. Дядин Ю.А., Бондарюк И.В., Русакова Т.А., Зеленин Ю.М. ВИНТИ. – 1980. – №. 4185-80.
58. Николаев А.В., Блищенко Н.С., Дядин Ю.А., Яковлев И.И., Миронова З.Н. Фазовые диаграммы двойных систем вода – аминокпроизводные триалкилфосфиноксидов в области кристаллизации и расслоения // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. – 1969. – Т. 14. – №6. – С. 3-8.
59. Feil D., Jeffrey G. A. The Polyhedral Clathrate Hydrates, Part 2. Structure of the Hydrate of Tetra Iso-Amyl Ammonium Fluoride // The Journal of Chemical Physics. – 1961. – V. 35, №. 5. – P. 1863-1873.

60. Bonamico M., Jeffrey G. A., McMullan R. K. Polyhedral Clathrate Hydrates. III. Structure of the Tetra n-Butyl Ammonium Benzoate Hydrate // The Journal of Chemical Physics. – 1962. – V. 37, №. 10. – P. 2219-2231.
61. McMullan R. K., Bonamico M., Jeffrey G. A. Polyhedral clathrate hydrates. V. structure of the tetra-n-butyl ammonium fluoride hydrate // The Journal of Chemical Physics. – 1963. – V. 39, №. 12. – P. 3295-3310.
62. Shimada, W., Shiro, M., Kondo, H., Takeya, S., Oyama, H., Ebinuma, T., & Narita, H. Tetra-n-butylammonium bromide–water (1/38) // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2005. – V. 61, №. 2. – P. 65-66.
63. Аладко Л.С., Дядин Ю.А., Родионова Т.В., Терехова И.С. Клатратные гидраты галогенидов тетрабутиламмония и тетраизоамиламмония // Журнал структурной химии. – 2002. – V. 43, № 6. – P. 990-994.
64. Дядин Ю.А., Яковлев И.И., Бондарюк И.В. Система вода – тетра-н-бутиламмоний бромистый. Клатратные гидраты // Доклады АН СССР – 1972. – Т. 203, № 5. – С. 1068-1071.
65. Pickering S. U. The hydrate theory of solutions. Some compounds of the alkyl-amines and ammonia with water //Journal of the Chemical Society, Transactions. – 1893. – Т. 63. – С. 141-195.
66. Glew D. N. Some stoicheiometric gas hydrates // Nature. – 1959. – V. 184, №. 4685. – P. 545-546.
67. McMullan R. K., Jordan T. H., Jeffrey G. A. Polyhedral Clathrate Hydrates. XII. The Crystallographic Data on Hydrates of Ethylamine, Dimethylamine, Trimethylamine, n-Propylamine (Two Forms), iso-Propylamine, Diethylamine (Two Forms), and tert-Butylamine //The Journal of Chemical Physics. – 1967. – V. 47, №. 4. – P. 1218-1222.
68. Jeffrey G. A. Water structure in organic hydrates // Accounts of Chemical Research. – 1969. – V. 2, №. 11. – P. 344-352.
69. Boutron P., Kaufmann A. Metastable states in the system water–ethanol. Existence of a second hydrate; curious properties of both hydrates // The Journal of Chemical Physics. – 1978. – V. 68, №. 11. – P. 5032-5041.
70. Николаев А.В., Дядин Ю.А., Яковлев И.И. О природе взаимодействия в системах три-н-бутилфосфиноксид ТБФО – H₂O, ТБФО – D₂O // Докл. АН СССР – 1966. – Т. 170, №1 . – С. 110-113.

71. Богатырева С.В. Клатратообразование в системах вода — триалкиламин (фосфин) оксид: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.01. – Новосибирск: АН СССР. Ордена Ленина Сибирское отделение. Институт неорганической химии, 1989. – 135 с.
72. Glew D.N., Mak H.D., Rath N.S. Part VII. Water shell stabilization by interstitial nonelectrolytes. Hydrogen-bonded solvent systems. In: A.K. Covington, P. Jones (Eds.), *Aqueous non-electrolyte solutions*. – London: Taylor & Francis Ltd., 1968. – P. 185-193.
73. Lee H., Seo Y., Seo Y. T., Moudrakovski I. L., Ripmeester J. A. Recovering methane from solid methane hydrate with carbon dioxide // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2003. – V. 42, №. 41. – P. 5048-5051.
74. Nakano S., Ohgaki K. Relative cage-occupancy of CO₂-methane mixed hydrate // *Journal of chemical engineering of Japan*. – 2000. – V. 33, №. 3. – P. 554-556.
75. Shimada W., Ebinuma T., Oyama H., Kamata Y., Takeya S., Uchida T., Nagao J., Narita H. Separation of gas molecule using tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate crystals // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2003. – V. 42, №. 2A. – P. 129-131.
76. Kamata Y., Oyama H., Shimada W., Ebinuma T., Takeya S., Uchida T., Nagao J., Narita H. Gas separation method using tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 43, №. 1R. – P. 362-365.
77. Stupin D., Stravitnaya O. S. The sorption of sulphur dioxide by the clathrate hydrates of tetrabutylammonium bromide and acetate // *Russian journal of physical chemistry*. – 1991. – V. 65, №. 5. – P. 672-675.
78. Stupin D., Stravitnaya O. S. The sorption of sulphur dioxide by the clathrates of tetrabutylammonium and tetraisopentylammonium phthalates // *Russian journal of physical chemistry*. – 1991. – V. 65, №. 5. – P. 670-672.
79. Lee Y., Lee D., Lee J-W., Seo Y. Enclathration of CO₂ as a co-guest in structure II hydrates and its implications for CO₂ capture and sequestration // *Applied Energy*. – 2016. – V. 163. – P. 51-59.
80. Kim E., Lee S., Lee J. D., Seo Y. Enclathration of tert-butyl alcohol in sII hydrates and its implications in gas storage and CO₂ sequestration // *Fuel*. – 2016. – V. 164. – P. 237-244.

81. Pascal C., Anthony D., Laurence F., Salem J. Characterization of mixed CO₂+TBPB hydrates for refrigeration applications // Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011). – Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011.
82. Fournaison L., Delahaye A., Chatti I., Petitet J.P. CO₂ hydrates in refrigeration processes // Industrial & engineering chemistry research. – 2004. – V. 43, №. 20. – P. 6521-6526.
83. Marinhas S., Delahaye A., Fournaison L., Dalmazzone D., Furst W., Petitet J.P. Modelling of the available latent heat of a CO₂ hydrate slurry in an experimental loop applied to secondary refrigeration // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2006. – V. 45, №. 3. – P. 184-192.
84. Mahmoudi B., Naeiji P., Varaminian F. Study of tetra-n-butylammonium bromide and tetrahydrofuran hydrate formation kinetics as a cold storage material for air conditioning system // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – V. 214. – P. 96-100.
85. Daitoku T., Utaka Y. Separation characteristics of clathrate hydrates from a cooling plate for efficient cold energy storage // Applied Energy. – 2010. – V. 87, №. 8. – P. 2682-2689.
86. Park K. N., Hong S. Y., Lee J. W., Kang K. C., Lee Y. C., Ha M. G., Lee J. D. A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, B³⁺) // Desalination. – 2011. – V. 274, №. 1. – P. 91-96.
87. Chun M. K., Lee H., Ryu B. J. Phase equilibria of R22 (CHClF₂) hydrate systems in the presence of NaCl, KCl, and MgCl₂ // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2000. – V. 45, №. 6. – P. 1150-1153.
88. Seo Y., Lee H. A new hydrate-based recovery process for removing chlorinated hydrocarbons from aqueous solutions // Environmental science & technology. – 2001. – V. 35, №. 16. – P. 3386-3390.
89. Javanmardi J., Moshfeghian M. Energy consumption and economic evaluation of water desalination by hydrate phenomenon // Applied thermal engineering. – 2003. – V. 23, №. 7. – P. 845-857.
90. Li X.S., Xia Z.M., Chen Z.Y., Yan K.F., Li G., Wu H.J. Gas hydrate formation process for capture of carbon dioxide from fuel gas mixture // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. – V. 49, №. 22. – P. 11614-11619.

91. Park S., Lee S., Lee Y., Seo Y. CO₂ capture from simulated fuel gas mixtures using semiclathrate hydrates formed by quaternary ammonium salts // *Environmental science & technology*. – 2013. – V. 47, №. 13. – P. 7571-7577.
92. Заявка на патент 2009/0124520 США. Novel hydrate based systems / В. Tohidi. Оpub. 14.05.09.
93. Левин И.В., Глазков О.В., Полтавский Д.А. Технологии гидратного транспорта: перспективы в России, оценки применимости // Теоретические и практические аспекты исследований природных и искусственных газовых гидратов: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Якутск, 2011. – С. 106-114.
94. Shin K., Kim Y., Strobel T., Prasad P., Sugahara T., Lee H., Sloan D., Sum A., Koh C. Tetra-n-butylammonium borohydride semiclathrate: A hybrid material for hydrogen storage // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – V. 113, №. 23. – P. 6415-6418.
95. Заявка на патент WO/2009/042593 Hydrate formation for gas separation and transport / J.J. Waycuilis. Оpub. 02.04.2009.
96. Ricaurte M. CO₂ removal from a CO₂ – CH₄ gas mixture by hydrate formation evaluation of additives and operating conditions // *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*. – Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011.
97. Istomin V.A., Yakushev V.S. Gas-hydrates self-preservation effect. In: *Physics and Chemistry of Ice*. – Sapporo: Hokkaido University Press, 1992. – P. 136-140.
98. Якушев В.С. Экспериментальное изучение кинетики диссоциации гидрата метана при отрицательных температурах. // ЭИ ВНИИ Газпрома. Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – 1988. – Т. 4. – С. 11-14.
99. Stern L.A., Circone S., Kirby S.H., Durham W.B. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – V. 105. – P. 1756-1762.
100. Florusse L.J., Peters C. J., Schoonman J., Hester K.C., Koh C.A., Dec S.F., Marsh K.N., Sloan E.D. Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate // *Science*. – 2004. – V. 306, №. 5695. – P. 469-471.
101. Lee H., Lee J., Kim D.Y., Park J., Seo Y., Zeng, H., Moudrakovski I.L., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage // *Nature*. – 2005. – V. 434, №. 7034. – P. 743-746.
102. Sakamoto J., Hashimoto S., Tsuda T., Sugahara T., Inoue Y., Ohgaki K. Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on hydrogen+tetra-n-butyl ammonium

fluoride semi-clathrate hydrates // *Chemical Engineering Science*. – 2008. – V. 63, №. 24. – P. 5789-5794.

103. Makino T., Yamamoto T., Nagata K., Sakamoto H., Hashimoto S., Sugahara T., Ohgaki K. Thermodynamic stabilities of tetra-n-butyl ammonium chloride+H₂, N₂, CH₄, CO₂, or C₂H₆ semiclathrate hydrate systems // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2009. – V. 55, №. 2. – P. 839-841.

104. Hashimoto S., Sugahara T., Moritoki M., Sato H., Ohgaki K. Thermodynamic stability of hydrogen+ tetra-n-butyl ammonium bromide mixed gas hydrate in nonstoichiometric aqueous solutions // *Chemical Engineering Science*. – 2008. – V. 63, №. 4. – P. 1092-1097.

105. Дядин Ю.А., Ларионов Э.Г., Аладко Е.Я., Манаков А.Ю., Журко Ф.В., Микина Т.В., Комаров В.Ю., Грачев Е.В. Клатратообразование в системах вода - благородный газ (водород) при высоких давлениях // *Журнал Структурной Химии* – 1999. – Т. 40, № 5. – С. 974-980.

106. Dyadin Y.A., Larionov E.G., Manakov A.Y., Zhurko F.V., Aladko E.Y., Mikina T.V., Komarov V.Y. Clathrate hydrates of hydrogen and neon // *Mendeleev communications*. – 1999. – V. 9, №. 5. – P. 209-210.

107. Hashimoto S., Murayama S., Sugahara T., Sato H., Ohgaki K. Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on H₂+ tetrahydrofuran+ water and H₂+ tetra-n-butyl ammonium bromide+ water mixtures containing gas hydrates // *Chemical Engineering Science*. – 2006. – V. 61, №. 24. – P. 7884-7888.

108. Fan S., Li S., Wang J., Lang X., Wang Y. Efficient capture of CO₂ from simulated flue gas by formation of TBAB or TBAF semiclathrate hydrates // *Energy & Fuels*. – 2009. – V. 23, №. 8. – P. 4202-4208.

109. Arjmandi M., Chapoy A., Tohidi B. Equilibrium data of hydrogen, methane, nitrogen, carbon dioxide, and natural gas in semi-clathrate hydrates of tetrabutyl ammonium bromide // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2007. – V. 52, №. 6. – P. 2153-2158.

110. Lin W., Delahaye A., Fournaison L. Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO₂+ TBAB // *Fluid Phase Equilibria*. – 2008. – V. 264, №. 1. – P. 220-227.

111. Deschamps J., Dalmazzone D. Dissociation enthalpies and phase equilibrium for TBAB semi-clathrate hydrates of N₂, CO₂, N₂+ CO₂ and CH₄+ CO₂ // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2009. – V. 98, №. 1. – P. 113-118.

112. Mayoufi N., Dalmazzone D., Furst W., Dalahaye A., Fournaison L. CO₂ enclathration in hydrates of peralkyl-(ammonium/phosphonium) salts: stability conditions and dissociation enthalpies // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2009. – V. 55, №. 3. – P. 1271-1275.
113. Kamata Y., Yamakoshi Y., Ebinuma T., Oyama H., Shimada W., Narita H. Hydrogen sulfide separation using tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate (TBAB) hydrate // *Energy & Fuels*. – 2005. – V. 19, №. 4. – P. 1717-1722.
114. Shin K., Udachin K.A., Moudrakovski I.L., Leek D.M., Alavi S., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Methanol incorporation in clathrate hydrates and the implications for oil and gas pipeline flow assurance and icy planetary bodies // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2013. – V. 110, №. 21. – P. 8437-8442.
115. Yasuda K., Takeya S., Sakashita M., Yamawaki H., Ohmura R. Binary Ethanol–Methane Clathrate Hydrate Formation in the System CH₄ – C₂H₅OH – H₂O: Confirmation of Structure II Hydrate Formation // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113, №. 28. – P. 12598-12601.
116. Anderson R., Chapoy A., Haghghi H., Tohidi B. Binary ethanol–methane clathrate hydrate formation in the system CH₄ – C₂H₅OH – H₂O: phase equilibria and compositional analyses // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113, №. 28. – P. 12602-12607.
117. Makiya T., Murakami T., Takeya S., Sum A.K., Alavi S., Ohmura R. Synthesis and characterization of clathrate hydrates containing carbon dioxide and ethanol // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – V. 12, №. 33. – P. 9927-9932.
118. Lee J. W., Kang S. P. Spectroscopic identification on cage occupancies of binary gas hydrates in the presence of ethanol // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – V. 116, №. 1. – P. 332-335.
119. Zhurko F. V., Manakov A. Y., Kosyakov V. I. Formation of gas hydrates in the systems methane–water–ROH (ROH= ethanol, n-propanol, i-propanol, i-butanol) // *Chemical Engineering Science*. – 2010. – V. 65, №. 2. – P. 900-905.
120. Alavi S., Takeya S., Ohmura R., Woo T.K., Ripmeester J.A. Hydrogen-bonding alcohol-water interactions in binary ethanol, 1-propanol, and 2-propanol+ methane structure II clathrate hydrates // *The Journal of chemical physics*. – 2010. – V. 133, №. 7. – P. 074505.

121. Alavi S., Ohmura R., Ripmeester J. A. A molecular dynamics study of ethanol–water hydrogen bonding in binary structure I clathrate hydrate with CO₂ // *The Journal of chemical physics*. – 2011. – V. 134, №. 5. – P. 054702.
122. Chapoy A., Anderson R., Haghghi H., Edward T., Tohidi B. Can n-propanol form hydrate? // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2008. – V. 47, №. 5. – P. 1689-1694.
123. Yasuda K., Takeya S., Sakashita M., Yamawaki H., Ohmura R. Characterization of the clathrate hydrate formed with methane and propan-1-ol // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. – V. 48, №. 20. – P. 9335-9337.
124. Maekawa T. Equilibrium conditions for clathrate hydrates formed from methane and aqueous propanol solutions // *Fluid phase equilibria*. – 2008. – V. 267, №. 1. – P. 1-5.
125. Lee Y., Lee S., Jin Y.K., Seo Y. 1-Propanol as a co-guest of gas hydrates and its potential role in gas storage and CO₂ sequestration // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 258. – P. 427-432.
126. Østergaard K.K., Tohidi B., Anderson R., Todd A.C., Danesh A. Can 2-propanol form clathrate hydrates? // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2002. – V. 41, №. 8. – P. 2064-2068.
127. Ohmura R., Takeya S., Uchida T., Ebinuma T. Clathrate hydrate formed with methane and 2-propanol: confirmation of structure II hydrate formation // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2004. – V. 43, №. 16. – P. 4964-4966.
128. Lee Y., Lee S., Park S., Kim Y., Lee J.W., Seo Y. 2-Propanol as a co-guest of structure II hydrates in the presence of help gases // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2013. – V. 117, №. 8. – P. 2449-2455.
129. Park Y., Cha M., Shin W., Lee H., Ripmeester J.A. Spectroscopic observation of critical guest concentration appearing in tert-butyl alcohol clathrate hydrate // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – V. 112, №. 29. – P. 8443-8446.
130. Ohmura R., Uchida T., Takeya S., Nagao J., Minagawa H., Ebinuma T., Narita H. Phase equilibrium for structure-H hydrates formed with methane and either pinacolone (3, 3-dimethyl-2-butanone) or pinacolyl alcohol (3, 3-dimethyl-2-butanol) // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2003. – V. 48, №. 5. – P. 1337-1340.

131. Cha M., Shin K., Lee H. Spectroscopic identification of amyl alcohol hydrates through free OH observation // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2009. – V. 113, №. 31. – P. 10562-10565.
132. Kim E., Lee S., Lee J. D., Seo Y. Influences of large molecular alcohols on gas hydrates and their potential role in gas storage and CO₂ sequestration // *Chemical Engineering Journal.* – 2015. – V. 267. – P. 117-123.
133. Udachin K., Alavi S., Ripmeester J. A. Communication: Single crystal x-ray diffraction observation of hydrogen bonding between 1-propanol and water in a structure II clathrate hydrate // *The Journal of Chemical Physics.* – 2011. – V. 134, №. 12. – P. 121104.
134. Tsuda T., Amano Sh., Fujisawa Yu., Hashimoto Sh., Sugahara T., Ohgaki K. Enhancement of Hydrogen Storage Rate in Pre-Treated Semi-Clathrate Hydrates // *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011).* – Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011.
135. Ogata, K., Tsuda T., Amano S., Hashimoto S., Sugahara T., Ohgaki K. Hydrogen storage in trimethylamine hydrate: Thermodynamic stability and hydrogen storage capacity of hydrogen+ trimethylamine mixed semi-clathrate hydrate // *Chemical Engineering Science.* – 2010. – V. 65, №. 5. – P. 1616-1620.
136. Youn Y., Cha M., Lee H. Structural transition of trimethylamine semi-hydrate by methane inclusion // *Fluid Phase Equilibria.* – 2016. – V. 413. – P. 123-128.
137. Youn Y., Seol J., Cha M., Ahn Y.H., Lee H. Structural Transition Induced by CH₄ Enclathration and Cage Expansion with Large Guest Molecules Occurring in Amine Hydrate Systems // *Journal of Chemical & Engineering Data.* – 2014. – V. 59, №. 6. – P. 2004-2012.
138. Prasad P.S.R., Sugahara T., Sum A.K., Sloan E.D., Koh C.A. Hydrogen storage in double clathrates with tert-butylamine // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2009. – V. 113, №. 24. – P. 6540-6543.
139. Lee S., Lee Y., Park S., Seo Y. Structural transformation of isopropylamine semiclathrate hydrates in the presence of methane as a coguest // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2012. – V. 116, №. 45. – P. 13476-13480.
140. Park S., Kang H., Shin K., Seo Y., Lee H. Structural transformation and tuning behavior induced by the propylamine concentration in hydrogen clathrate hydrates // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2015. – V. 17, №. 3. – P. 1949-1956.

141. Shin W., Park S., Lee J.W., Seo Y., Koh D.Y., Seol J., Lee H. Structure transition from semi-to true clathrate hydrates induced by CH₄ enclathration // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116, №. 31. – P. 16352-16357.
142. Du J., Wang L. Equilibrium conditions for semi-clathrate hydrates formed with CO₂, N₂ or CH₄ in the presence of tri-n-butylphosphine oxide // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V. 53, №. 3. – P. 1234-1241.
143. Cha J.-H., Kim E.S., Lee K.S., Kang J.W., Kang J.W., Kim K.-S. Phase Equilibria and Dissociation Enthalpies of Tri-n-butylphosphine Oxide Semiclathrate Hydrates Incorporated with CH₄, CO₂, and H₂ // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2013. – V. 58, №. 12. – P. 3494-3498.
144. Du J., Wang L. Phase equilibrium measurements for clathrate hydrates of flue gas (CO₂+ N₂+ O₂) in the presence of tetra-n-butyl ammonium bromide or tri-n-butylphosphine oxide // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2015. – V. 88. – P. 96-100.
145. Du J., Li H., Wang L. Thermodynamic stability conditions, methane enrichment, and gas uptake of ionic clathrate hydrates of mine ventilation air // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 273. – P. 75-81.
146. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. – М.: Недра, 1992. – 236 с.
147. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
148. Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. – М.: ООО “ИРЦ Газпром”, 2004. – 508 с.
149. Seo Y.-P., Kim D.Y., Lee H., Lee J.-W., Moudrakowski I.L., Ripmeester J.A. Molecular behavior and guest distribution in the cages of CH₄+THF double hydrate // *Proc. of the Fifth International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2005)*. – Trondheim, Norway, 2005.
150. Platteeuw J. C., van der Waals J. H. Clathrate Solutions // *Advances in Chemical Physics*. – 1959. – V. 2. – C. 1-59.
151. NG H.-J. Hydrate phase composition for multicomponent gas mixtures // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 2000. – T. 912. – №. 1. – C. 1034-1039.
152. Kini R.A., Dec S.F., Sloan E.D. Measurement of CH₄+C₃H₈ hydrate composition via ¹³C NMR spectroscopy // *Proc. of the Fourth International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2002)*. – Yokohama, Japan, 2002.

153. Strobel T. A., Koh C. A., Sloan E. D. Hydrogen storage properties of clathrate hydrate materials // *Fluid Phase Equilibria*. – 2007. – V. 261, №. 1. – P. 382-389.
154. Ahmadloo F., Mali G., Chapoy A., Tohidi B. Gas Separation and Storage Using Semi-Clathrate Hydrates // *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008)*. – Vancouver, Canada, 2008.
155. Karimi A. A., Dolotko O., Dalmazzone D. Hydrate phase equilibria data and hydrogen storage capacity measurement of the system H_2 + tetrabutylammonium hydroxide+ H_2O // *Fluid Phase Equilibria*. – 2014. – V. 361. – P. 175-180.
156. Strobel T. A., Kim Y., Andrews G. S., Ferrell J. R., Koh C. A., Herring A. M., Sloan E. D. Chemical-clathrate hybrid hydrogen storage: storage in both guest and host // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130, №. 45. – P. 14975-14977.
157. Veluswamy H. P., Chin W. I., Linga P. Clathrate hydrates for hydrogen storage: the impact of tetrahydrofuran, tetra-n-butylammonium bromide and cyclopentane as promoters on the macroscopic kinetics // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39, №. 28. – P. 16234-16243.
158. Ogata K., Hashimoto Sh., Sugahara T., Moritoki M., Sato H., Ohgaki K. Storage capacity of hydrogen in tetrahydrofuran hydrate // *Chemical Engineering Science*. – 2008. – V. 63, №. 23. – P. 5714-5718.
159. Sowjanya Y., Prasad P. S. R. Formation kinetics & phase stability of double hydrates of C_4H_8O and CO_2/CH_4 : A comparison with pure systems // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2014. – V. 18. – P. 58-63.
160. Tsuda T., Ogata K., Hashimoto Sh., Sugahara T., Moritoki M., Ohgaki K. Storage capacity of hydrogen in tetrahydrothiophene and furan clathrate hydrates // *Chemical Engineering Science*. – 2009. – V. 64, №. 19. – P. 4150-4154.
161. Prasad P.S.R., Sugahara T., Sloan E.D., Sum A.K., Kph C.A. Structural transformations of sVI tert-butylamine hydrates to sII binary hydrates with methane // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – V. 113, №. 42. – P. 11311-11315.
162. Song B., Nguyen A. H., Molinero V. Can guest occupancy in binary Clathrate hydrates be tuned through control of the growth temperature? // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118, №. 40. – P. 23022-23031.
163. Papadimitriou N.I., Tsimpanogiannis I.N., Economou I.G., Stubos A.K. Evaluation of the Efficiency of Clathrate Hydrates in Storing Energy Gases // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2015. – V. 640, №. 1. – P. 012026.

164. Willow S. Y., Xantheas S. S. Enhancement of hydrogen storage capacity in hydrate lattices // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – V. 525. – P. 13-18.
165. Liu J., Hou J., Xu J., Liu H., Chen G., Zhang J. Ab initio study of the molecular hydrogen occupancy in pure H₂ and binary H₂-THF clathrate hydrates // *International journal of hydrogen energy*. – 2017. – V. 42, №. 27. – P. 17136-17143.
166. Belosludov R. V., Zhdanov R. K., Subbotin O. S., Mizuseki H., Kawazoe Y., Belosludov, V. R. Theoretical study of hydrogen storage in binary hydrogen-methane clathrate hydrates // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. – 2014. – V. 6, №. 5. – P. 053132.
167. Gharebeiglou M., Erfan-Niya H., Izadkhah S. Molecular dynamics simulation study on the structure II clathrate-hydrates of methane+ cyclic organic compounds // *Petroleum Science and Technology*. – 2016. – V. 34, №. 14. – P. 1226-1232.
168. Alavi S., Ripmeester J. A. Simulations of hydrogen gas in clathrate hydrates // *Molecular Simulation*. – 2017. – V. 43, №. 10-11. – P. 808-820.
169. Papadimitriou, N. I., Tsimpanogiannis, I. N., Economou, I. G., & Stubos, A. K. Storage of H₂ in clathrate hydrates: Evaluation of different force-fields used in Monte Carlo simulations // *Molecular Physics*. – 2017. – V. 115, №. 9-12. – P. 1274-1285.
170. Li A., Jiang L., Tang S. An experimental study on carbon dioxide hydrate formation using a gas-inducing agitated reactor // *Energy*. – 2017. – V. 134. – P. 629-637.
171. 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) // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2016. – V.35. – P. 1519-1534.
172. Veluswamy H. P., Kumar S., Kumar R., Rangsunvigit P., Linga P. Enhanced clathrate hydrate formation kinetics at near ambient temperatures and moderate pressures: Application to natural gas storage // *Fuel*. – 2016. – V. 182. – P. 907-919.
173. Ganji H., Manteghian M., Mofrad H. R. Effect of mixed compounds on methane hydrate formation and dissociation rates and storage capacity // *Fuel Processing Technology*. – 2007. – V. 88, №. 9. – P. 891-895.
174. Fan S., Yang L., Wang Y., Lang X., Wen Y., Lou X. Rapid and high capacity methane storage in clathrate hydrates using surfactant dry solution // *Chemical Engineering Science*. – 2014. – V. 106. – P. 53-59.

175. Ganji, H., Aalaie, J., Boroojerdi, S. H., & Rod, A. R. Effect of polymer nanocomposites on methane hydrate stability and storage capacity // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2013. – V. 112. – P. 32-35.
176. Hao S.Q., Kim S., Qin Y., Fu X.H. Enhanced methane hydrate storage using sodium dodecyl sulfate and coal // *Environmental chemistry letters*. – 2014. – V. 12, №. 2. – P. 341-346.
177. Yang L., Cui, G., Liu D., Fan S., Xie Y., Chen J. Rapid and repeatable methane storage in clathrate hydrates using gel-supported surfactant dry solution // *Chemical Engineering Science*. – 2016. – V. 146. – P. 10-18.
178. Prasad P.S.R., Sowjanya Y., Dhanunjana Chari V. Enhancement in methane storage capacity in gas hydrates formed in hollow silica // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118, №. 15. – P. 7759-7764.
179. Mu L., Liu B., Liu H., Yang Y., Sun C., Chen G. A novel method to improve the gas storage capacity of ZIF-8 // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22, №. 24. – P. 12246-12252.
180. Shi B.H., Yang L., Fan S.S., Lou X. An investigation on repeated methane hydrates formation in porous hydrogel particles // *Fuel*. – 2017. – V. 194. – P. 395-405.
181. Ghozatloo A., Hosseini M., Shariaty-Niassar M. Improvement and enhancement of natural gas hydrate formation process by Hummers' graphene // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2015. – V. 27. – P. 1229-1233.
182. Mofrad H.R., Ganji H., Nazari K., Kameli M., Rod A.R., Kakavand M. Rapid formation of dry natural gas hydrate with high capacity and low decomposition rate using a new effective promoter // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2016. – V. 147. – P. 756-759.
183. Borchardt I., Nickel W., Casco M., Senkovska I., Bon V., Wallacher D., Grimm N., Krause S., Silvestre-Albero J. Illuminating solid gas storage in confined spaces—methane hydrate formation in porous model carbons // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V. 18, №. 30. – P. 20607-20614.
184. Wang F., Meng H., Guo G., Luo S.J., Guo R.B. Methane Hydrate Formation Promoted by-SO³⁻-coated Graphene Oxide Nano-sheets // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2017. – V. 5, №. 8. – P. 6597-6604.

185. da Silva Lirio C. F., Pessoa F. L. P., Uller A. M. C. Storage capacity of carbon dioxide hydrates in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS) and tetrahydrofuran (THF) // *Chemical Engineering Science*. – 2013. – V. 96. – P. 118-123.
186. Zhang X., Li J., Wu Q., Wang C., Nan J. Experimental study on the effect of pore size on carbon dioxide hydrate formation and storage in porous media // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2015. – V. 25. – P. 297-302.
187. Sun D., Englezos P. Determination of CO₂ storage density in a partially water-saturated lab reservoir containing CH₄ from injection of captured flue gas by gas hydrate crystallization // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2017. – V. 95, №. 1. – P. 69-76.
188. Prado M. R., Cazares Y., Janda K. C. Toward the efficient production of methane/propane double hydrate // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. – V. 48, №. 11. – P. 5160-5164.
189. Prasad P. S. R., Chari V. D. Preservation of methane gas in the form of hydrates: Use of mixed hydrates // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2015. – V. 25. – P. 10-14.
190. Manteghian M., Safavi S. M. M., Mohammadi A. The equilibrium conditions, hydrate formation and dissociation rate and storage capacity of ethylene hydrate in presence of 1, 4-dioxane // *Chemical engineering journal*. – 2013. – V. 217. – P. 379-384.
191. Takeya S., Fujihisa H., Yamawaki H., Gotoh Y., Ohmura R., Alavi S., Ripmeester J. A. Phase Transition of a Structure II Cubic Clathrate Hydrate to a Tetragonal Form // *Angewandte Chemie*. – 2016. – V. 128, №. 32. – P. 9433-9437.
192. Yang L., Fan S., Wang Y., Lang X., Xie D. Accelerated formation of methane hydrate in aluminum foam // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – V. 50, №. 20. – P. 11563-11569.
193. Li F., Qian Q., Zhang S., Yan F., Yuan G. Porous silicon carbide/carbon composite microspherules for methane storage // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2007. – V. 16, №. 4. – P. 363-370.
194. Peng Y., Srinivas G., Wilmer C. E., Eryazici I., Snurr R. Q., Hupp J. T., Farha O. K. Simultaneously high gravimetric and volumetric methane uptake characteristics of the metal–organic framework NU-111 // *Chemical Communications*. – 2013. – V. 49, №. 29. – P. 2992-2994.

195. Kim D., Lee H. Phase behavior of gas hydrates in nanoporous materials // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2016. – V. 33, №. 7. – P. 1977-1988.
196. Veluswamy H. P., Kumar R., Linga P. Hydrogen storage in clathrate hydrates: current state of the art and future directions // Applied Energy. – 2014. – V. 122. – P. 112-132.
197. Ozaki M., Tomura S., Ohmura R., Mori Y. H. Comparative study of large-scale hydrogen storage technologies: Is hydrate-based storage at advantage over existing technologies? // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – M. 396 №. 7. – P. 3327-3341.
198. Rodionova T. V., Komarov V. Y., Villevald G. V., Karpova T. D., Kuratieva N. V., Manakov A. Y. Calorimetric and structural studies of tetrabutylammonium bromide ionic clathrate hydrates // The Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – V. 117, №. 36. – P. 10677-10685.
199. Dyadin Y. A., Larionov E. G., Mirinskij D. S., Mikina T. V., Aladko E. Y., Starostina L. I. Phase diagram of the Xe–H₂O system up to 15 kbar // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. – 1997. – V. 28, №. 4. – P. 271-285.
200. Ogienko A. G., Kurnosov A. V., Manakov A. Y., Larionov E. G., Ancharov A. I., Sheromov M. A., Nesterov A. N. Gas hydrates of argon and methane synthesized at high pressures: composition, thermal expansion, and self-preservation // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110, №. 6. – P. 2840-2846.
201. Hammersley A. P. FIT2D V9. 129 Reference Manual V3. 1 // Inter Rep ESRF98HA01, ESRF, Grenoble. – 1998.
202. Rupp B. XLAT—a microcomputer program for the refinement of cell constants // Scripta Metallurgica. – 1988. – V. 22, №. 1.
203. Дядин Ю.А., Аладко Л.С., Яковлев И.И. Клатратообразование в системах вода – соли четвертичных аммониевых оснований. II. Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем вода – бромид тетра-н-бутиламмония – S при 0°C (S = NH₄Br, HBr, CH₃COOH, (C₂H₅)₃N и n-C₄H₉NH₂) // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.–1971. – Т. 5. – С. 49-60.
204. Дядин Ю.А., Аладко Л.С., Яковлев И.И., Терехова И.С. Клатратообразование в системах вода – соли четвертичных аммониевых оснований. III. Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем вода – бромид тетра-н-бутиламмония – S при тем-

пературах от -2°C до $+10^{\circ}\text{C}$ ($\text{S}-\text{CH}_3\text{COOH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, NH_4Br). // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1972. – Т.1. – С. 55–61.

205. Дядин Ю.А., Яковлев И.И., Бондарюк И.В., Зеленина Л.С. Система вода – бромид тетра-*n*-бутиламмония. Клатратные гидраты // Доклады АН СССР. – 1972. – Т.203, № 5. – С. 1068–1071.

206. Lipkowski J., Komarov V. Y., Rodionova T. V., Dyadin Y. A., Aladko L. S. The structure of tetrabutylammonium bromide hydrate $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}\cdot 2\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ // Journal of Supramolecular Chemistry. – 2002. – V. 2, №. 4. – P. 435-439.

207. Gaponenko L. A., Solodovnikov S. F., Dyadin Y. A., Aladko L. S., Polyanskaya T. M. Crystallographic study of tetra-*n*-butylammonium bromide polyhydrates // Journal of Structural Chemistry. – 1984. – V. 25, №. 1. – P. 157-159.

208. Li D.L., Du J.W., Fan S.S., Liang D.Q., Li X.S., Huang N.S. Clathrate dissociation conditions for methane+ tetra-*n*-butyl ammonium bromide (TBAB)+ water // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2007. – V. 52, №. 5. – P. 1916-1918.

209. Lee S., Park S., Lee Y., Lee J., Lee H., Seo Y. Guest gas enclathration in semi-clathrates of tetra-*n*-butyl ammonium bromide: Stability condition and spectroscopic analysis // Langmuir. – 2011. – V. 27. – P. 10597-10603.

210. Gholinezhad J., Chapoy A., Tohidi B. Thermodynamic stability and self-preservation properties of semi-clathrate in methane + tetra-*n*-butylammonium bromide + water system // Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011). – Edinburgh, U.K., 2011.

211. Николаев А. В., Яковлев И. И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. – Наука, Сибирское отделение, 1975.

212. Дядин Ю.А. Фазовые равновесия в системах, содержащих уранилнитрат, азотную кислоту, воду и фосфоорганические экстрагенты: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.01. – Новосибирск: АН СССР. Сибирское отделение. Институт неорганической химии, 1967. – 24 с.

213. Rodionova T.V., Sizikov A.A., Komarov V.Y., Villevald G.V., Karpova T.D., Manakov A.Y. Semiclathrate Hydrates in Tri-*n*-butylphosphine Oxide (TBPO)–Water and TBPO–Water–Methane Systems // The Journal of Physical Chemistry B. – 2017. – V. 121, №. 18. – P. 4900-4908.

214. Sizikov A. A., Manakov A. Y. Double gas hydrate of isopropanol and methane // Fluid Phase Equilibria. – 2014. – V. 371. – P. 75-81.

215. Sizikov A. A., Manakov A. Y., Rodionova T. V. Methane capacity of double tetrabutylammonium bromide+ methane ionic clathrate hydrates // *Energy & Fuels*. – 2012. – V. 26, №. 6. – P. 3711-3716.
216. Murthy S. S. N. Detailed study of ice clathrate relaxation: evidence for the existence of clathrate structures in some water– alcohol mixtures // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1999. – V. 103, №. 40. – P. 7927-7937.
217. Ott J. B., Goates J. R., Waite B. A. (Solid+ liquid) phase equilibria and solid-hydrate formation in water+ methyl,+ ethyl,+ isopropyl, and+ tertiary butyl alcohols // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1979. – V. 11, №. 8. – P. 739-746.
218. Aladko L.S., Manakov A.Y., Ogienko A.G., Ancharov A.I. New data on phase diagram and clathrate formation in the system water–isopropyl alcohol // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. – 2009. – V. 63, №. 1-2. – P. 151-157.
219. Takeya S., Uchida T., Nagao J., Ohmura R., Shimada W., Kamata Y., Ebinuma T., Narita H. Particle size effect of CH₄ hydrate for self-preservation // *Chem. Eng. Sci.* – 2005. – V. 60. – P. 1383-1387.
220. Falenty A., Kuhs W. F. “Self-Preservation” of CO₂ Gas Hydrates: Surface Microstructure and Ice Perfection // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – V. 113, №. 49. – P. 15975-15988.
221. Hester K.C., Huo Z., Ballard A.L., Koh C.A., Miller K.T., Sloan, E.D. Thermal expansivity for sI and sII clathrate hydrates // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111, №. 30. – P. 8830-8835.
222. Seo Y., Lee J.W., Kumar R., Moudrakovski I.L., Lee H., Ripmeester J.A. Tuning the composition of guest molecules in clathrate hydrates: NMR identification and its significance to gas storage // *Chemistry–An Asian Journal*. – 2009. – V. 4, №. 8. – P. 1266-1274.
223. Collins M.J., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Nuclear magnetic resonance studies of guest species in clathrate hydrates: line-shape anisotropies, chemical shifts, and the determination of cage occupancy ratios and hydration numbers // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – P. 157-162.
224. Klauda J. B., Sandler S. I. Phase behavior of clathrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – V. 58, №. 1. – P. 27-41.

225. Parrish W. R., Prausnitz J. M. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1972. – V. 11, №. 1. – P. 26-35.
226. Green J. H. S. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part 12.—Vibrational assignment and calculated thermodynamic properties 0–1000 K of isopropyl alcohol // *Transactions of the Faraday Society*. – 1963. – V. 59. – P. 1559-1563.
227. Uchida T., Takeya S., Kamata Y., Ikeda I.Y., Nagao J., Ebinuma T., Narita H., Zatssepina O., Buffett B.A. Spectroscopic observations and thermodynamic calculations on clathrate hydrates of mixed gas containing methane and ethane: determination of structure, composition and cage occupancy // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – V. 106, №. 48. – P. 12426-12431.
228. Hester K.C., White S.N., Peltzer E.T., Brewer P.G., Sloan E.D. Raman spectroscopic measurements of synthetic gas hydrates in the ocean // *Marine Chemistry*. – 2006. – V. 98, №. 2. – P. 304-314.
229. Bobev S., Tait K. T. Methanol—inhibitor or promoter of the formation of gas hydrates from deuterated ice? // *American Mineralogist*. – 2004. – V. 89, №. 8-9. – P. 1208-1214.
230. Amel'kin S. V., Mel'nikov V. P., Nesterov A. N. Kinetics of growth of gas hydrates in dilute solutions of nonelectrolyte inhibitors // *Colloid journal*. – 2000. – V. 62, №. 4. – P. 401-406.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Манакову Андрею Юрьевичу за постановку задачи, помощь при выполнении работы и обсуждении полученных результатов, д.х.н. Солодовникову Сергею Федоровичу за ценные советы по оформлению работы, к.х.н. Огиенко Андрею Геннадьевичу и д.х.н. Манакову Андрею Юрьевичу за помощь в проведении РФА закаленных образцов гидратов, Кожемяченко Сергею Ивановичу за помощь в исследовании образцов методом КР-спектроскопии, всему коллективу лаборатории клатратных соединений ИНХ СО РАН за помощь, поддержку и обсуждение работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Были использованы следующие пространственные группы: лед 1h – $P6_3/mmc$; КС-II – $F d\bar{3}m$; КС-I – $P m\bar{3}n$. Длина волны: 1.5418 \AA .

Табл. П.1.1. Образец P5H14.8, лед1h, уточненные параметры элементарной ячейки $a=4.500\pm 0.010 \text{ \AA}$, $c=7.341\pm 0.004 \text{ \AA}$.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\theta$
0 1 0	22.792	22.816	-0.024
0 0 2	24.265	24.248	0.017
0 1 1	25.858	25.881	-0.023
0 1 2	33.516	33.537	-0.021
1 1 0	39.984	40.069	-0.085
0 1 3	43.681	43.676	0.005
1 1 2	47.318	47.387	-0.069

Табл. П.1.2. Образец P5H14.8, двойной гидрат КС-II, уточненный параметр элементарной ячейки $a=17.229\pm 0.017 \text{ \AA}$.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\theta$
1 1 3	17.069	17.068	0.001
2 2 2	17.831	17.833	-0.002
0 0 4	20.616	20.620	-0.004
3 1 3	22.490	22.494	-0.004
2 2 4	25.316	25.324	-0.008
1 1 5	26.888	26.888	-0.000
0 4 4	29.313	29.323	-0.010
1 3 5	30.686	30.699	-0.013
2 4 4	31.150	31.146	0.004
2 0 6	32.860	32.877	-0.017
5 3 3	34.108	34.124	-0.016
1 1 7	37.257	37.270	-0.013
1 3 7	40.189	40.203	-0.014
7 3 3	42.988	42.969	0.019
0 6 6	44.619	44.626	-0.007
5 1 7	45.584	45.598	-0.014
0 4 8	47.165	47.182	-0.017
1 1 9	48.081	48.113	-0.032
3 5 7	48.148	48.113	0.035
4 2 8	48.423	48.421	0.003

Табл. П.2.1. Образец P5H25.0, лед1h, уточненные параметры элементарной ячейки $a=4.492\pm 0.010 \text{ \AA}$, $c=7.343\pm 0.006 \text{ \AA}$.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\theta$
0 1 0	22.806	22.855	-0.049
0 0 2	24.261	24.240	0.021
0 1 1	25.870	25.914	-0.044
1 1 0	40.070	40.140	-0.070
0 2 1	48.451	48.400	0.052

Табл. П.2.2. Образец P5H25.0, двойной гидрат КС-II, уточненный параметр элементарной ячейки $\alpha=17.219\pm 0.007\text{\AA}$.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\theta$
1 1 3	17.078	17.078	-0.000
2 2 2	17.840	17.844	-0.004
4 0 0	20.628	20.632	-0.004
3 1 3	22.499	22.507	-0.008
2 2 4	25.331	25.339	-0.008
5 1 1	26.892	26.904	-0.012
0 4 4	29.328	29.340	-0.012
3 1 5	30.704	30.717	-0.013
2 4 4	31.133	31.164	-0.031
6 0 2	32.883	32.896	-0.013
5 3 3	34.130	34.144	-0.014
7 1 1	37.278	37.292	-0.014
1 3 7	40.212	40.227	-0.015
7 3 3	42.996	42.994	0.002
0 6 6	44.635	44.653	-0.018
7 1 5	45.607	45.625	-0.018
0 4 8	47.242	47.210	0.032
1 1 9	48.121	48.142	-0.021
8 2 4	48.451	48.450	0.001

Табл. П.3.1. Образец P5H29.9, ледIh, уточненные параметры элементарной ячейки $\alpha=4.504\pm 0.009\text{\AA}$, $c=7.335\pm 0.006\text{\AA}$.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\theta$
0 1 0	22.834	22.799	0.035
0 0 2	24.281	24.269	0.012
0 1 1	25.918	25.871	0.047
0 1 2	33.555	33.540	0.015
1 1 0	40.085	40.038	0.047
1 1 2	47.316	47.371	-0.055
0 2 1	48.331	48.287	0.044

Табл. П.3.2. Образец P5H29.9, двойной гидрат КС-II, уточненный параметр элементарной ячейки $\alpha=17.194\pm 0.004\text{\AA}$.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\theta$
1 1 3	17.120	17.103	0.017
2 2 2	17.881	17.870	0.011
0 0 4	20.672	20.662	0.010
3 1 3	22.549	22.540	0.009
4 2 2	25.383	25.376	0.007
3 3 3	26.948	26.944	0.004
0 4 4	29.384	29.384	0.000
1 3 5	30.761	30.763	-0.002
2 4 4	31.183	31.210	-0.027
6 0 2	32.943	32.945	-0.002
5 3 3	34.190	34.195	-0.005
1 1 7	37.343	37.348	-0.005
7 1 3	40.266	40.288	-0.022
7 3 3	43.055	43.060	-0.005
0 6 6	44.707	44.721	-0.014
5 1 7	45.679	45.695	-0.016
0 4 8	47.316	47.283	0.033
1 1 9	48.205	48.216	-0.011
4 2 8	48.534	48.525	0.009

Табл. П.4.1. Образец P5H50.2, лед1h, уточненные параметры элементарной ячейки $a=4.505\pm 0.008\text{\AA}$, $c=7.337\pm 0.003\text{\AA}$.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\theta$
0 1 0	22.814	22.791	0.023
0 0 2	24.257	24.261	-0.004
0 1 2	33.536	33.529	0.007
1 1 0	40.052	40.024	0.028
0 1 3	43.681	43.680	0.001
1 1 2	47.340	47.355	-0.015

Табл. П.4.2. Образец P5H50.2, гидрат метана КС-I, уточненный параметр элементарной ячейки $a=11.908\pm 0.007\text{\AA}$.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\theta$
1 1 2	18.252	18.249	0.003
2 2 2	25.926	25.920	0.006
3 1 2	28.056	28.037	0.019
0 0 4	30.036	30.017	0.019
4 0 1	31.020	30.964	0.056
1 1 4	31.909	31.885	0.024
2 1 4	34.545	34.517	0.028
4 2 3	40.838	40.808	0.03
3 3 4	44.409	44.358	0.051
1 3 5	45.071	45.041	0.030
5 2 3	47.111	47.043	0.068
6 0 2	48.344	48.341	0.003

Табл. П.4.3. Образец P5H50.2, двойной гидрат КС- II, уточненный параметр элементарной ячейки $a=17.206\pm 0.009\text{\AA}$.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\theta$
1 1 3	17.080	17.092	-0.012
2 2 2	17.844	17.858	-0.014
0 0 4	20.641	20.649	-0.008
3 1 3	22.520	22.524	-0.004
2 2 4	25.353	25.359	-0.006
3 3 3	26.928	26.925	0.003
0 4 4	29.363	29.364	-0.001
3 1 5	30.739	30.742	-0.003
2 4 4	31.207	31.189	0.018
2 0 6	32.921	32.923	-0.002
5 3 3	34.171	34.172	-0.001
1 3 7	40.257	40.260	-0.003
7 3 3	43.026	43.030	-0.004
0 6 6	44.689	44.690	-0.001
5 5 5	45.671	45.663	0.008
0 4 8	47.257	47.250	0.007
1 1 9	48.182	48.182	-0.000

Табл. П.5.1. Образец P10H35.1, лед1h, уточненные параметры элементарной ячейки $a=4.510\pm 0.010\text{\AA}$, $c=7.323\pm 0.004\text{\AA}$.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\theta$
0 1 0	22.823	22.765	0.058
0 0 2	24.309	24.286	0.023
0 1 1	25.912	25.845	0.067
0 1 2	33.573	33.529	0.044
1 1 0	39.951	39.978	-0.027
0 1 3	43.673	43.699	-0.026
0 2 1	48.168	48.221	-0.053

Табл. П.5.2. Образец P10H35.1, двойной гидрат КС- II, уточненный параметр элементарной ячейки $a=17.199\pm 0.007\text{\AA}$.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\theta$
3 1 1	17.116	17.098	0.018
2 2 2	17.882	17.864	0.018
0 0 4	20.671	20.656	0.015
1 3 3	22.543	22.533	0.010
2 2 4	25.380	25.369	0.011
3 3 3	26.943	26.936	0.007
0 4 4	29.381	29.375	0.006
3 1 5	30.753	30.754	-0.001
2 4 4	31.199	31.201	-0.002
6 0 2	32.926	32.935	-0.009
5 3 3	34.170	34.185	-0.015
7 1 1	37.323	37.337	-0.014
5 3 5	40.276	40.276	0.000
7 3 3	43.038	43.047	-0.009
0 6 6	44.678	44.707	-0.029
1 5 7	45.654	45.681	-0.027
0 4 8	47.238	47.268	-0.030
9 1 1	48.168	48.201	-0.033
4 2 8	48.512	48.510	0.002

Табл. П.6.1. Образец P10H76.9, лед1h, уточненные параметры элементарной ячейки $a=4.500\pm 0.015\text{\AA}$, $c=7.327\pm 0.004\text{\AA}$.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\theta$
0 1 0	22.816	22.818	-0.002
0 0 2	24.279	24.294	-0.015
0 1 1	25.923	25.894	0.029
0 1 2	33.559	33.573	-0.014
1 1 0	40.036	40.074	-0.038
0 1 3	43.678	43.739	-0.061
0 2 1	48.302	48.332	-0.030

Табл. П.6.2. Образец P10H76.9, гидрат метана КС-I, уточненный параметр элементарной ячейки $a=11.905\pm 0.013\text{\AA}$.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\theta$
1 1 2	18.258	18.254	0.004
2 2 2	25.923	25.926	-0.003
2 1 3	28.058	28.044	0.014
4 0 0	30.019	30.024	-0.005
1 1 4	31.908	31.893	0.015
2 1 4	34.538	34.525	0.013
4 2 3	40.840	40.818	0.022
1 3 5	45.090	45.052	0.038
5 2 3	47.074	47.054	0.020

Табл. П.6.3. Образец P10H76.9, двойной гидрат КС- II, уточненный параметр элементарной ячейки $a = 17.210 \pm 0.008 \text{ \AA}$.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\Delta 2\theta$
1 1 3	17.082	17.088	-0.006
2 2 2	17.860	17.854	0.006
4 0 0	20.647	20.644	0.003
1 3 3	22.517	22.519	-0.002
2 2 4	25.343	25.353	-0.010
3 3 3	26.926	26.919	0.007
0 4 4	29.361	29.357	0.004
3 1 5	30.733	30.735	-0.002
2 4 4	31.111	31.182	-0.071
6 0 2	32.908	32.915	-0.007
5 3 3	34.152	34.164	-0.012
2 2 6	34.538	34.571	-0.033
1 1 7	37.313	37.313	-0.000
1 3 7	40.240	40.251	-0.011
7 3 3	43.017	43.019	-0.002
0 6 6	44.651	44.679	-0.028
5 5 5	45.652	45.652	0.000
0 4 8	47.231	47.238	-0.007
9 1 1	48.169	48.171	-0.002
4 2 8	48.474	48.479	-0.005

Табл. П.7. Температуры разложения двойных гидратов, полученных из раствора $2\text{-PrOH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ при различных давлениях.

P, МПа	T, °C	P, МПа	T, °C	P, МПа	T, °C
0.29	-16.0	0.88	-7.2	2.19	-0.5
0.32	-15.4	1.46	-3.2	2.71	1.6
0.42	-13.2	1.49	-2.9	2.84	1.8
0.66	-10.2	1.49	-3.9	2.98	2.3
0.67	-9.4	1.55	-3.0	3.06	2.5
0.84	-7.0	1.74	-2.8	3.21	3.0
0.84	-7.8	1.74	-3.0	4.01	4.5
0.88	-7.3	1.89	-2.0	5.30	7.2