

На правах рукописи

СИЗИКОВ Артем Александрович

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

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор химических наук, заведующий лабораторией
Манаков Андрей Юрьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник
Бажин Николай Михайлович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
г. Новосибирск

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Захаров Борис Александрович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва

Защита диссертации состоится «28» марта 2018г. в 10-00час
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «01» февраля 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 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 тетрагидраммония 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 (ТБАБ), трибутилфосфиноксидом (ТБФО) 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**:
- 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;
 - исследование образцов закаленных двойных гидратов, образующихся в системе ТБФО – метан – вода;
 - определение составов и структур соединений, образующихся в системе изопропанол – метан – вода, анализ распределения гостевых молекул различного сорта в полостях гидратного каркаса.

Научная новизна. 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. 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 температуре 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 ИНХ 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.

На защиту выносятся:

- данные о составах и структурах соединений, образующихся в системах ТБАБ – метан – вода, 2-пропанол – метан – вода и ТБФО – метан – вода;
- данные об областях устойчивости двойных гидратов в трехкомпонентных системах ТБАБ – метан – вода, 2-пропанол – метан – вода;
- данные о распределении гостевых молекул в полостях различного сорта гидратных каркасов, реализующихся в указанных в п.1 системах;
- данные о газосодержании образцов двойных гидратов метана и бромида 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 характеристизации 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 РФ, 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 15 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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность выбранной тематики, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору публикаций по исследованию газовых гидратов. Кратко рассмотрены типы и структуры клатратных гидратов, проведен подробный обзор исследования двойных гидратов для целей хранения и транспортировки метана и водорода, составов этих соединений, а также способов повышения газосодержания и скорости образования гидратов. На основе анализа литературных данных приводится заключение об актуальности данной тематики, и определяются основные направления исследования.

Во *второй главе* приведена экспериментальная часть работы, в которой описаны используемые реактивы, методики приготовления образцов закаленных гидратов, способ получения спрессованных двойных гидратов изопропанола для дальнейшего изучения явления самоконсервации двойных гидратов, метод дифференциального термического анализа при давлении до 50 МПа для измерения температур разложения гидратов, метод скачка давления для исследования равновесных кривых образования/разложения двойного гидрата изопропанола и метана и методы исследования физико-химических свойств изучаемых тройных систем.

Для выполнения работ привлекалось следующее оборудование и экспериментальные установки: дифрактометр Bruker D8 Advance ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), оборудованный низкотемпературной приставкой ТТК 450 Anton Paar, тепловизор NEC-San, спектры комбинационного рассеяния записывались на Triplemate SPEX спектрометре, оборудованном мультисканальным детектором LN-1340PB, Princeton Instruments и самодельной низкотемпературной приставкой. Остальное экспериментальное оборудование является авторским и изготовлено в ИНХ СО РАН: автоклавы высокого давления для синтеза образцов двойных гидратов,

установки скачка давления для определения равновесных условий образования/разложения гидратов, термоволюмометрии для прямого определения состава гидрата и температурного характера разложения образца, установка для изучения гидратов методом дифференциального термического анализа под давлением, форма для гидравлического пресса, позволяющая получать и извлекать при отрицательных температурах образцы спрессованных гидратов.

Третья глава состоит из 3 разделов, в которых освещены полученные экспериментальные результаты и их обсуждение.

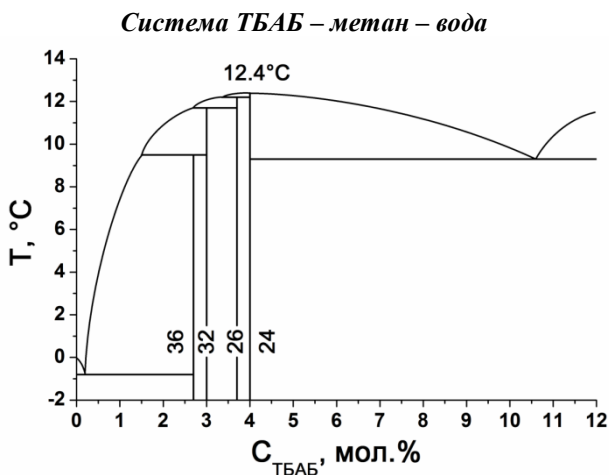


Рис. 1. Фрагмент T - x фазовой диаграммы двухкомпонентной системы ТБАБ – вода при атмосферном давлении [7].

На линиях состава гидратов ТБАБ отмечены соответствующие гидратные числа

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.% (растворы (р1), (р2) и (р3) (табл. 1), 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·38Н₂O, а третий состав близок к составу ТБАБ·24Н₂O (рис. 2).

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

Раствор	$C_{\text{ТБАБ}}$, мол.%, (масс.%)	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 образ- ца ⁴⁾
(р1) ТБАБ·81.6Н ₂ O	1.2 (18.0)	6.5 МПа, 6°С	88.2; 18.4 83.3; 18.1	1.7 1.8	0.494 0.498	
(р2) ТБАБ·38.0Н ₂ O	2.6 (31.7)	6.5 МПа, 6°С	8.2; 26.6 6.4; 26.4	1.3 1.3	0.043 0.034	
(р3) ТБАБ·24.4Н ₂ O	4.1 (42.3)	6.5 МПа, 6°С	0; 24.3	1.4	-	0.192
(р4) ТБАБ·67.8Н ₂ O	1.5 (20.9)	5.0 МПа, 13°С	0; 21.4 0; 22.2	1.5 1.5	- -	
(р5) ТБАБ·161.2Н ₂ O	0.6 (10.0)	5.0 МПа, 13°С	0; 15.5 0; 13.7 0; 13.5	2.2 2.0 1.9	- - -	

1) V_1, V_2 – 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- $n\text{CH}_4 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$. Величина n рассчитана из предположения, что двойной гидрат – единственная фаза, содержащая ТБАБ.

3) Состав гидрата метана принят равным $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4) Масса гидрата рассчитана из предположения, что весь избыточный по отношению к стехиометрии двойного гидрата ТБАБ находится в форме ТБАБ·3Н₂O.

При проведении экспериментов без метана, мы получили кривые разложения различных фаз в зависимости от состава исходного раствора (рис. 2). Под давлением метана картина гидратообразования в системе значительно изменяется. Во всех случаях образуется двойной гидрат метана и ТБАБ, а избыточная по отношению к составу двойного гидрата вода связывается в гидрат метана КС-I. Забегая вперед, можно констатировать, что это наблюдение свидетельствует об ограниченных возможностях замещения катиона ТБА на метан в больших полостях гидратного каркаса.

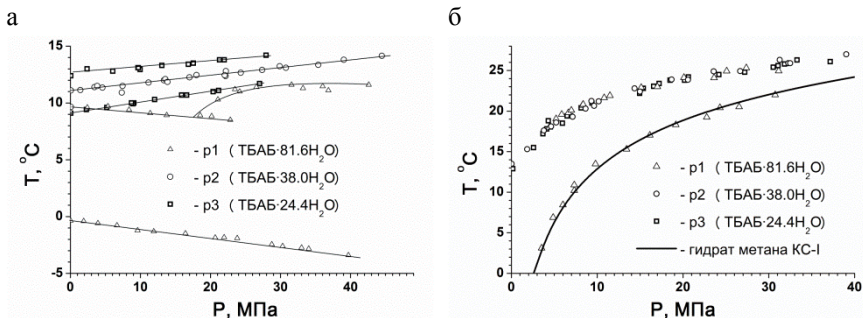


Рис. 2. Температуры разложения гидратов, образующихся из водных растворов ТБАБ под давлением (а) и под давлением метана (б). Отнесение линий во всех случаях сделано на основе сопоставления температур регистрируемых тепловых эффектов при давлении близком к атмосферному с данными по фазовой диаграмме бинарной системы (рис.1).

Верхняя группа точек (б) соответствует разложению двойного гидрата ТБАБ и метана, синтезированного из растворов: Δ – раствор (р1) (1.2 мол.% ТБАБ);

o – раствор (р2)(2.6 мол.% ТБАБ); \square – раствор (р3) (4.1 мол.% ТБАБ)

Нижняя группа точек (б) соответствует разложению гидрата метана

После синтеза гидратов, полученных при взаимодействии растворов с разным содержанием ТБАБ и метана, их закаленные образцы исследовались методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и методом термоволюмометрии. 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. 2). Методами термоволюмометрии исследовано 10 образцов твердых фаз, полученных при взаимодействии метана с растворами ТБАБ различной концентрации (табл. 1). При обсуждении полученных результатов для простоты восприятия разделим их на три группы.

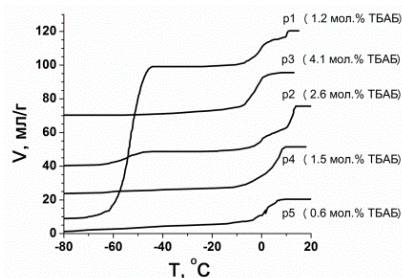


Рис. 3. Зависимость объема выделившегося метана от температуры закаленного образца. Условия синтеза и численные данные по объему выделившегося метана приведены в табл. 1.

(1) Образцы со значительно большим содержанием воды, чем в гидрате ТБАБ·38Н₂О (растворы (p1), (p4) и (p5)), исходные концентрации растворов ТБАБ равны 18.0, 20.9 и 10.0 масс. % (табл. 1). Если синтез образца проводился при *p, T*-условиях стабильности гидрата метана КС-I (раствор (p1)), то кривая газовыделения содержала две основных ступени в температурных диапазонах -60 – -45°С и -10 – 10°С (рис. 3). 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.

(2) Образцы с составом ТБАБ·38Н₂О (раствор (p2), табл. 1), синтезированные при *p, T*-условиях стабильности гидрата метана КС-I, имеют две ступени на кривых газовыделения (рис. 3). 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.

(3) Для образца состава ТБАБ·24.4Н₂О (раствор (p3)), синтезированного при *p, T*-условиях стабильности гидрата метана КС-I, на кривых газовыделения фиксировалась одна ступень по температуре соответствующая разложению двойного гидрата (рис. 3). Порошкограммы образца, полученного из этого раствора под давлением метана, соответствовали смеси как минимум двух фаз – гидрата ГС-I и неизвестной фазы (фаз).

Результаты всех экспериментов собраны в табл. 1. Во всех случаях содержание метана в двойном гидрате менее 3-х 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. 1). 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.

Система ТБФО – метан – вода

Гидрат ТБФО относится к структурному типу гидратов с орторомбической элементарной ячейкой (названа РС-I), со структурной стехиометрией ТБФО·34.5Н₂О (по аналитическим определениям ТБФО 32.3Н₂О – отметим, что как и в случае с гидратом ТБАБ·38Н₂О, 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 Т₂Р₂Н₂, 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.

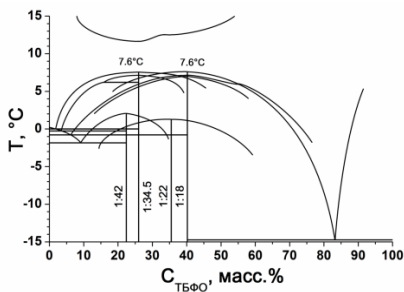


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы ТБФО — Н₂О. Построено по данным работы [8].
На линиях состава гидратов ТБФО указано соотношение количества молекул воды на одну молекулу ТБФО

Результаты измерения объемов газа, выделившегося на различных этапах процесса газовой выделения при разложении синтезированных образцов, а также условия синтеза и концентрации исходных растворов ТБФО приведены на рис. 5. Типичная кривая газовой выделения имеет вид двух ступеней (-60 и 10°C), как в случае с двойными гидратами ТБАБ и метана, если вода находится в избытке по отношению к стехиометрии

двойного гидрата ТБФО и метана. В случае если исходный раствор содержит более высокую концентрацию трибутилфосфиноксида, чем в двойном гидрате, разложение образца происходит в один этап при 10°C.

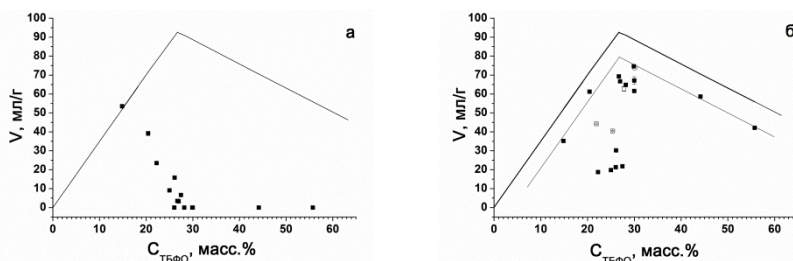


Рис. 5. Объемы метана, выделяющегося на различных этапах процесса газовойделения в зависимости от состава исходного раствора ТБФО (гидрат метана (а), двойной гидрат ТБФО и метана (б)).

Жирная линия (б) – газосодержание двойного гидрата ТБФО и метана при 100%-ном заполнении всех малых полостей,

тонкая линия (б) – расчетное газосодержание двойного гидрата ТБФО и метана при 85%-ном заполнении малых полостей.

■ – серия - 8.5±0.5 МПа, 1°C, □ – серия - 8.5±0.5 МПа, 13°C

Видно, что линия зависимости объема, выделившегося на 1-й стадии газа, от состава исходного раствора ТБФО имеет перелом на составе раствора около 28.1 масс.% ТБФО (рис. 5а). 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 4 группы (рис. 5б):

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

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

(3) 26 – 35 масс.% 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 масс.% 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 целом, согласно данным дифракционных исследований (рис. 6), двойной гидрат ТБФО и метана также относится к РС- I с параметрами элементарной ячейки $a = 23.47 - 23.52 \text{ \AA}$, $b = 19.94 - 19.99 \text{ \AA}$, $c = 12.11 - 12.14 \text{ \AA}$. Максимальным газосодержанием обладают образцы двойных гидратов, полученные из растворов ТБФО с концентрациями 26.0 – 30.0 масс.% (61.6 – 74.6 мл/г раствора).

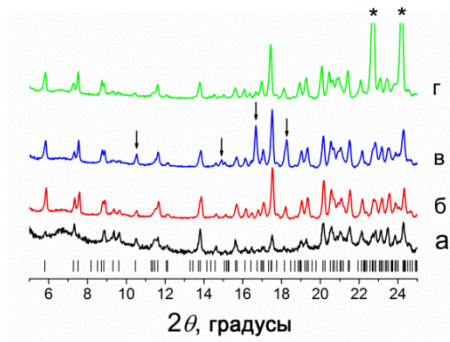


Рис. 6. Порошковые дифрактограммы образцов гидратов, синтезированных при $8.5 \pm 0.5 \text{ МПа}$, 1°C из растворов ТБФО с концентрациями 44.2 (а), 28.2 (б), и 20.4 (в, г) масс.%. Дифрактограммы получены при -100°C (а, б, в) и -20°C (г).

*Положение рефлексов гидрата РС-I отмечено вертикальными линиями, положение рефлексов фаз гидрата метана КС-I и льда Ih отмечено ↓ и *, соответственно*

Система изопропанол – метан – вода

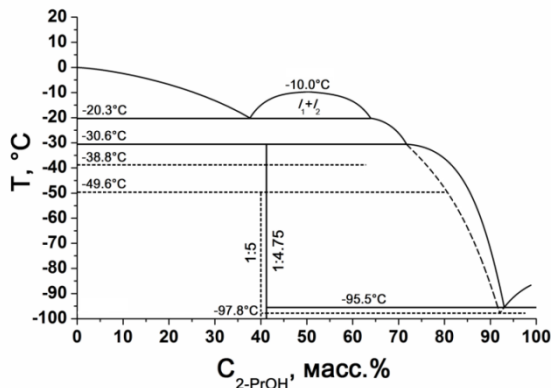


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы вода – 2-PrOH (построена на основе [9]).

На линиях состава гидратов 2-PrOH указано соотношение количества молекул воды на одну молекулу 2-PrOH

Двойной гидрат изопропанола и метана был синтезирован из водных растворов изопропанола с различным составом (табл. 2). 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 изопропанола в исходном растворе (гидратное число).

Для каждой из серий с давлением синтеза образцов 5 и 10 МПа проявлялись кривые газовой выделения только двух типов, причем качественный вид ступеней для каждого типа кривых практически совпадал и не зависел от давления синтеза. Типичные экспериментальные термоволюметрические кривые для образцов P5Hn представлены на рис.8.

Т а б л и ц а 2

Составы двойных гидратов изопропанола 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. % (масс. %)	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

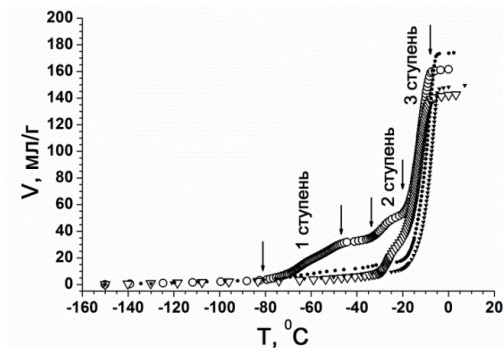


Рис. 8. Типичные кривые газовыделения (условия синтеза 5 МПа, 1°C).
 ○ – образец, синтезированный из раствора 2-PrOH·40.3H₂O,
 △ – из раствора 2-PrOH·20.0H₂O.
 ◊, Δ – перемолотый образец,
 ▼, ■ – спрессованный образец

Для образцов из серии P5Hn (рис. 8) характерны три ступени газовой выделения (1+2+3 – разложение гидрата метана и двойного гидрата изопропанола и метана, см. рис. 9), проявляющиеся для образцов, синтезированных из растворов с концентрациями 10 масс.% и ниже, для образцов, полученных из более концентрированных растворов, характерны две стадии газовой выделения (2+3 – разложение двойного гидрата, см. рис. 9).

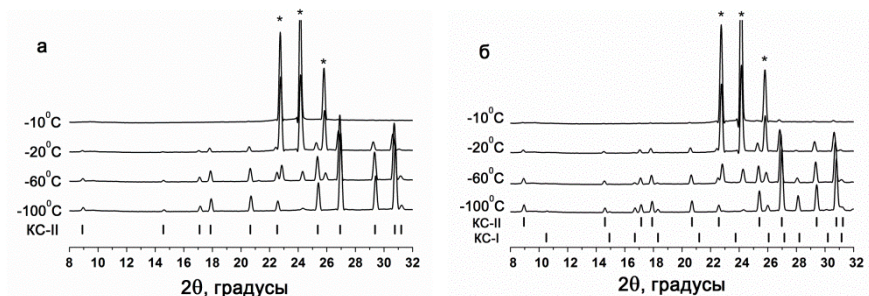


Рис. 9. Рентгеновские порошковые дифрактограммы образцов, синтезированных из растворов 2-PrOH·20.0H₂O (а) и 2-PrOH·40.3H₂O (б) при разных температурах. Вертикальные штрихи соответствуют положению рефлексов существующих фаз. Позиции рефлексов гексагонального льда отмечены *

Соотношение объемов газов, выделившихся на первой и второй+третьей ступенях газовой выделения, в разных экспериментах сильно различаются, также незначительно отличаются температуры начала определенных этапов газовой выделения в сериях P5Hn и P10Hn. Температура начала третьей ступени газовой выделения во всех случаях близка к -20°C. Мы предполагаем, что эта ступень соответствует разложению двойного гидрата, подвергшегося самоконсервации. Поэтому, чтобы проверить наше предположение, мы сделали серию опытов со спрессованными образцами двойного гидрата, полученного при 5МПа. Результаты во всех

случаях были однотипны, типичные кривые газовыделения приведены на рис.8 (маленькие точки). Как видно из графиков, разложение образцов происходит в одну четко выделенную ступень, начинающуюся около -20°C .

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 [10]. В нашем случае разложение подвергшегося самоконсервации гидрата происходит при температуре около -20°C . Из фазовой диаграммы системы изопропанол – вода (рис.7) 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. 7). При -20°C происходит растворение ледяной корки в спиртовом растворе, что и приводит к разложению гидрата.

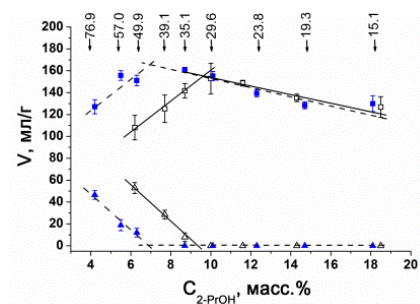


Рис. 10. Объемы метана, выделившегося из образцов, синтезированных из растворов изопропанола с различной концентрацией.

■, □ – объемы газа, выделившегося на 2 и 3 этапе процесса газовыделения (разложение двойного гидрата изопропанола и метана);
 Δ, ▲ – объемы газа, выделившиеся на 1 этапе (разложение гидрата метана).
 ■, ▲ – соответствуют образцам, синтезированным при $10.0 \pm 0.3 \text{ МПа}$ и 1°C ;
 □, Δ – при 5.2 МПа и 1°C .

«Гидратные числа» стартовых растворов указаны сверху

Все результаты по объемам газа, полученные с помощью метода термоволюмометрии, собраны на рис.10.

Проведенная 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 H-полостей молекулами метана и 2-PrOH равна 1. **(б)** При синтезе образцов с содержанием KC-II превращается вся вода, в избытке остается небольшое количество 2-PrOH.

Наличием в остающемся 2-PrOH некоторого количества воды мы пренебрегаем. **(в)** При синтезе образцов с содержанием 2-PrOH меньше, нежели в точке перелома (рис. 10), в двойной гидрат КС-II превращается весь 2-PrOH. 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. 2. Видно, что для составов с содержанием 2-PrOH большим, нежели в точке перелома (табл. 2, рис. 10) уменьшение содержания 2-PrOH в исходном растворе ведет к уменьшению рассчитанной степени заполнения им больших полостей КС-II. Для составов с содержанием 2-PrOH меньшим, нежели в точке перелома, расчетное содержание 2-PrOH в Н-полостях остается примерно постоянным.

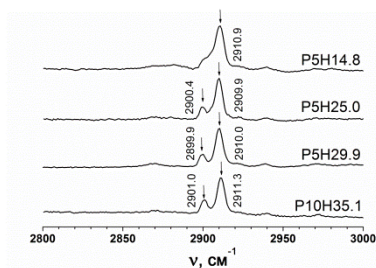


Рис. 11. КР-спектры некоторых образцов двойных гидратов изопропанола и метана КС-II.

Все спектры записаны при -188.0°C

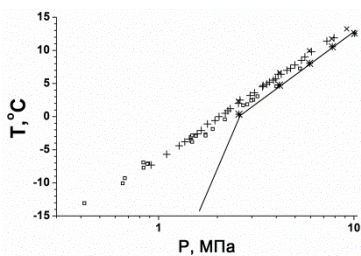


Рис. 12. Равновесные кривые двойного гидрата 2-пропанола и метана, синтезированного из растворов спирта с различной концентрацией.

- – данные этой работы, состав исходного раствора 2-PrOH·30H₂O;
- + – данные из [12], 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

В подтверждение теории о нахождении молекул метана в больших полостях гидратного каркаса были получены Рамановские спектры нескольких образцов двойных гидратов в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (рис. 11). Известно, что сильные полосы при ~ 2901 и $\sim 2911\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным С-Н колебаниям молекулы метана в полостях гидрата КС-II [11].

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 2-PrOH и метана, образующегося из растворов с мольным соотношением

2-PrOH:H₂O = 1:30 (рис. 12). Значимые различия между равновесными условиями гидрата метана и двойного гидрата 2-PrOH и метана существуют при температурах ниже 0°C (рис. 12). Технологические процессы, связанные с образованием и разложением двойного гидрата богатого метаном природного газа, могут быть проведены в значительно более мягких условиях по сравнению с гидратом чистого природного газа.

В **заключении** обобщены полученные результаты и указаны возможные области их применения как в фундаментальной, так и в прикладной области.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан комплексный метод определения составов двойных гидратов с учетом распределения гостевых добавок разного сорта в различных полостях гидратного каркаса.
2. Изучен состав и равновесные условия двойного гидрата изопропанола и метана. Обнаружено, что этот гидрат имеет кубическую структуру II и может содержать до 10.3 масс.% метана, что сравнимо с гидратом чистого метана (12.9 масс.%). 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 шкале Цельсия температурах.
3. 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%.
4. Обнаружено наличие эффекта самоконсервации двойного гидрата изопропанола и метана.
5. Определены составы и структуры двойных гидратов метана с бромидом тетрабутиламмония (гексагональная структура I, 3.4 масс.% метана) и трибутилфосфиноксидом (ромбическая структура I, 5.4 масс.% 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.
6. 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Sizikov A.A., Manakov A.Y., Rodionova T.V. Methane capacity of double tetrabutylammonium bromide+methane ionic clathrate hydrates // *Energy & Fuels*. – 2012. – V. 26, N 6. – P. 3711-3716.
2. Nakoryakov V.E., Misyura S.Ya., Elistratov S.L., Manakov A.Yu., Sizikov A.A. Methane combustion in hydrate systems: Water – methane and water – methane – isopropanol // *Journal of Engineering Thermophysics*. – 2013. – V. 22, N 3. – P. 169-173.
3. Sizikov A.A., Manakov A.Y. Double gas hydrate of isopropanol and methane // *Fluid Phase Equilibria*. – 2014. – V. 371. – P. 75-81.
4. Sizikov A.A., Manakov A.Y., Aladko E.Y. Pressure dependence of gas hydrate formation in triple systems water – 2-propanol – methane and water – 2-propanol – hydrogen // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – V. 425. – P. 351-357.
5. 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, N 18. – P. 4900-4908.
6. Sizikov A.A., Manakov A.Y. Double Gas Hydrates for Gas Storage, Transportation and Separation of Gas Mixtures // *Proc. of the 16th International Seminar on Inclusion Compounds (ISIC-16)*. – Kazan, Russia, 2017.
7. Сизиков А.А., Манаков А.Ю. Двойные газовые гидраты для хранения и транспортировки газа и разделения газовых смесей // 7-й Всероссийская научно-практическая конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»: Тез. докл. – Томск, 2016. – С. 124-126.
8. Сизиков А.А., Манаков А.Ю. Газогидратное разделение газовых смесей метан – ксенон // IX Международной конференции «Химия нефти и газа»: Тез. докл. – Томск, 2015. – С. 570-572.
9. Sizikov A.A., Manakov A.Y. Double Gas Hydrates for Gas Storage, Transportation and Separation of Gas Mixtures // *Proc. of the 15th International Seminar on Inclusion Compounds (ISIC-15)*. – Warsaw, Poland, 2015.
10. Sizikov A.A., Manakov A.Y. Double Gas Hydrate of Isopropanol and Methane // *Proc. of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014)*. – Beijing, China, 2014.
11. Сизиков А.А., Манаков А.Ю. Двойной гидрат изопропанола и метана // Всероссийская конференция «Газовые гидраты в экосистеме Земли 2014»: Тез. докл. – Новосибирск, 2014. – С. 49.
12. Сизиков А.А., Манаков А.Ю. Изопропанол как вспомогательный компонент при транспортировке метана в газогидратном виде // 6-я Всероссийская научно-практическая конференция «Добыча,

подготовка, транспорт нефти и газа»: Тез. докл. – Томск, 2013. – С. 123-128.

Список цитируемой 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, N 3. – P. 183-197.
- [3] Chapoy A., Anderson R., Tohidi, B. Low-Pressure Hydrogen Storage in Semi-clathrate Hydrates of Quaternary Ammonium Compounds // *The Journal of the American Chemical Society*. – 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 // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 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] Дядин Ю.А., Яковлев И.И., Бондарюк И.В., Зеленина Л.С. Система вода – бромид тетра-н-бутиламмония. Клатратные гидраты // *Доклады АН СССР*. –1972. – Т.203, № 5. – С. 1068-1071.
- [8] 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.
- [9] 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, N 1-2. – P. 151-157.
- [10] 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, N 49. – P. 15975-15988.
- [11] Uchida T., Takeya S., Kamata Y., Ikeda I.Y., Nagao J., Ebinuma T., Narita H., Zatsepina 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, N 48. – P. 12426-12431.

- [12] 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, N 2. – P. 900-905.
- [13] 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, N 2. – P. 304-314.

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., профессору 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.

СИЗИКОВ Артем Александрович

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 26.01.2018

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 12
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090