

УДК 548.562

М.З. Файзуллин, А.В. Виноградов, В.П. Коверда

Получение гидратов углеводородов алканового ряда при кристаллизации аморфного льда, насыщенного газом

Ключевые слова:
газовые гидраты,
неравновесные
конденсаты,
молекулярные
пучки,
стеклование,
кристаллизация.

Keywords:
gas hydrates,
non-equilibrium
condensates,
molecular beams,
vitrification,
crystallization.

Интерес к газовым гидратам обусловлен существованием на Земле огромных запасов углеводородного топлива в газогидратном виде и перспективой его использования как источника топлива, возможностью хранения и транспортировки газа в газогидратном состоянии, влиянием природных газовых гидратов на климат планеты [1]. Важное значение в решении прикладных задач, связанных с газовыми гидратами, имеют усилия, направленные на предупреждение и ликвидацию техногенного гидратообразования в газодобывающем и газоперекачивающем оборудовании [2]. В качестве метода утилизации парниковых газов (главным образом, диоксида углерода) предлагается перевод их в газогидратное состояние и захоронение на дне Мирового океана. Очевидно, что без глубоких знаний о теплофизических свойствах газовых гидратов, границах их устойчивости, кинетике образования и разложения невозможно решить весь комплекс задач, связанных как с использованием энергетического ресурса природных газовых гидратов и возможностью их использования в качестве своеобразных контейнеров для хранения и транспорта газа, так и с их влиянием на климат Земли.

Известные в настоящее время методы получения газовых гидратов связаны с использованием высоких давлений и низких температур в условиях, близких к равновесным. Например, давление, соответствующее условиям образования гидрата метана при температурах, близких к 0 °С, составляет десятки бар. Формирование гидрата при этом требует длительного и интенсивного перемешивания водно-газовой смеси. Полученный таким образом гидрат метана имеет рыхлую зернистую структуру, которая требует введения дополнительных поправок к результатам измерений при изучении его теплофизических свойств.

Цель настоящей работы – исследование формирования газовых гидратов при сильном отклонении от равновесных условий в низкотемпературных слоях аморфного льда, насыщенного газом. Полученные в таких условиях образцы гидратов служат удобными объектами для исследования их теплофизических свойств, границ устойчивости и фазовых превращений в них. Их сохранение при атмосферном давлении в метастабильном состоянии наблюдается вплоть до температуры плавления льда, т.е. до 273 К. Для исследования выбраны бинарные водные смеси метана, этана и пропана, теплофизические свойства которых представляют научный и практический интерес.

Аморфные твердые (стеклообразные) слои низкомолекулярных веществ можно получить осаждением молекулярных пучков на охлажденную поверхность. При низких температурах устойчивость таких конденсатов, представляющих собой глубокопереохлажденную замороженную жидкость, обеспечивается высокой вязкостью и малой величиной частоты зародышеобразования кристаллической фазы. Конденсацией молекулярных пучков на медную подложку, охлаждаемую жидким азотом, удается получить аморфные слои воды [3, 4] и водных растворов органических жидкостей [5, 6]. Нагревание полученных конденсатов сопровождается их стеклованием (размягчением) и последующей спонтанной кристаллизацией, при которой определяющую роль при фазовом превращении играет гомогенное зародышеобразование. Кристаллизация водно-газовых аморфных конденсатов может приводить к образованию газовых гидратов [7–10]. В условиях глубокой метастабильности лавинообраз-

ное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа, поэтому не происходит их вытеснения движением фронта кристаллизации. Формированию гидрата способствуют слабое химическое сродство гидратообразующего вещества, а также размеры и формы его молекул, соответствующие геометрии полостей образующегося клатратного каркаса. К числу таких веществ относятся легкие углеводороды метанового ряда. Опыты с низкотемпературными конденсатами водно-метановой смеси показали возможность получения массивных образцов кристаллогидратов с высоким содержанием газа [9, 10].

Описание эксперимента

Слои аморфного льда, насыщенного газом, получали в вакуумном криостате осаждением молекулярных пучков разреженного пара и газа на охлаждаемую жидким азотом медную подложку. Откачка паров азота из криостата позволяла понизить температуру подложки до 65 К. В камере криостата поддерживался вакуум не хуже 10^{-5} мм Нг. Скорость осаждения составляла ~200 мкм/ч. Молекулярные пучки компонентов одновременно поступали в зону распыления по отдельным паропроводам. Условия осаждения двухкомпонентных конденсатов при фиксированных расходах воды и газа позволяли получать образцы постоянного состава и обеспечивали отвод теплоты конденсации. Осаждением молекулярных пучков удавалось получать аморфные образцы толщиной до 2 мм. В опытах использовалась дважды дистиллированная вода. Чистота метана составляла 99,99, этана – 99,75, пропана – 99,75 % об. Температура образца измерялась медь-константановой термопарой, которая позволяла наблюдать за температурным режимом конденсации. Погрешность измерения температуры не превышала $\pm 0,5$ К.

Для наблюдения за образцом использовался емкостный датчик, который закреплялся на подложке и позволял определять температуры стеклования и кристаллизации по изменению диэлектрических свойств образца при нагревании. Метод исследования низкотемпературных аморфных конденсатов, основанный на измерении диэлектрических свойств при нагревании, успешно зарекомендовал себя при изучении стеклования воды и водных растворов органических жидкостей. Подробное описание методики измерения и конструкции датчика приводится в работе [6]. Датчик пред-

ставлял собой пленочный конденсатор, изготовленный методом термического напыления. Обкладками конденсатора служили тонкие медные полоски (шириной 100 мкм, высотой 50 мкм), нанесенные на диэлектрическую пластинку с поверхностью 20×20 мм, толщиной 0,2 мм. В опыте наблюдали изменение емкости датчика и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) образца, осажденного на поверхность конденсатора. Измерения проводили в режиме непрерывного нагревания с постоянной скоростью 0,03 К/с на частоте электрического поля 10 кГц. Температура на поверхности датчика при конденсации образца не превышала 70 К при ее значении на медной подложке 65 К. При изменении температуры по изменению диэлектрических свойств судили о превращениях в образце. Выделение газа при нагревании конденсата регистрировалось ионизационным датчиком давления. Тепловые эффекты, связанные с фазовыми превращениями, регистрировались дифференциальной термопарой. Точность определения температур стеклования (T_g) и кристаллизации (T_c) составляла ± 1 К.

Состав двухкомпонентного конденсата определялся после его извлечения из вакуумной камеры. Для этого образец помещался в U-образную стеклянную мензурку с пентаном, одно из колен которой было наглухо запаяно и заполнено жидкостью. При нагревании и плавлении образца выделившийся газ собирался в запаянном колене мензурки. Объем газа определялся по повышению уровня пентана в открытом, более высоком колене. После определения объемов газа и воды, содержащихся в образце, оценивали его состав. Погрешность определения концентрации газа в конденсате не превышала 3 %.

Результаты измерений

На рис. 1 показано поведение температурной зависимости $\text{tg}\delta$ при нагревании аморфного льда, насыщенного метаном. Здесь же приведены температурная зависимость разности емкости датчика с осажденным образцом и без него и показания датчика газовыделения. Содержание метана в осажденном образце составляет 10 % масс. При стекловании и кристаллизации конденсата наблюдается характерное поведение температурных зависимостей $\text{tg}\delta$ и емкости датчика. Выше $T_g \approx 140$ К наблюдается заметное возрастание емкости и тангенса угла потерь, связанное со структурной релаксацией в области

стеклования. Резкое уменьшение показаний датчика при $T_c \approx 175$ К обусловлено кристаллизацией осажденного образца. В диапазоне 140–160 К наблюдался отчетливый пик газовыделения, вызванный крипом образца при стекловании. Его начало совпадает с началом перехода из твердого аморфного состояния в жидкое вязкотекучее. В этом температурном диапазоне наблюдается слабый растянутый пик $\text{tg}\delta$ и емкости конденсатора

тора, вызванный уменьшением плотности конденсата при газовыделении. Интенсивное выделение газа прекращалось к моменту кристаллизации конденсата.

Если нагреть образец до температуры 160 К, а затем вновь охладить его до 77 К, то при повторном нагревании показания датчика будут следовать по пути 1 на кривых для $\text{tg}\delta$ и емкости. При повторном нагревании газовыде-

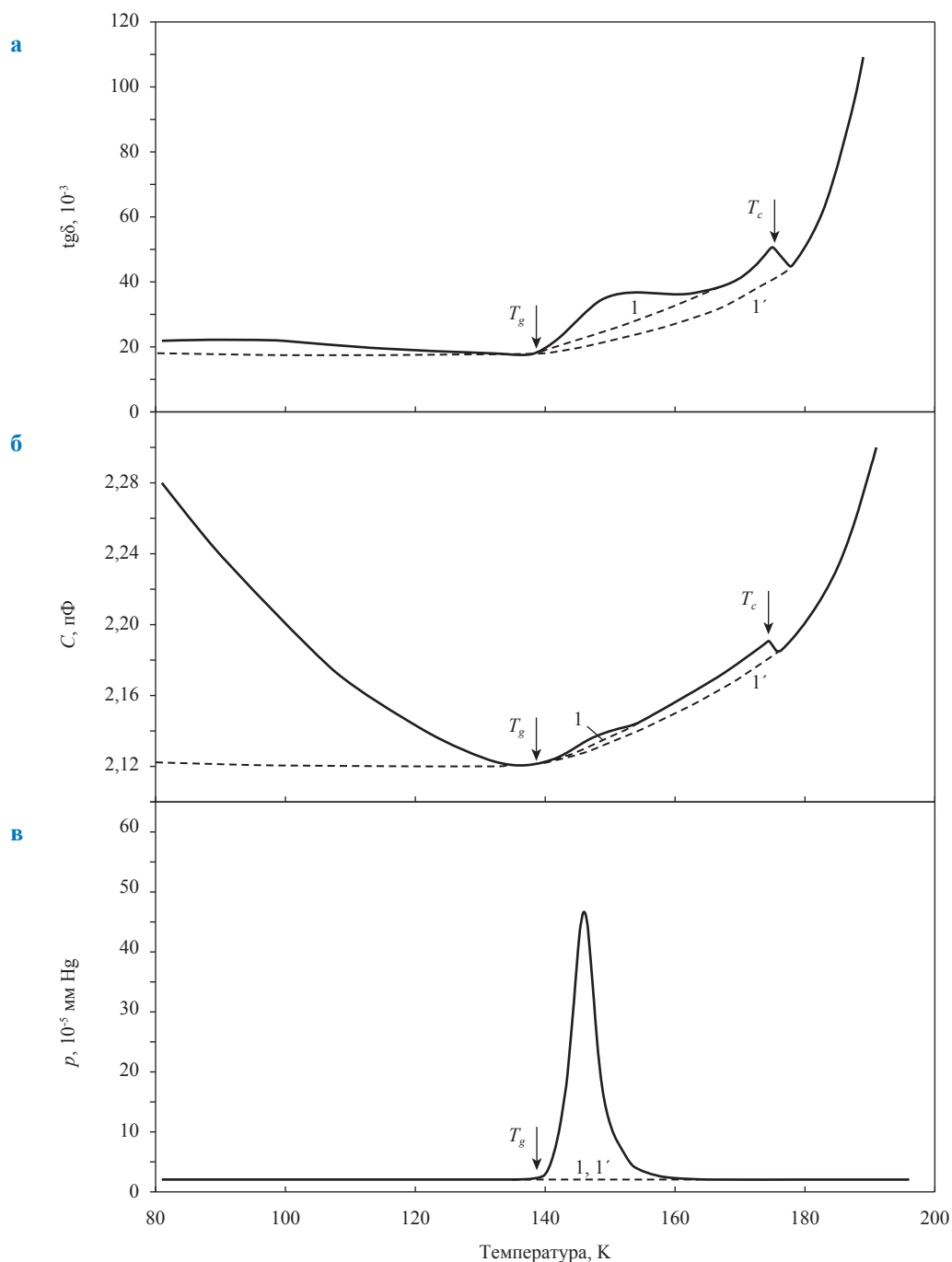


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ (а), емкости датчика (б) и показания датчика газовыделения (в) при нагревании аморфного конденсата смеси вода – метан. Содержание метана в осажденном образце составляет 10 % масс.

ление из образца не наблюдается. Кривые емкости датчика и $\text{tg}\delta$ для неотожженного образца лежат выше, чем кривые I для отоженного образца, так как образующееся при осаждении состояние характеризуется более рыхлой структурой, а значит, и более низкой плотностью [6]. Кривые I для отоженных образцов воспроизводятся при охлаждении и нагревании. Пониженная плотность аморфных конденсатов, приготовленных осаждением пара на холодную подложку при температуре значительно ниже температуры стеклования вещества, наблюдается для различных молекулярных соединений [11]. Структурная релаксация для таких веществ при стекловании ведет к уменьшению объема образца до величин, соответствующих состоянию переохлажденной жидкости. Штриховые участки I' показаний датчиков соответствуют повторному охлаждению и нагреванию образца после кристаллизации. Последующие циклы охлаждения/нагревания конденсата показывают воспроизводимость хода этих участков кривых.

На рис. 2 показаны температурные зависимости $\text{tg}\delta$, полученные при нагревании конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием метана 2, 4 и 10 % масс. При скорости нагревания 0,03 К/с T_g аморфных конденсатов воды составила 139 К, $T_c = 161$ К. С учетом зависимости T_g и T_c от скорости нагревания значения этих температур для чистой воды совпадают с данными, полученными в работе [6], и хорошо согласуются с данными дифференциально-термического анализа [12] и калориметрических исследований [13].

Согласно рис. 2, T_c аморфного конденсата увеличивается от 161 К при нулевом содержании метана до 175 К при его содержании 10 % масс. Присутствие газа в образце приводит к сдвигу T_c в сторону высоких температур, так как на формирование кристаллической решетки накладываются ограничения, связанные с диффузионными процессами в двухфазной системе. Заметного влияния изменения концентрации газа на T_g не обнаружено.

При повышении концентрации метана в образце увеличивается также пик $\text{tg}\delta$ в диапазоне 140–160 К, вызванный выделением газа при стекловании. Рост содержания метана в конденсатах приводил к постепенному уменьшению сигнала кристаллизации и его полному вырождению при концентрации, близкой 15 % масс. Осаждение молекулярных пучков при концентрации более 15 % масс. вызывало существенное нарушение вакуума в криостате и образование кристаллического конденсата.

Кристаллизация конденсата приводила к образованию гидрата метана. При атмосферном давлении полностью закристаллизованный гидрат сохранялся вплоть до температуры плавления образца около 0 °С. Закристаллизованный образец, охлажденный до 77 К, извлекали из вакуумной камеры и погружали в жидкий пентан при температуре ~150 К. Самоконсервация обеспечивала сохранение гидрата в метастабильном состоянии при температурах, значительно превышающих равновесную температуру диссоциации, равную 195 К. При ~273 К начиналось его плавление и разложение, которое сопровождалось интенсивным

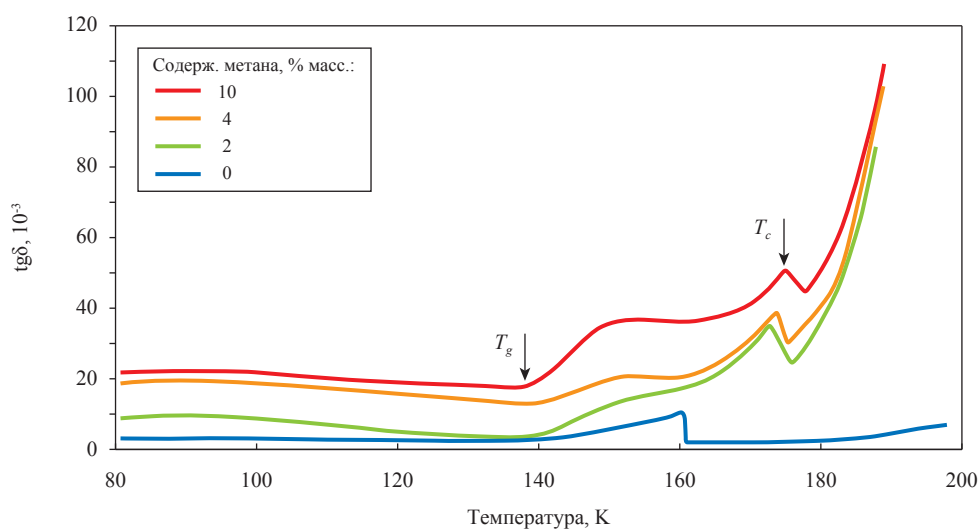


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием метана 2, 4 и 10 % масс.

выделением газа. Объем выделившегося газа при его содержании в образце 10 % масс. в 120 раз превышал объем осажденного конденсата. Осаждение конденсатов толщиной ~2 мм при скорости осаждения 1 мм/ч не приводило к изменению фазового состояния образца и не меняло характера поведения температурной зависимости $\text{tg}\delta$. Концентрация метана в закри-

сталлизованном образце достигала 15 % масс. Это означает, что единственный объем газового гидрата содержал до 160 объемов газообразного метана.

На рис. 3 отражены поведение тангенса угла диэлектрических потерь при нагревании аморфного льда, насыщенного этаном, поведение емкости датчика и показания датчика газо-

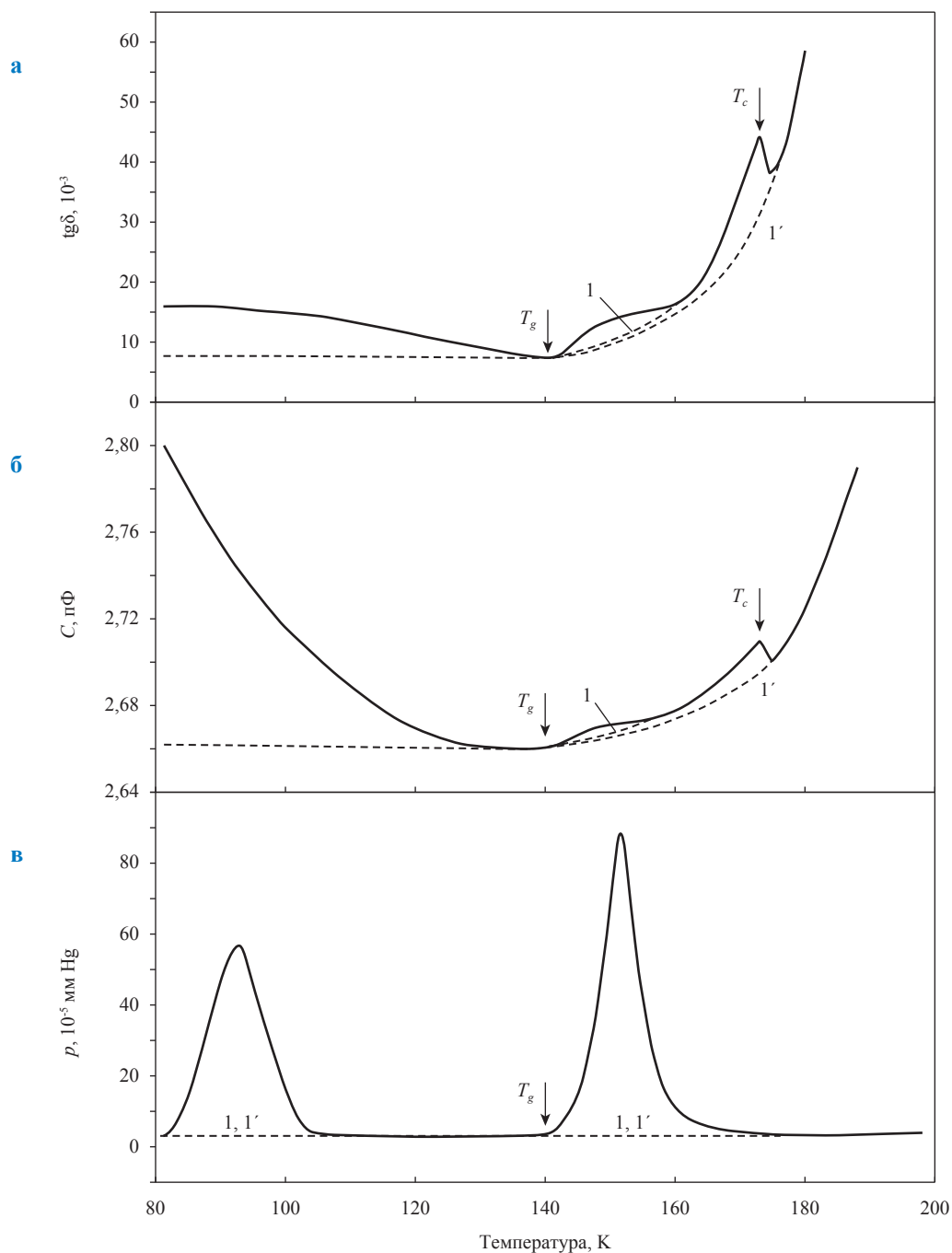


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ (а), емкости датчика (б) и показания датчика газовыделения (в) при нагревании аморфного конденсата смеси вода – этан.

Содержание метана в осажденном образце составляет 7 % масс.

Обозначения штриховых кривых те же, что на рис. 1

выделения. Содержание этана в осажденном образце составляет 7 % масс. Как и в случае с конденсатами водно-метановой смеси, присутствие этана в образце аморфного льда приводит к сдвигу T_c в сторону высоких температур без существенного изменения T_g . При нагревании конденсата наблюдаются два отчетливых пика газовой выделения. Низкотемпературный пик в диапазоне 80–100 К обусловлен сублимацией чистого этана с поверхности и из пористой структуры стеклообразного конденсата. Второй пик газовой выделения вызван стеклованием конденсата.

На рис. 4 показаны температурные зависимости $\text{tg}\delta$, полученные при нагревании конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием этана 4, 7 и 10 % масс. Согласно рис. 4, T_c образца увеличивается от 161 К при нулевом содержании этана до 174 К при его содержании 10 % масс.

Кристаллизация конденсата приводит к образованию гидрата этана. При атмосферном давлении сохранение газового гидрата наблюдалось в среде жидкого пентана вплоть до ~273 К. При 273 К – разложение гидрата с интенсивным выделением газа. Объем выделившегося газа при его содержании в образце 10 % масс. в 70–80 раз превышает объем осажденного конденсата. Образцы, полученные при максимальном расходе этана без нарушения вакуума в криостате при конденсации, содержали до 12 % масс. газа. Это означает, что единичный объем образовавшейся при кристаллизации газогидратной фазы содержал 90–100 объемов газообразного этана.

На рис. 5 показаны результаты диэлектрических измерений и показания датчика газовой выделения при нагревании аморфного льда, насыщенного пропаном. Как и в случае с конденсатами водно-этановой смеси, при нагревании конденсата наблюдаются два пика газовой выделения, один из которых связан с сублимацией чистого пропана в диапазоне 100–120 К, второй – со стеклованием конденсата.

На рис. 6 показаны температурные зависимости $\text{tg}\delta$, полученные при нагревании конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов, содержащих 6, 10 и 13 % масс. пропана. Как следует из рисунка, T_c образца увеличивается от 161 К при нулевом содержании этана до 171 К при его содержании 13 % масс. Заметного изменения T_g при изменении содержания газа в образце не наблюдается.

Концентрация пропана в закристаллизованном образце составляла 10–13 % масс. Это означает, что единичный объем образовавшегося при кристаллизации газового гидрата содержит 50–70 объемов газообразного пропана. При атмосферном давлении сохранение гидрата пропана наблюдалось вплоть до температуры диссоциации, при нагревании до температуры ~270 К – разложение гидрата, которое сопровождалось интенсивным выделением газа.

Исследование насыщенных газом низкотемпературных слоев аморфного льда, полученных осаждением молекулярных пучков на охлажденную жидким азотом подложку, показало возможность формирования газовых гидратов в таких объектах. Для исследования

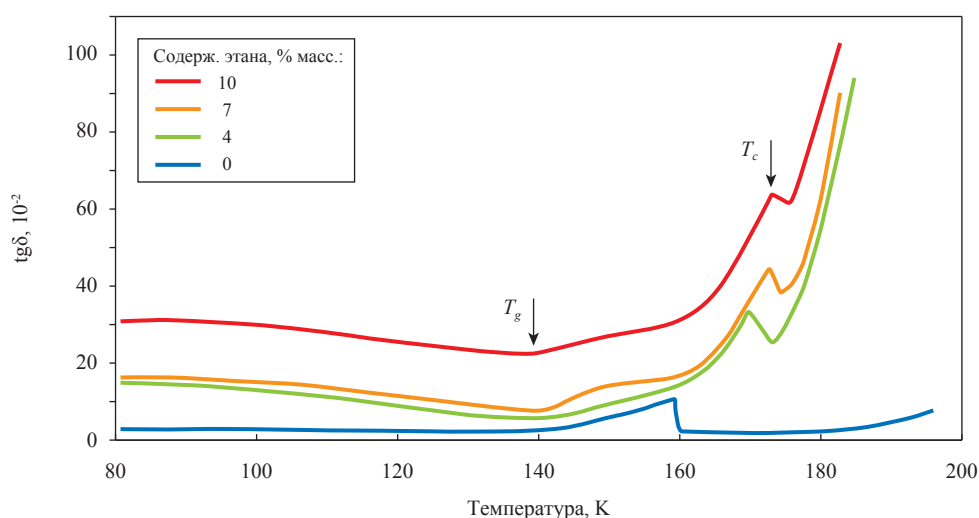


Рис. 4. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием этана 4, 7 и 10 % масс.

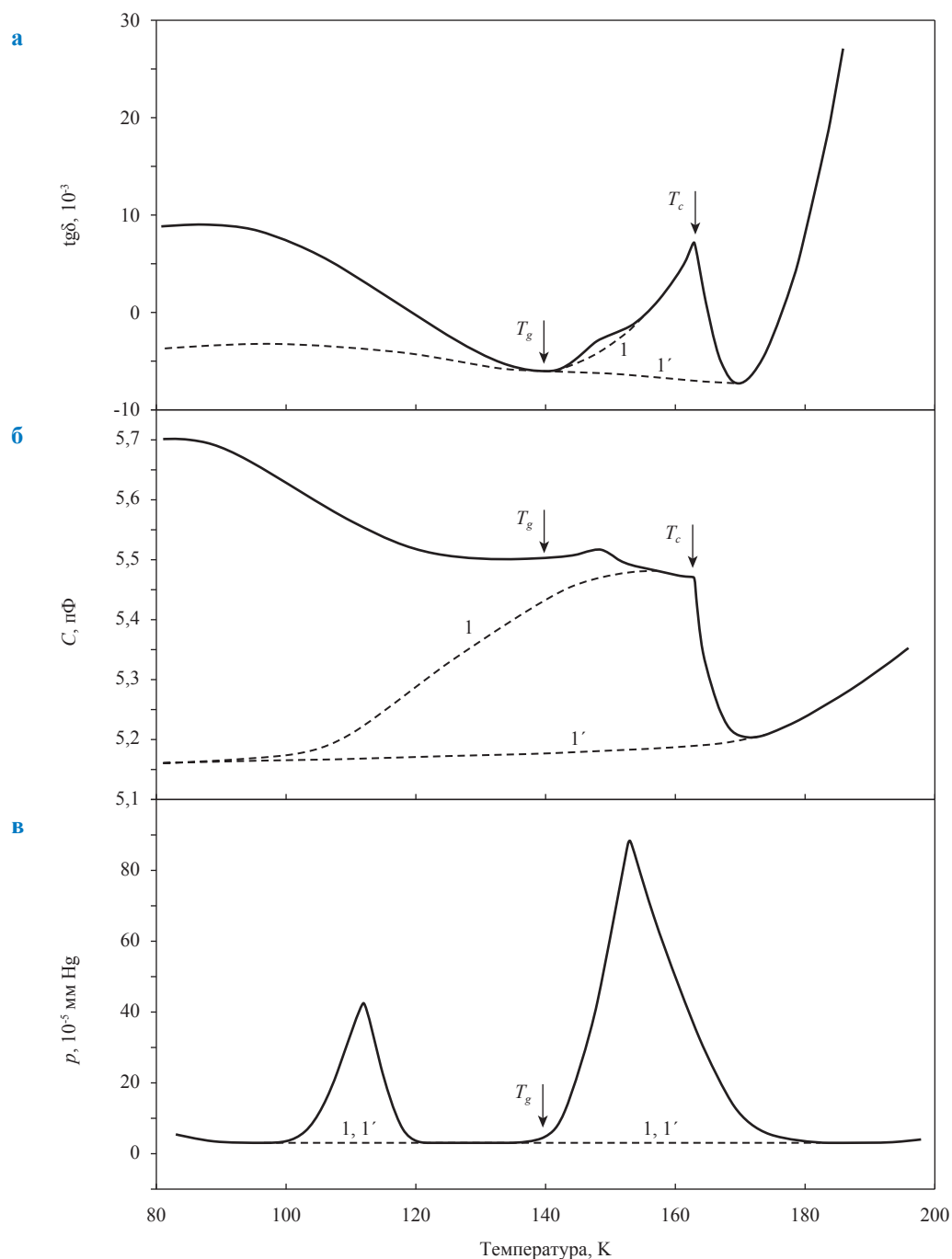


Рис. 5. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ (а), емкости датчика (б) и показания датчика газовыделения (в) при нагревании аморфного конденсата смеси вода – пропан.

Содержание газа в образце составляет 6 % масс.

Обозначения штриховых кривых те же, что на рис. 1

гидратообразования были выбраны легкие углеводороды алканового ряда – метан, этан, пропан. По изменению диэлектрических свойств при нагревании неравновесных водно-газовых слоев определены их температуры стеклования и кристаллизации при различных значениях концентрации газа. Стеклование конденсатов сопровождается интенсивным выделением

газа, которое вызвано крипом образца при его переходе в вязкотекучее состояние. Для конденсатов льда, насыщенных этаном и пропаном, наряду с пиком газовыделения в области стеклования наблюдается низкотемпературный пик газовыделения, вызванный сублимацией газа с поверхности и из пористой структуры образца, – в диапазоне 80–100 К для этана

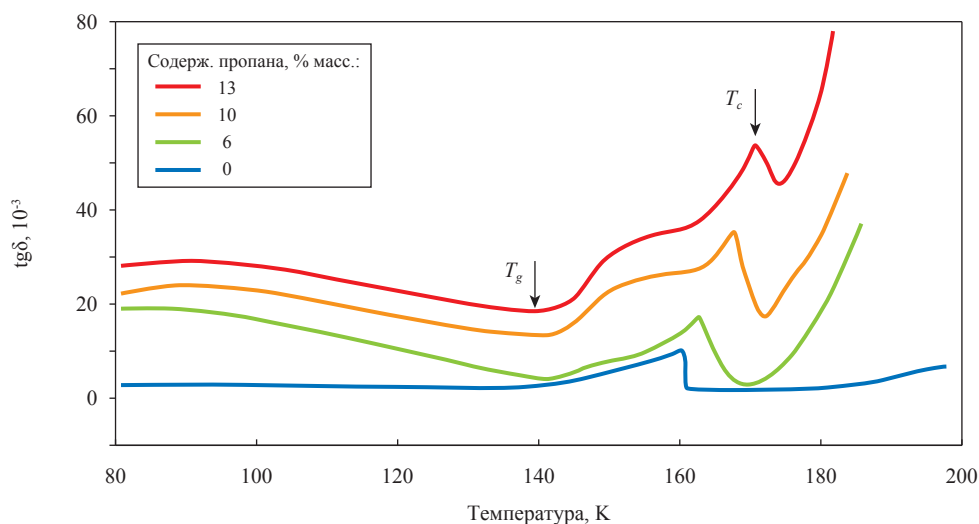


Рис. 6. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием пропана 6, 10 и 13 % масс.

и 100–120 К для пропана. Отсутствие низкотемпературного пика газовой выделению в исследованном температурном диапазоне для водно-метановых конденсатов объясняется низким значением температуры сублимации метана. При давлении в вакуумной камере 10^{-5} мм рт.ст. температура сублимации метана равна ~ 40 К. Увеличение содержания газа в слоях аморфного льда приводит к увеличению их температуры кристаллизации без существенного изменения температуры стеклования.

Кристаллизация аморфного льда, насыщенного газом, в условиях глубокой метастабильности приводит к образованию газового гидрата. Лавинообразное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа, поэтому не происходит их вытеснения движением фронта кристаллизации. При атмосферном давлении в среде жидкого пентана сохранение газовых гидратов метана, этана и пропана наблюдали вплоть до ~ 273 К. Самоконсервация обеспечивала сохранение гидратов в метастабильном состоянии при температурах, значительно превышающих их равновесные температуры диссоциации. При 273 К происходило

плавление и разложение гидратов, которое сопровождалось интенсивным выделением газа.

Образцы газовых гидратов, полученные при максимальном расходе газа при осаждении без нарушения вакуума в криостате, содержали: метана – до 15, этана – 12 и пропана – 13 % масс. Осаждением массивных конденсатов толщиной ~ 2 мм при скорости осаждения 1 мм/ч были получены образцы газовых гидратов, способные к устойчивому горению.

Результаты исследования показывают успешность применения метода неравновесной конденсации молекулярных пучков для получения газовых гидратов. В перспективе метод может быть использован при получении гидрата водорода для решения проблемы его хранения и транспорта в связи с развитием водородной энергетики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-08-00017-а, 14-08-31007 мол_а) и Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-С-2-1001).

Список литературы

1. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. – 3rd ed. / E.D. Sloan, C.A. Koh. – Taylor & Francis, CRC Press, Boca Raton, London, New-York, 2008.
2. Makagon Yu.F. J. Natural gas hydrates – A promising source of energy / Yu.F. Makagon // J. Natural Gas Science and Engineering – 2010. – V. 2. – № 1. – P. 49–59.

3. Angel C.A. Liquid fragility and the glass transition in water and aqueous solutions / C.A. Angel // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102. – № 8. – P. 2627–2649.
4. Johari G.P. Calorimetric features of high-enthalpy amorphous solids and glass-softening temperature of Water / G.P. Johari // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – № 34. – P. 9063–9070.
5. Hofer K. Vitrified dilute aqueous solutions. 4. Effects of electrolytes and polyhydric alcohols on the glass transition features of hyperquenched aqueous solutions / K. Hofer, G. Astl, E. Mayer, G.P. Johari // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – № 26. – P. 10777–10787.
6. Faizullin M.Z. Glass transition and crystallization of water and aqueous solutions of organic liquids / M.Z. Faizullin, V.N. Skokov, V.P. Koverda // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2010. – V. 356. – № 23–24. – P. 1153–1157.
7. Bar-Nun A. Trapping of gas mixtures by amorphous water ice / A. Bar-Nun, I. Kleinfeld, E. Kochavi // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 38. – № 11. – P. 7749–7754.
8. Файзуллин М.З. Синтез гидрата метана при низкотемпературной конденсации молекулярных пучков / М.З. Файзуллин, А.В. Решетников, В.П. Коверда // *Доклады АН.* – 2010. – Т. 433. – № 5. – С. 622–624.
9. Пат. 2457010 Российская Федерация, 2010146944/05. Способ получения газовых гидратов / Коверда В.П., Решетников А.В., Файзуллин М.З.; заявл. 17.11.10; опубл. 27.07.12, Бюл. № 21.
10. Faizullin M.Z. Formation of clathrate hydrates under crystallization of gas-saturated amorphous ice / M.Z. Faizullin, A.V. Vinogradov, V.P. Koverda // *Int. Journal of Heat and Mass Transfer.* – 2013. – V. 65. – P. 649–654.
11. Ishii K. Excess volume of vapor-deposited molecular glass and its change due to structural relaxation: studies of light interference in film samples / K. Ishii, H. Nakayama, T. Okamura et. al // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 876–881.
12. McMillan J.A. Vitreous ice: irreversible transformations during warm up / J.A. McMillan, S.C. Los // *Nature.* – 1965. – V. 206. – № 4986. – P. 806–807.
13. Hallbrucker A. Glass-liquid transition and the enthalpy of devitrification of annealed vapor-deposited amorphous solid water. A comparison with hyperquenched glassy water / A. Hallbrucker, E. Mayer, G.P. Johari // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93. – № 12. – P. 4986–4990.