

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 66.071.6

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ МЕТАНА  
И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПРОМОТОРОВ –  
ТЕТРАГИДРОФУРАНА И ЛАУРИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2022 г. М. С. Сергеева<sup>a,\*</sup>, А. Н. Петухов<sup>a,b</sup>, Д. Н. Шаблыкин<sup>a</sup>,  
Е. А. Степанова<sup>a</sup>, В. М. Воротынец<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

<sup>b</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

\*e-mail: sergeeva.m.s@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 06.07.2021 г.

Принята к публикации 09.07.2021 г.

Исследована кинетика образования газовых гидратов метана (CH<sub>4</sub>) и диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) в присутствии промоторов гидратообразования – тетрагидрофурана (ТГФ) (3.80 мас. %) и лаурилсульфата натрия (Na-ЛС) (0.30 мас. %) при температуре процесса, равной 274.15 К и движущей силе, равной 1.00 МПа, прилагаемой в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования. Установлено, что газогидратное извлечение CO<sub>2</sub> эффективнее по сравнению с CH<sub>4</sub>; через 4 ч после начала процесса гидратообразования количество поглощенного CO<sub>2</sub> в газогидратной фазе в 2.61 раза больше по сравнению с CH<sub>4</sub> и составляет 0.26 моль. Выявлено изменение скорости гидратообразования в процессе роста газовых гидратов; максимальная скорость гидратообразования CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> наблюдается через 45 и 80 мин после начала процесса, а затем скорости гидратообразования уменьшаются. На основании экспериментальных результатов проведено математическое моделирование процесса роста газовых гидратов, учитывающее скорость поглощения, скорость массопередачи через насыщенный слой газового гидрата, эффективную массопередачу в газовом гидрате, общую линейную движущую силу. Показано, что скорость роста газовых гидратов лимитируется скоростью поглощения.

*Ключевые слова:* кинетика гидратообразования, метан, диоксид углерода, тетрагидрофуран, лаурилсульфат натрия

DOI: 10.31857/S0044453722010216

Природный газ после его дополнительной очистки используется в различных отраслях промышленности. В настоящее время основными технологиями разделения и очистки природного газа от кислых газов, в частности, от диоксида углерода (CO<sub>2</sub>), являются абсорбция, адсорбция и мембранное газоразделение [1]. Однако они обладают определенными недостатками; при абсорбции – высокие затраты на регенерацию абсорбента, высокое парциальное давление CO<sub>2</sub>, как следствие, высокая металлоемкость абсорбторов; при адсорбции – малая емкость адсорбентов при высоких концентрациях CO<sub>2</sub> в потоке, периодичность процесса очистки, а также сложность регенерации адсорбентов; при мембранном газоразделении преимуществами служат возможность проведения процесса при низких давлениях, возможность полной автоматизации установок, а также безреагентность. Однако недостатки мембранного газоразделения – необходимость

использования больших поверхностей мембраны, так как процессы молекулярного массопереноса весьма медленные. Кроме того, согласно диаграмме Робсона [2], для концентрирования извлекаемого газа при небольшой селективности мембраны требуется использование многоступенчатых установок. Это приводит к увеличению потерь продукта (уменьшению выхода извлекаемого газа) и увеличению энергозатрат.

В качестве перспективной технологии для разделения газовых смесей может быть использована технология с использованием поглощения газовыми гидратами (газогидратная кристаллизация) [3]. Данная технология была впервые предложена в ряде работ [4–6]. Газовые гидраты представляют собой твердые кристаллические соединения и характеризуются общей формулой M · nH<sub>2</sub>O (M – молекула, образующая газовый гидрат). Основные структуры газовых гидратов – кубическая структура-I (КС-I) (состоит из 46 мо-

лекул воды, двух малых и шести больших газогидратных полостей) и кубическая структура-II (КС-II) (состоит из 136 молекул воды, 16 малых и восьми больших газогидратных полостей) [7].

Технология газогидратной кристаллизации обладает следующими преимуществами: низкие затраты энергии (так как возможно проведение процесса при  $T > 273.15$  К), простота аппаратного оформления, легкая масштабируемость и возможность эффективного разделения трудноотделяемых компонентов природного газа вследствие различия давлений диссоциации газовых гидратов, которое определяется как минимальное значение давления гидратообразователя, при котором газовый гидрат сохраняет термодинамическую стабильность [7, 8].

С повышением давления диссоциации газовых гидратов конкуренция за заполнение газогидратных полостей увеличивается, что приводит к уменьшению коэффициента разделения  $\text{CO}_2$  [9]. В связи с этим для уменьшения давления диссоциации газовых гидратов используются термодинамические промоторы гидратообразования, а для увеличения скорости гидратообразования – кинетические промоторы гидратообразования [10]. В качестве термодинамического промотора гидратообразования был выбран тетрагидрофуран (ТГФ), который способствует образованию газовых гидратов при относительно более высоких температурах и более низких давлениях, подходящих для хранения и транспортировки природного газа, газоразделения и улавливания  $\text{CO}_2$  [11]. В работе [12] установлено, что при добавлении термодинамических промоторов гидратообразования выигрыш от снижения давления превышает кинетические потери. Затраты на сжатие, как правило, – одни из самых высоких для промышленного процесса, поэтому стратегия снижения давления способствует экономичности процесса [13]. В качестве кинетического промотора гидратообразования был выбран лаурилсульфат натрия (Na-ЛС), эффективный для повышения скоростей нуклеации и роста газовых гидратов, особенно когда газовая смесь обогащена  $\text{CH}_4$  [14].

Обзор экспериментальных работ по исследованию процессов гидратообразования показывает, что представляет большой теоретический и практический интерес кинетика образования и диссоциации газовых гидратов. Гидратообразование включает в себя два связанных процесса: стохастический процесс нуклеации и дальнейший рост газовых гидратов [15]. Одна из проблем – корреляция кинетики гидратообразования с объемом используемого модуля. Большинство экспериментальных исследований проведено в модулях малых объемов ( $\approx 300$  мл [15]). В нашей

работе используется пилотный модуль газогидратной кристаллизации объемом 4170 мл.

Цель данной работы – экспериментальное исследование кинетики гидратообразования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в водном растворе промоторов ТГФ (3.80 мас. %) и Na-ЛС (0.30 мас. %) [16], при температуре процесса гидратообразования, равной 274.15 К, и движущей силе (разница между давлениями термодинамических равновесий жидкость–пар и жидкость–пар–гидрат), равной 1.00 МПа, прилагаемой в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования. Полученные экспериментальные результаты будут использованы для расчета внутренних кинетических параметров газовых гидратов.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

### Термодинамическое моделирование

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

$$\mu_w^H = \mu_w^L \quad (1)$$

Блок-схема, поясняющая теоретический расчет давления диссоциации газовых гидратов, представлена на рис. 1.

В соответствии с [15], химический потенциал воды в газогидратной фазе рассчитывается с использованием энергии Гиббса воды в стандартной пустой газогидратной решетке при данном объеме, температуре и давлении:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_w^H}{RT} = & \frac{g_{w_a}^\beta}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_w^\beta}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{v_w^\beta}{RT} dP + \\ & + \sum_i v_i \ln \left( 1 - \sum_j \theta_{ji} \right) + \ln \gamma_w^H, \end{aligned} \quad (2)$$

где индекс  $a$  относится к свойствам воды в идеальном газовом состоянии; индекс 0 относится к свойствам при стандартных условиях ( $T_0 = 298.15$  К,  $P_0 = 0.10$  МПа);  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);  $T$  – температура процесса, К;  $g_{w_a}^\beta$  – энергия Гиббса воды в стандартной пустой газогидратной решетке, Дж/моль;  $h_w^\beta$  – молярная энтальпия воды в стандартной пустой газогидратной решетке, Дж/моль;  $P$  – давление диссоциации газовых гидратов, Па;  $v_w^\beta$  – молярный объем воды в стандартной пустой газогидратной решетке.

ке, см<sup>3</sup>/моль;  $v_i$  – количество газогидратных полостей  $i$ -го типа на одну молекулу воды в газовом гидрате;  $\theta_{ji}$  – доля заполненных  $j$ -м газом полостей  $i$ -го типа;  $\gamma_w^H$  – коэффициент активности воды в газогидратной фазе.

Для расчета  $\theta_{ji}$  использовалась изотерма Ленгмюра:

$$\theta_{ji} = \frac{C_{ji}f_j}{1 + \sum C_{ji}f_j}, \quad (3)$$

где  $f_j$  – фугитивность  $j$ -го газа, Па;  $C_{ji}$  – константа Ленгмюра, 1/Па.

При расчете  $\theta_{ji}$  фугитивность газовой фазы рассчитывалась по модифицированному методу Соаве–Редлиха–Квонга с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона с правилами смешивания второго порядка Гурона–Видаля (MNV2) [17], который дает корректное описание равновесия жидкость–пар. Для расчета констант Ленгмюра использовались параметры потенциала Кихара [18], представленные в литературе [13] CH<sub>4</sub>:  $a = 0.383 \text{ \AA}$ ,  $\sigma = 3.144 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k = 155.593 \text{ K}$ ; CO<sub>2</sub>:  $a = 0.681 \text{ \AA}$ ,  $\sigma = 2.976 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k = 175.405 \text{ K}$ ; ТГФ:  $a = 0.901 \text{ \AA}$ ,  $\sigma = 3.556 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k = 288.763 \text{ K}$ .

Химический потенциал воды в жидкой фазе:

$$\frac{\mu_w^L}{RT} = \frac{g_{wa}^L}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_w^L}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{v_w^L}{RT} dP + \ln(\gamma_w^L x_w^L), \quad (4)$$

где  $g_{wa}^L$  – энергия Гиббса воды в жидкой фазе, Дж/моль;  $h_w^L$  – молярная энтальпия воды в жидкой фазе, Дж/моль;  $v_w^L$  – молярный объем воды в жидкой фазе, см<sup>3</sup>/моль;  $\gamma_w^L$  – коэффициент активности воды в жидкой фазе;  $x_w^L$  – мольная доля воды в жидкой фазе с учетом растворимости газов.

#### Обработка экспериментальных данных

Количество газа, поглощенного в газогидратной фазе, с учетом изменения жидкого, газового и газогидратного объемов [19], моль:

$$\Delta n_{\text{гг}} = \frac{P_0 V_0 Z_t R T_t - V_0 P_t}{Z_0 R T_0} - \frac{P_t n v_w^M - P_t n v_w^{MT}}{Z_t R T_t + P_t n v_w^M - P_t n v_w^{MT}}, \quad (5)$$

где  $P_0$  и  $P_t$  – начальное и конечное давление системы, Па;  $V_0$  – начальный объем, занимаемый газом, м<sup>3</sup>;  $Z_0$  и  $Z_t$  – начальный и конечный коэффициент сжимаемости, рассчитанный согласно модифицированному методу Соаве–Редлиха–Квонга с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона с правилами смешивания MNV2;  $R$  – универсальная газовая постоянная,

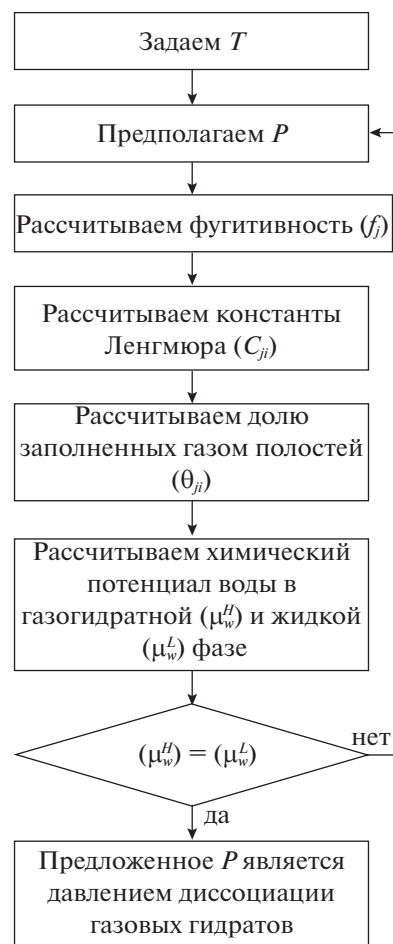


Рис. 1. Блок-схема теоретического расчета давления диссоциации газовых гидратов.

Па м<sup>3</sup>/(моль К);  $T_0$  и  $T_t$  – начальная и конечная температура системы, К;  $n$  – гидратное число;  $v_w^M$  – молярный объем раствора, м<sup>3</sup>/моль;  $v_w^{MT}$  – молярный объем пустой газогидратной решетки, м<sup>3</sup>/моль.

Гидратное число для газовой смеси:

$$n = \frac{m}{\sum_i N_i \theta_{ij}}, \quad (6)$$

где  $m$  – количество молекул воды в газогидратной структуре;  $N_i$  – количество газогидратных полостей  $i$ -го типа.

Молярный объем раствора, м<sup>3</sup>/моль:

$$v_w^M = \frac{\sum_{j=1}^N x_j M_j}{\rho}, \quad (7)$$

где  $x_j$  – массовая доля  $j$ -го компонента;  $M_j$  – молярная масса  $j$ -го компонента, кг/моль;  $\rho$  –

плотность водного раствора, кг/м<sup>3</sup>. Плотность водного раствора при различных значениях температуры и давления рассчитана в программном комплексе Aspen Properties.

При добавлении ТГФ газовые гидраты CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> образуют КС-II [15]. Молярный объем пустой газогидратной решетки КС-II [20], м<sup>3</sup>/кмоль:

$$V_w^{MT,II} = (17.13 + 2.25 \times 10^{-4}T + 2.01 \times 10^{-6}T^2 + 1.01 \times 10^{-9}T^3) \frac{10^{-30}N_A}{136.00} - 8.01 \times 10^{-9}P + 5.45 \times 10^{-12}P^2, \quad (8)$$

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

Объем газа, содержащийся в единице объема газового гидрата [21], м<sup>3</sup> газа/м<sup>3</sup> газового гидрата:

$$V_{gh} = \frac{V_g \rho_h}{M_h}, \quad (9)$$

где  $V_g$  – молярный объем газа, м<sup>3</sup>/моль;  $\rho_h$  – плотность газового гидрата, кг/м<sup>3</sup>;  $M_h$  – молярная масса газового гидрата, кг/моль.

Плотность газового гидрата [15], кг/м<sup>3</sup>:

$$\rho_h = \frac{mM_w + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^N \theta_{ji} N_i M_j}{N_A V_{яч}}, \quad (10)$$

где  $M_w$  – молярная масса воды, кг/моль;  $V_{яч}$  – объем элементарной ячейки, м<sup>3</sup>;  $c$  – количество компонентов в газогидратной фазе.

Молярная масса газового гидрата, кг/моль:

$$M_h = M_j + M_w n. \quad (11)$$

Расширенная неопределенность измерений [22]:

$$U = k u_c, \quad (12)$$

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

### Кинетическое моделирование

Согласно кинетической модели, предложенной Хурана и др. [23], вначале образуется газовый гидрат ТГФ, затем происходит диффузия растворенного CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> через насыщенный слой газового гидрата ТГФ и поглощение газа в малых газогидратных полостях.

Допущения модели:

1) скорость образования газового гидрата ТГФ выше, чем скорость образования газового гидрата CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>;

2) пустые полости ТГФ служат сопротивлением для диффузии CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в газогидратные полости, происходит “прыжковая” диффузия;

3) в системе предполагается радиальная однородность;

4) экспериментальная температура является функцией времени;

5) фугитивность CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> изменяется линейно в области смешанного газового гидрата CH<sub>4</sub>–ТГФ и CO<sub>2</sub>–ТГФ и в зоне реакции;

6) состав газогидратной фазы совпадает с равновесным составом и не изменяется при увеличении газогидратного извлечения CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>;

7) скорость растворения CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в растворе незначительна по сравнению со скоростью диффузии CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> через газовый гидрат ТГФ.

В работе [24] при рассмотрении систем CH<sub>4</sub>–ТГФ и CO<sub>2</sub>–ТГФ на основании рамановских спектров получено, что ТГФ занимает почти все большие газогидратные полости. Таким образом, в случае кинетического моделирования в нашей работе будет рассматриваться заполнение CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> малых газогидратных полостей.

Скорость образования газового гидрата, моль/с:

$$\frac{dN}{dt} = K_H A (f_t - f_{равн}), \quad (13)$$

где  $K_H$  – константа скорости поглощения CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в малых газогидратных полостях КС-II, моль/(м<sup>2</sup> с МПа);  $A$  – площадь реактора, м<sup>2</sup>;  $f_t$  – фугитивность газового гидрата в момент времени  $t$ , МПа;  $f_{равн}$  – фугитивность квазиравновесия, МПа.

Диффузия через насыщенный слой CH<sub>4</sub>–ТГФ и CO<sub>2</sub>–ТГФ, моль/с:

$$\frac{dN_{газ}}{dt} = K_{газ} A (f_{газ} - f_t), \quad (14)$$

где  $K_{газ}$  – константа скорости массопередачи CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> через насыщенный слой газового гидрата ТГФ, моль/(м<sup>2</sup> с МПа);  $f_{газ}$  – фугитивность растворенного газа, МПа;

$$K_{газ} = \frac{K'_{газ}}{x}, \quad (15)$$

где  $K'_{газ}$  – эффективный коэффициент массопередачи CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в газовом гидрате ТГФ, моль/(м с МПа);  $x$  – высота слоя жидкости с незаполненными газом малыми газогидратными полостями, м.

$$x = L \left( 1 - \frac{\theta_1}{\theta_{равн}} \right), \quad (16)$$

где  $L$  – высота слоя жидкости, м;  $\theta_1$  – поглощение  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в момент времени  $t$  в малых газогидратных полостях;  $\theta_{\text{равн}}$  – равновесное поглощение.

В квазиравновесных условиях скорость гидратообразования в реакционной зоне равна скорости переноса через газогидратную зону  $\text{CH}_4$ –ТГФ и  $\text{CO}_2$ –ТГФ, моль/с:

$$\frac{dN_{\text{газ}}}{dt} = \left( \frac{A}{\frac{1}{K_H} + \frac{x}{K'_{\text{газ}}}} \right) (f_{\text{газ}} - f_i), \quad (17)$$

$$\frac{dN_{\text{газ}}}{dt} = K_{\text{эфф}} A (f_{\text{газ}} - f_i), \quad (18)$$

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

Влияние Na-ЛС не учитывалось при математическом моделировании процесса гидратообразования, так как в работе [25] показано, что Na-ЛС не влияет на равновесие газового гидрата  $\text{CH}_4$ , а также в работе [26] установлено, что максимальная разность плотностей чистой воды и раствора  $\text{H}_2\text{O}$ –Na-ЛС составляла не более 0.13%.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Использовали деионизированную воду с сопротивлением 18.00 МОм см при 298.15 К (Milli-Q (“Merck KGaA”, Германия)), ТГФ (чистота 99.90%, ООО “Компонент-Реактив”, Россия), Na-ЛС (чистота 95.00%, “Taiwan NJC Corporation”, Тайвань), индивидуальные чистые газы  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  (чистота 99.99%), приобретенные в ООО “НИИ КМ” (Россия). Все компоненты использовали без дополнительной очистки.

**Оборудование.** В случае промышленного внедрения технологии газогидратной кристаллизации, масштабирование – аспект, который необходимо учитывать при моделировании. Основным осложняющим фактором перехода к укрупненному масштабу кристаллизатора является понижение эффективности разделения в связи с неизбежным ухудшением кинетики массопереноса. Существуют и преимущества, среди них: снижение макроскопической стохастичности, присущей зародышеобразованию газовых гидратов, и сокращение времени зародышеобразования [23].

Объем пилотного газогидратного, выполненного из нержавеющей стали марки 12X18Н10Т с применением смотрового окна из кварцевого стекла, а также фитингов и клапанов, составлял 4170 мл. Рабочий диапазон температур и давлений газогидратного кристаллизатора составлял 253.15–315.15 К и 0.10–6.00 МПа соответственно.

Охлаждение осуществлялось за счет змеевика, помещенного внутри кристаллизатора. Для охлаждения змеевика использовали холодильные машины производства “SMC Corporation” (Япония): HRZ004-L1 (циркулирующая жидкость – 60% водный раствор этиленгликоля, температура охлаждения 253.15–313.15 К с точностью  $\pm 0.10$  К, мощность охлаждения 4.00 кВт) и HRS060-AF-20 (циркулирующая жидкость – дистиллированная вода, температура охлаждения 278.15–313.15 К с точностью  $\pm 0.10$  К, мощность охлаждения 4.90 кВт).

Также конструкция газогидратного кристаллизатора включает в себя термопреобразователь сопротивления 5608 (“Fluke”, США), диапазон измерений 73.15–773.15 К, дрейф  $\pm 0.02$  К, с общей расширенной неопределенностью, равной 0.03 К при коэффициенте охвата, равном 2 с доверительной вероятностью 95%. Используемый датчик давления P-PT5000 (“A-Flow”, Франция), диапазон измерений 0.10–6.00 МПа с точностью  $\pm 0.05\%$  от диапазона шкалы. Газогидратный кристаллизатор соединен с сообщающейся емкостью для подачи водного раствора, а смесь перемешивается магнитной мешалкой с диапазоном скорости 0–400 об/мин с точностью  $\pm 1$  об/мин.

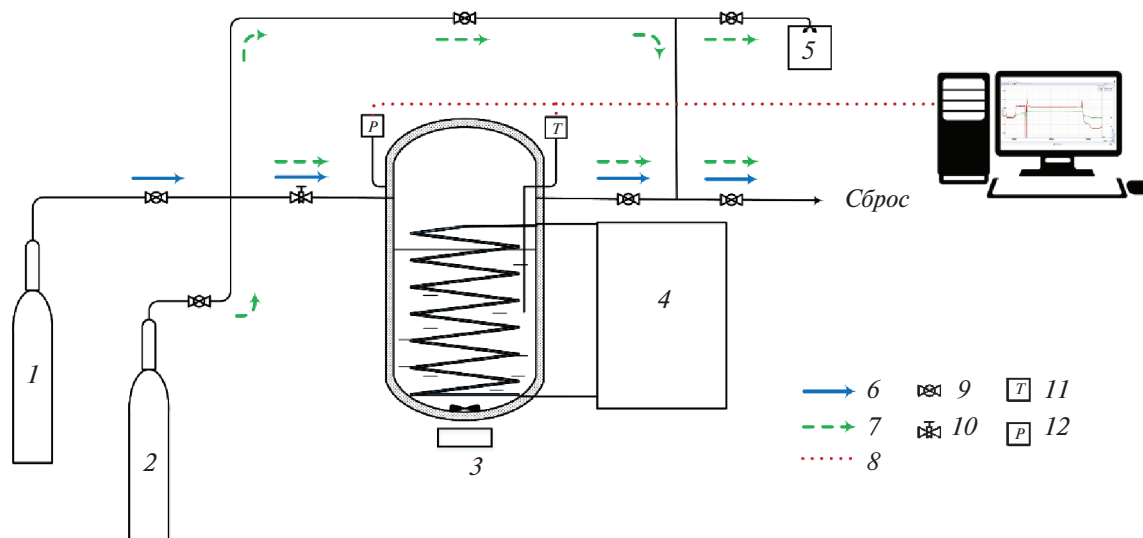
Газогидратный кристаллизатор откачивали мембранным насосом LVS 105 T-10 ef (“Ilmvac”, Германия) с предельным вакуумом  $2.00 \times 10^{-4}$  МПа при 313.15 К.

Количество загруженного газа определяли объемно-манометрическим методом. Газовый поток контролировали массовым расходомером EL-FLOW Prestige FG-111B (“Bronkhorst High-Tech B.V.”, Нидерланды) с максимально измеряемым потоком 500 мл/мин и максимальным рабочим давлением 10.00 МПа с точностью  $\pm 0.50\%$  от показаний и  $\pm 0.10\%$  от полной шкалы.

Для измерения количества деионизированной воды, ТГФ и Na-ЛС использовали электронные весы UW 2200H (“Shimadzu”, Япония) с точностью 0.01 г.

**Методика проведения эксперимента.** Экспериментально исследовали режим направленной газогидратной кристаллизации [5], т.е. дополнительного ввода газа в кристаллизатор не производили, поэтому давление понижалось за счет образования газовых гидратов.

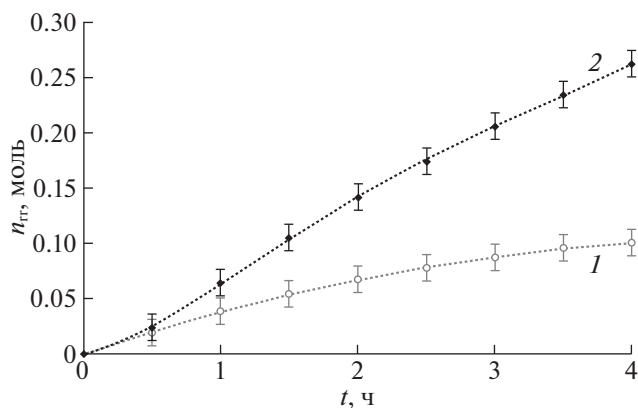
В начале эксперимента газогидратный кристаллизатор промывали деионизированной водой и сушили, далее продували азотом, после чего откачивали мембранным насосом. Затем 1700.00  $\pm$  0.01 мл водного раствора добавляли в реактор: Na-ЛС (0.30 мас. %) растворяли в 100 мл деионизированной воды, после чего добавляли ТГФ (3.80 мас. %), при перемешивании общую массу раствора доводили до 1700 мл деионизированной



**Рис. 2.** Принципиальная схема экспериментальной установки газогидратной кристаллизации; 1 – газовая смесь, 2 – азот, 3 – магнитная мешалка, 4 – холодильная машина, 5 – вакуумный насос, 6 – рабочая линия, 7 – сервисная линия, 8 – передача данных, 9 – шаровый кран, 10 – вентиль тонкой регулировки, 11 – датчик температуры, 12 – датчик давления.

водой. Далее в объем газогидратного кристаллизатора контролируемо подавали  $\text{CH}_4$  или  $\text{CO}_2$ .

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



**Рис. 3.** Кинетика поглощения  $\text{CH}_4$  (1) и  $\text{CO}_2$  (2) в газогидратной фазе в водном растворе ТГФ (3.80 мас. %) – Na-ЛС (0.30 мас. %) при  $T = 274.15$  К и  $\Delta P = 1.0$  МПа, прилагаемой в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования.

Каждый эксперимент проводили 3 раза и результаты усредняли. Использовали онлайн-запись температуры и давления экспериментов в программном пакете MasterSCADA (ООО “Ин-Сат”, Россия) на персональном компьютере. Это позволило рассчитать кинетику гидратообразования. Принципиальная схема экспериментальной установки газогидратной кристаллизации представлена на рис. 2.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим кинетику поглощения  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в газогидратной фазе в водном растворе ТГФ (3.80 мас. %) – Na-ЛС (0.30 мас. %) при  $T = 274.15$  К и  $\Delta P = 1.0$  МПа, прилагаемой в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования (рис. 3).

Как показано на рис. 3, кинетика поглощения  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в газогидратной фазе представлена полиномом четвертой степени, который наиболее точно соответствует искомой зависимости. Расширенная неопределенность поглощения  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  составляет 0.01 моль и рассчитана при коэффициенте охвата, равном 2 с доверительной вероятностью 95%. На рис. 3 нулевой момент соответствует точке зарождения газового гидрата. До 30 мин после начала процесса гидратообразования количество поглощенного  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в газогидратной фазе имеет близкие значения (0.02 моль при  $t = 30$  мин). Однако далее поглощение  $\text{CO}_2$  в газогидратной фазе увеличивается значительно по сравнению с поглощением  $\text{CH}_4$ , и через 4 ч после начала процесса поглощение  $\text{CO}_2$

не достигает квазиравновесия, в отличие от поглощения  $\text{CH}_4$ , которое приближается к квазиравновесию. Через 4 ч после начала процесса гидратообразования количество поглощенного  $\text{CO}_2$  в газогидратной фазе в 2.61 раза больше по сравнению с  $\text{CH}_4$  и составляет 0.26 моль.

Емкость газовых гидратов  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  через 4 ч после начала процесса гидратообразования, рассчитанная согласно уравнению (9), составляет 12.68 и 27.16  $\text{м}^3$  газа/ $\text{м}^3$  газового гидрата, соответственно. При полном заполнении малых газогидратных полостей  $\text{CH}_4$ , а больших газогидратных полостей ТГФ, 1  $\text{м}^3$  газового гидрата  $\text{CH}_4$ –ТГФ может вмещать 114.9  $\text{м}^3$   $\text{CH}_4$  [11]. Таким образом, через 4 ч после начала процесса гидратообразования газогидратные полости заполнены  $\text{CH}_4$  на 9.06% от максимального заполнения.

На рис. 4 представлена зависимость скорости гидратообразования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в водном растворе ТГФ (3.80 мас. %) – Na-ЛС (0.30 мас. %) при  $T = 274.15$  К и  $\Delta P = 1.0$  МПа, прилагаемой в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования.

Как показано на рис. 4, скорость гидратообразования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  представлена полиномом пятой степени, который наиболее точно соответствует искомой зависимости. Из рис. 4 видно, что скорость гидратообразования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в начале процесса гидратообразования резко увеличивается, после чего диффузия  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в газогидратную фазу плавно уменьшается. Максимальная скорость поглощения  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в газогидратной фазе наблюдается через 45 и 80 мин после начала процесса гидратообразования, соответственно. Аналогичные пики скорости гидратообразования были также получены в работах [19, 27]. Таким образом, скорость гидратообразования имеет две зоны, которые разделены пиком: I – кинетическую, связанную с быстрым ростом газовых гидратов; II – диффузионную, связанную с уменьшением диффузии газа в газогидратную фазу.

Полученные экспериментальные данные скорости гидратообразования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  при добавлении ТГФ (3.80 мас. %) использованы для оценки внутренних кинетических параметров гидратообразования при  $T = 274.15$  К и  $\Delta P = 1.0$  МПа (табл. 1).

Из табл. 1 можно сделать вывод, что рассчитанные внутренние кинетические параметры га-

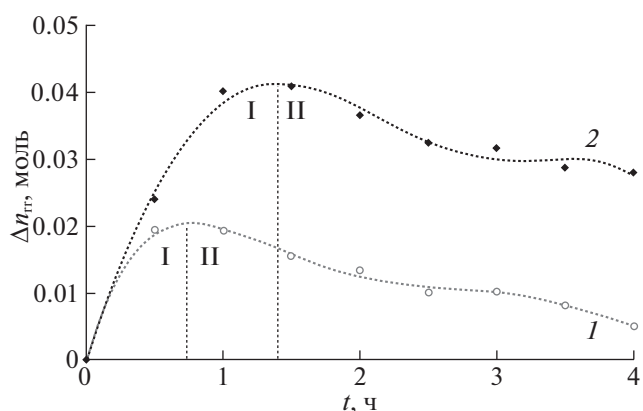


Рис. 4. Скорость гидратообразования  $\text{CH}_4$  (1) и  $\text{CO}_2$  (2) в водном растворе ТГФ (3.80 мас. %) – Na-ЛС (0.30 мас. %) при  $T = 274.15$  К и  $\Delta P = 1.0$  МПа, прилагаемой в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования.

зовых гидратов  $\text{CO}_2$ –ТГФ в среднем в 2.3 раза больше по сравнению с параметрами газовых гидратов  $\text{CH}_4$ –ТГФ.

Для процесса гидратообразования важно установить процессы, ограничивающие его скорость. При протекании гетерогенного процесса в несколько стадий общая скорость определяется скоростью самой медленной стадии [28], в нашем случае  $K_{\text{газ}} > K_H$ . Таким образом, необходимо интенсифицировать скорость поглощения газа в малых газогидратных полостях, что может быть достигнуто повышением движущей силы процесса. Скорость массопередачи через насыщенный слой газового гидрата возможно интенсифицировать с использованием перемешивающего устройства.

Согласно табл. 1, эффективный коэффициент массопередачи  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в газовом гидрате ТГФ составляет  $8.30 \times 10^{-4}$  и  $1.48 \times 10^{-3}$  моль/(м с МПа) соответственно. Диффузия – основной процесс массопередачи. Механизм “прыжковой” диффузии в газогидратных полостях подобен поверхностной диффузии при адсорбции [23]. Однако адсорбент и центры адсорбции более устойчивы по своей природе по сравнению с газогидратными полостями, которые сжимаются и изменяются в присутствии газа.

Таблица 1. Внутренние кинетические параметры  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в газовом гидрате ТГФ при  $T = 274.15$  К и  $\Delta P = 1.0$  МПа через 4 ч после начала процесса гидратообразования

Газовый гидрат	$K_H$ , моль/( $\text{м}^2$ с МПа)	$K_{\text{газ}}$ , моль/( $\text{м}^2$ с МПа)	$K'_{\text{газ}}$ , моль/(м с МПа)	$K_{\text{эфф}}$ , моль/( $\text{м}^2$ с МПа)
$\text{CH}_4$ –ТГФ	$2.33 \times 10^{-3}$	$8.28 \times 10^{-3}$	$8.30 \times 10^{-4}$	$1.82 \times 10^{-3}$
$\text{CO}_2$ –ТГФ	$7.86 \times 10^{-3}$	$1.21 \times 10^{-2}$	$1.48 \times 10^{-3}$	$4.77 \times 10^{-3}$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При экспериментальном исследовании гидратообразования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в водном растворе ТГФ (3.80 мас. %) – Na-ЛС (0.30 мас. %) при  $T = 274.15$  К и  $\Delta P = 1.0$  МПа через 4 ч после начала процесса гидратообразования установлено, что концентрация  $\text{CO}_2$  в газогидратной фазе в 2.61 раза выше по сравнению с  $\text{CH}_4$ . Максимальная скорость гидратообразования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  наблюдается через 45 и 80 мин после начала процесса гидратообразования, соответственно, а затем скорости гидратообразования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  уменьшаются.

На основании полученных экспериментальных значений скорости гидратообразования рассчитаны внутренние кинетические параметры  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в газовом гидрате ТГФ (скорость поглощения, скорость массопередачи через насыщенный слой газового гидрата, эффективная массопередача в газовом гидрате, общая линейная движущая сила). Получено, что скорость роста газовых гидратов лимитируется скоростью поглощения газа в малых газогидратных полостях. Эффективный коэффициент массопередачи  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в газовом гидрате ТГФ при  $T = 274.15$  К через 4 ч после начала процесса гидратообразования составляет  $8.30 \times 10^{-4}$  и  $1.48 \times 10^{-3}$  моль/(м с МПа), соответственно.

Таким образом, проведенное моделирование кинетики гидратообразования в дальнейшем позволит оценить эффективность технологии газогидратной кристаллизации для очистки природного газа от кислых газов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90080.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев А.И. и др. Технология переработки природного газа и конденсата. М.: Недра, 2002. 517 с.
2. Robeson L.M. // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. № 2. P. 165.
3. Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Vashghani Farahani M. et al. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 5225.
4. Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M. // Russ. Chem. Rev. 1998. V. 67. № 1. P. 81.
5. Воротынцев В.М., Малышев В.М., Мочалов Г.М. и др. // Теор. осн. хим. технол. 2001. Т. 35. № 2. С. 128.
6. Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M. // Proceedings of the 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates. Toulouse, 1996. P. 507.
7. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
8. Сергеева М.С., Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1737.
9. Fan S., Li S., Wang J. et al. // Energy Fuels. 2009. V. 23. № 8. P. 4202.
10. Dashti H., Yew L.Z., Lou X. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2015. V. 23. P. 195.
11. Mech D., Gupta P., Sangwai J.S. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2016. V. 35. P. 1519.
12. Kumar R., Linga P., Ripmeester J.A. et al. // J. Environ. Eng. 2009. V. 135. № 6. P. 411.
13. Strobel T.A., Koh C.A., Sloan E.D. // Fluid Phase Equilib. 2009. V. 280. № 1–2. P. 61.
14. Broseta D., Dicharry C., Torr  J.-P. // Gas Hydrates 2: Geoscience Issues and Potential Industrial Applications. 2018. P. 285.
15. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. Boca Raton: CRC Press, 2008. 721 p.
16. Ricaurte M., Dicharry C., Broseta D. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 2. P. 899.
17. Aspen Physical Property System. V. 8.4. Burlington, 2013. 248 p.
18. Kihara T. // Advances in Chemical Physics. 1963. V. 5. P. 147.
19. Mohammadi A., Manteghian M., Haghtalab A. et al. // Chem. Eng. J. 2014. V. 237. P. 387.
20. Klauda J.B., Sandler S.I. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 3377.
21. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
22. Походун А.И. Экспериментальные методы исследований. Погрешности и неопределенности измерений. СПб: СПбГУ ИТМО, 2006. 112 с.
23. Khurana M., Veluswamy H.P., Daraboina N. et al. // Chem. Eng. J. 2019. V. 370. P. 760.
24. Sowjanya Y., Prasad P.S.R. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2014. V. 18. P. 58.
25. Gayet P., Dicharry C., Marion G. et al. // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. № 21. P. 5751.
26. Ricaurte M., Torre J.-P., Asbai A. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. № 7. P. 3157.
27. Xia Z., Li X.-S., Chen Z.-Y. et al. // Appl. Energy. 2017. V. 207. P. 584.
28. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1147 с.