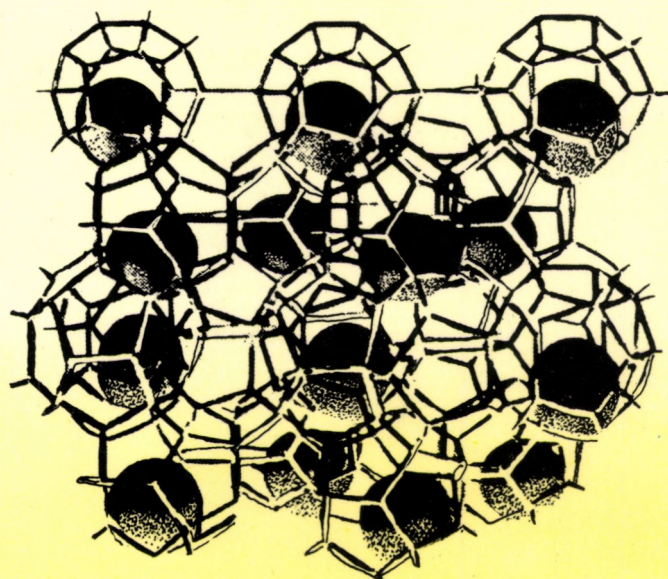


Gázhidrátok

BERECZ ENDRE
BALLÁNEĀ ACHS MÁRTA



Akadémiai Kiadó, Budapest

Gázhidrátok

BERECZ ENDRE

BALLÁNÉ ACHS MÁRTA

A nyomás alatt álló ipari gázrendszerek jelentős része víz jelenlétében, főként kisebb hőmérsékleteken, a gázmolekulák és a víz asszociációja útján létrejövő szilárd, kristályos vegyületek, ún. gázhidrátok képzésére hajlamos.

A szerzők erre a mind elméleti, mind gyakorlati szempontból érdekes és jelentős vegyülettípusra és gyakorlati, technológiai aspektusaira hívják fel a figyelmet. Vizsgálataik kiterjednek a gázhidrátok szerkezeti felépítésére, sajátosságaikra, termodinamikai jellemzőikre, az egyensúlyi feltételek adalékanyagok hatására bekövetkező változásaira, valamint az ipari gázokkal kapcsolatos technológiai műveleteknél kialakuló hidrát dugók megelőzésére és megszüntetésére irányuló módszerekre és vizsgálatokra. A technológiai problémák tárgyalása során kiemelt szerepet kapott a földgázok termelése, szállítása, a freonok hűtőközegek alkalmazása, de olyan kérdések is, mint a tengervíz-sótalanítás lehetősége vagy a bolygóközi térben kialakuló hidrátképződés.



AKADÉMIAI KIADÓ
BUDAPEST

GÁZHIDRÁTOK

ISBN 963 05 2024 9

© Akadémiai Kiadó · Budapest 1980

Printed in Hungary

TARTALOMJEGYZÉK

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Előszó | 7 |
| 1. A gázhidrátokkal kapcsolatos vizsgálatok történelmi-irodalmi áttekintése | 9 |
| 2. A gázhidrátok szerkezeti felépítésének alapjai | 27 |
| 2.1. Gázhidrátok és klatrátszerkezet | 27 |
| 2.2. A víz és a jég szerkezete | 30 |
| 2.3. Az oldott anyagok hatása a víz szerkezetére | 35 |
| 2.3.1. A molekulárisan oldott anyagok hatása a víz szerkezetére | 36 |
| 2.3.2. Ionosan oldott anyagok hatása a víz szerkezetére. Vizes elektrolitoldatok szerkezetének alapjai | 37 |
| 2.4. A kristályos gázhidrátok szerkezete, összetétele és rendszerezése | 42 |
| 2.4.1. Egyszerű gázhidrátok (H_I) | 49 |
| 2.4.2. Folyadékhydrátok (H_{II}) | 50 |
| 2.4.3. Kettős hydrátok | 50 |
| 2.4.4. Keverék- vagy elegyhydrátok | 51 |
| 3. A gázhidrátok stabilitási viszonyai | 53 |
| 3.1. A gázhidrátok képződési és bomlási feltételei | 53 |
| 3.2. Harmadik komponens hatása a gázhidrátok stabilitására | 70 |
| 3.2.1. Gázok hatása a stabilitásra | 73 |
| 3.2.2. Elektrolitok hatása a stabilitásra | 78 |
| 3.2.3. Alkoholok hatása a stabilitásra | 84 |
| 3.2.4. Kondenzált apoláris fázis és egyéb vegyületek hatása a stabilitásra. Folyékony szénhidrogének hydrátjai. Elegyhydrátok stabilitása | 95 |
| 4. Gázhidrátok termodinamikája | 99 |
| 4.1. Gázhidrátok kémiai termodinamikai vizsgálata | 99 |
| 4.2. A gázhidrátok statisztikus termodinamikai vizsgálata | 122 |
| 5. Az egyedi gázhidrátrendszerek tulajdonságai és jellemző adatai | 148 |
| 5.1. Egy gázkomponensű rendszerek | 148 |
| 5.1.1. Nitrogén-hidrát és oxigén-hidrát | 148 |
| 5.1.2. A nemesgázok hydrátjai | 151 |
| 5.1.3. Halogénelemek hydrátjai | 158 |
| 5.1.4. Szén-dioxid-hidrát | 160 |
| 5.1.5. Kén-dioxid-hidrát | 163 |

| | | |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1.6. | Kén-hidrogén-hidrát | 163 |
| 5.1.7. | Tiszta szénhidrogének hidrátjai | 166 |
| 5.1.7.1. | Metán-hidrát | 166 |
| 5.1.7.2. | Etán-hidrát | 176 |
| 5.1.7.3. | Etilén-hidrát | 178 |
| 5.1.7.4. | Propán-hidrát | 181 |
| 5.1.7.5. | Propén-hidrát | 183 |
| 5.1.7.6. | Bután-hidrát | 185 |
| 5.1.8. | Freon-hidrátok | 187 |
| 5.2. | Több gázkomponensű rendszerek | 191 |
| 5.2.1. | Metán – szén-dioxid hidrát | 192 |
| 5.2.2. | Metán – kén-hidrogén hidrát | 195 |
| 5.2.3. | Metán-propán hidrát | 197 |
| 5.2.4. | Metán-etilén hidrát | 199 |
| 5.2.5. | Propán – kén-hidrogén hidrát | 201 |
| 5.2.6. | Propán – szén-dioxid hidrát | 201 |
| 5.2.7. | Metán-propén hidrát | 203 |
| 5.2.8. | Propán-propén hidrát | 206 |
| 5.2.9. | Kloroform – kén-hidrogén hidrát | 209 |
| 5.2.10. | Szén-tetraklorid – kén-hidrogén hidrát | 211 |
| 5.2.11. | Difluor-etán – kén-hidrogén hidrát | 212 |
| 5.3. | A földgázok hidrátjai | 212 |
| 6. | A gázhidrátok szerepének és alkalmazásának néhány technológiai aspektusa | 228 |
| 6.1. | A gázhidrátok szerepe és alkalmazása a földgáziparban | 231 |
| 6.1.1. | A gázhidrátok és a földgáztermelés | 232 |
| 6.1.2. | Gázhidrátok és a földgázszállítás | 241 |
| 6.1.3. | Gázhidrátok alkalmazása gáztárolás céljaira | 244 |
| 6.1.4. | Gázhidrátos módszerek gáz- és folyadék-halmazállapotú komponensek elválasztására | 244 |
| 6.2. | A víz sómentesítése gázhidrátos úton | 247 |
| 6.3. | A gázhidrátok alkalmazásának egyéb technológiai lehetőségei | 248 |
| 7. | Alapvető módszerek a gázhidrátok képződési és bomlási körülményeinek kísérleti meghatározására | 251 |
| | Irodalomjegyzék | 261 |
| | Névmutató | 275 |
| | Tárgymutató | 281 |

ELŐSZÓ

SCHROEDER [1] 1927-ben megjelent összefoglaló tanulmányában a modern kémia fontos feladataként jelölte meg, hogy megvizsgálja azokat a specifikus affinitásokat, amelyek a különböző kémiai anyagok vízzel való kölcsönhatásokor lépnek fel. Ebben az időben ugyanis már igen sok gyakorlati tapasztalat bizonyította, hogy egyáltalában nemcsak a vízben oldható szilárd anyagok, hanem számos, vízben csak igen kismértékben oldódó gáz, ill. folyadék is kölcsönhatásba lép a vízzel mint oldószerrel, és megfelelő körülmények között szilárd hidrátként – ún. gázhidrátként – kiválik. SCHROEDER megállapításai szerint az így keletkező gáz- és folyadék-hidrátok az ún. „mellékegyérték”-hatások reprezentánsai, amelyek sajátos tulajdonságokkal rendelkeznek, és valódi jelentőségükhöz mérten igen alábecsült szerepet játszottak a vizsgált anyagrendszerek sorában.

A kristályos gázhidrátok felfedezése DAVY [2] 1810-ben végzett kísérleteitől származhat. A XIX. század végéig mintegy 40 tanulmány jelent meg, amelyben a szerzők a kristályosodás körülményeit, a gázhidrátok vélt vagy valós összetételét, sajátosságait, ill. termodinamikai értékeléseiket közölték. A századforduló után a korábbi megállapítások jelentős részét átértékelték, új elméleteket dolgoztak ki a gázhidrátok létezési körülményeinek és szerkezetének értelmezésére, ugyanakkor egy időre háttérbe is szorult ez a kutatási terület, egyrészt mert akkor nem nyújtott annyi gyakorlati érdekességet, amennyi a figyelmet ráirányította volna, másrészt a gázhidrátok analízise igen fáradságos munkát igényelt.

Mindezek ellenére e különös anyagrendszerek elméleti szempontból mégis elég érdekesnek mutatkoztak ahhoz, hogy meg-megújuló kutatásokra csábítsanak a korábbiaknál már mind tervszerűbb módszerek segítségével. 1940–1950 között a gázhidrátok vizsgálatának főként az a gyakorlatban felmerülő jelenség adott lendületet, hogy az akkor már mind kiterjedtebben üzemelő földgázvezetékek hideg időben gyakorta eldugultak, éppen az üzemi körülmények között keletkező szilárd, kristályos gázhidrátkiválás miatt.

Az ezzel a jelenséggel kapcsolatosan szükségessé vált beható kutatások vetették meg az alapját azután a nem sztöchiometrikus zárványvegyületek fázissajátosságai megismerésének, statisztikus termodinamikai leírásának és szerkezetük röntgen-diffrakciós úton történő meghatározásának is. Az elmúlt évtizedben a sokrétű kísérletek alapján izomorf sorozatkapcsolatokat mutattak ki a különböző klatrátvegyületekben a gázhidrátokhoz hasonló vagy velük rokon vegyülettípusokkal, sőt egyes sóhidrátoknál is a gázhidrátokban észleltékhez hasonló izostrukturális felépítést tapasztaltak.

A kutatások fejlődése igen sok olyan területre vezetett, ahol a gázhidrátoknak ma már a gyakorlati jelentősége is egyre nyilvánvalóbb. Változatlanul jelentősek maradtak ugyan a földgáz-távvezetékben képződő gázhidrátdugók megszüntetésére

irányuló vizsgálatok, de ma már gazdaságos tengervíz-sótalanítási eljárások is alapulnak gázhidrátképződésen, és nem elhanyagolható a hűtőközegként jelentős freonok ilyen jellegű viselkedésének tanulmányozása sem. Megállapítást nyert továbbá, hogy egyes tiszta gázok hidrátjai megtalálhatók a bolygók közti térben, az üstökösök fejében is, így tehát a hidrátok szerepet játszanak naprendszerünk kémiájában is. Sőt, ma már az is nyilvánvaló — és ez a proteinmolekula néhány fizikai sajátosságának összehasonlítása alapján bizonyítható —, hogy a hidrátszerkezetek potenciális jellemzői az élő szervezetekben is felismerhetők, és kísérleti adatok szólnak amellett, hogy a gázhidrátoknak jelentőségük van pl. az altatás folyamatában is.

E néhány kiragadott példa mellett joggal feltételezhető, hogy a kutatási eszközök és módszerek tökéletesedésével az anyagrendszereknek eme sajátos csoportja a közeljövőben a kémia még jó néhány területén előtérbe kerülhet.

Könyvünk összeállításánál főként az a cél vezérelt bennünket, hogy a gázhidrátok témakörében eddig megjelent és számunkra hozzáférhetővé vált irodalmi értekezéseket magyar nyelven először összefoglaljuk. Ezzel felhívjuk a szakemberek figyelmét eme, ma még széles körben csak kevésbé ismert, de mind elméleti, mind gyakorlati szempontból érdekes és jelentős vegyülettípusra, és ezek nagy fontosságú technológiai aspektusaira. Arra törekedtünk, hogy monográfiánkat a szakemberek számításainál jól felhasználhassák. Ugyanakkor saját vizsgálataink alapján tárgyaljuk az eddig másutt alig, vagy gyakorlatilag nem vizsgált, CO_2 -ot tartalmazó szénhidrogéngáz-rendszerek hidrátképződési viszonyait, sajátosságait és az eredményekből levonható következtetéseket is. Ez utóbbiak azért is különösen fontosak, mert hazai specialitásunk, hogy földgázaink közül sok tartalmaz relatíve jelentős mennyiségű, 10–80%-nyi CO_2 -ot is, ami a szénhidrogén-rendszerek hidrátképződési sajátosságait, szállíthatóságát, felhasználhatóságát erősen befolyásolja.

A szakirodalom áttanulmányozása 1978. novemberi határidővel került lezárásra, addig gyakorlatilag felöleli az általunk felkutathatóvá vált irodalmi anyagot, így lehető teljes áttekintő képet ad a gázhidrátvizsgálatok helyzetéről és az e téren elért eredményekről.

Őszintén reméljük, hogy könyvünkkel kitűzött célunkat elértük, és összeállításunkat haszonnal forgathatják mind a gázhidrát-kutatás, mind az ipari gyakorlat, mind pedig a felsőoktatás szakemberei.

A szerzők

1. A GÁZHIDRÁTOKKAL KAPCSOLATOS VIZSGÁLATOK TÖRTÉNETI-IRODALMI ÁTTEKINTÉSE

Mint már az előszóban is röviden utaltunk rá, 1810-ben DAVY [2] adta az első információkat a $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ hidrátról. A hidrát természetére vonatkozó állításait FARADAY [3] 1823-ban megerősítette, és első kísérletei alapján az összetételt $\text{Cl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -nak találta. A bróm hidrátját LÖWIG [4] mutatta ki először, majd ALEXEJEFF [5] 48 évvel később megismételt vizsgálatai során ugyancsak $\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ összetételt állapított meg. A folyékony SO_2 előállításának felfedezésével egyidőben DE LA RIVE [6] 1829-ben a kén-dioxid hidrátját is előállította, összetételét $\text{SO}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ -nek találta, amit azonban közel 20 esztendővel később PIERRE [7] vizsgálatai alapján $\text{SO}_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ -ra módosított, ugyanakkor SCHÖNFELD [8] vizsgálatai szerint e hidrát összetétele $\text{SO}_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$.

Az 1882–1883-as években DITTE [9] és MAUMENÈ [10] tudományos vitája a klórhidrát pontos összetételének definiálására irányult.

A CS_2 hidrátképző tulajdonságainak felismerése BERTHELOT [11], MILLON [12] és DUCLAUX [13] nevéhez fűződik, és már az első meghatározások is számos vitát váltottak ki. E vitában jelentős szerepe volt WARTHA [14], BALLÓ [15], MIJERS [16], DECHARME [17], TANRET [18] kutatási tevékenységének, de a CS_2 és a dietil-éter hidrátjai valódi felfedezőjének a holland STOKRIS [19] tekinthető, aki már 1870-ben mindkét vegyület sajátosságát egyértelműen igazolta.

CHANCEL és PARMENTIER [20] 1885-ben oldhatóságvizsgálatok során előállította a kloroform gázhidrátját.

WROBLEWSKI [21] volt az első, aki nyomás alatt állított elő CO_2 -hidrátot, és tulajdonképpen ezek a kísérletek vezettek később a gázhidrátok mélyebb megismeréséhez. Már WROBLEWSKI megállapította, hogy 0°C -nál a CO_2 -hidrát esetében $12,8 \cdot 10^5$ Pa nyomásnál egy kritikus nyomásérték alakul ki, amely azonos a hidrát disszociációs nyomásával. A kritikus nyomás értéke a hőmérséklet emelésével növekszik, és független a jelenlevő komponensek relatív mennyiségétől. Indirekt analitikus módszere alapján $\text{CO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ képletű gázhidrát-összetételt állapított meg.

CAILLETET [22], majd később BORDET [23] az acetilén és a foszfor-hidrogén víz jelenlétében történő cseppfolyósításakor hidrátképződést észlelt. Az ő nevükhöz fűződik a szén-dioxid- és foszfor-hidrátok előállítása, ill. annak megállapítása, hogy a kén-hidrogén és a foszfor-hidrogén kettős hidrátot képez.

Ugyanebben az időben irányult DE FORCRANDnak és VILLARDnak – a gázhidrátok talán legsikeresebb korai kutatóinak – figyelme erre az akkor még erősen vitatott rendszerre. DE FORCRAND [24] kiegészítve WÖHLER [25] korábbi vizsgálatait, részletes vizsgálatokat végzett a kén-hidrogén hidrátképző hajlamának meghatározására. Kísérleteinél a hidrátösszetétel $\text{H}_2\text{S} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ és $\text{H}_2\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ között változott, és anyalúgzárványok számításba vételével az utóbbit tartotta valószínűbbnek.

Egyéb vizsgálatok alapján is hamarosan elegendő bizonyíték állt rendelkezésre annak igazolására, hogy a H_2S -hidrát több különböző anyaggal kettős kapcsolatba lép, és az így kialakuló vegyület tulajdonságai nagyon hasonlóak az egyszerű hidrátokéhoz. Az első ilyen utalások 1852-ben LOIR [26] munkájában találhatók, aki a kloroform- H_2S kettős hidrát előállításával kísérletezett, de már tájékoztatást adott a kloroform-szélén-hidrogén hidrát létezéséről is. Szerinte az előbbivel analóg kristályos termékek nyerhetők, ha a kloroformot metil-kloriddal, etil-kloriddal, etil-bromiddal vagy etilén-kloriddal helyettesítik. DE FORCRAND a halogénezett szén-hidrogén-származékokkal mintegy 30 kettős hidrátot állított elő, és megállapította, hogy ezek stabilitása nagyobb, mint az egyedi hidrátoké, ezért könnyebben elő is állíthatók, de vizsgálatai szerint csak olyan halogénszubsztitúciós származékok képeznek a kén-hidrogénnel kettős hidrátot, amelyeknek a forráspontja 110°C -nál kisebb. DE FORCRAND az alkil-halogenideken kívül a nitro-metán és nitro-etán kettős hidrátját is előállította, és úgy találta, hogy valamennyi kettős hidrát $\text{M} \cdot 2\text{H}_2\text{S} \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ összetételű.

1884-től ROOZEBOOM [27] a gázhidrátokkal kapcsolatban fennálló számos vitás kérdést fizikai-kémiai úton igyekezett tisztázni, abban a reményben, hogy a disszociációs jelenségek általános feltárásával a gázhidrátok bomlási, ill. képződési problémája is megmagyarázhatóvá válik. Már ebben az időben ismert volt a Debray-szabály, amely szerint „minden olyan szilárd anyaghoz, amely szilárd és gázfázisra bomlik, minden hőmérsékletnél tartozik egy meghatározott disszociációs nyomás, amely a hőmérséklettel változik.” E szabály érvényességét korábban már WROBLEWSKI, CAILLETET és DE FORCRAND is felismerte a CO_2 -, PH_3 -, ill. H_2S -hidrátra vonatkozóan, majd ROOZEBOOM ezt a SO_2 -ra is érvényesnek találta. Kísérlettel igazolta, hogy valamennyi, általa vizsgált gázhidrátnál a jelenlevő szilárd vagy folyékony fázis mennyiségétől és a rendelkezésre álló térfogat nagyságától függetlenül, minden hőmérsékletre egy meghatározott disszociációs nyomás tartozik, és a disszociációs egyensúly akkor áll be, ha a gáz nyomása megegyezik a disszociációs nyomással. A gáztérfogat növelésével fokozódik a disszociáció, a térfogatcsökkentés hatására viszont a gáz abszorbeálódik, új hidrát képződik mindaddig, míg a tenzió ismét be nem áll az adott körülményeknek megfelelő egyensúlyi értékre. A hőmérséklet változtatásával hasonló módon elbomlik vagy újraképződik a hidrát mindaddig, amíg az új hőmérsékletnek megfelelő egyensúlyi disszociációs nyomás ki nem alakul. Vizes oldatok esetében az egyensúlyt az a tény is befolyásolja, hogy a gáz oldhatósága, azaz az oldat gáztartalma változik a hőmérséklettel. A hőmérséklet növelésekor a hidrát egy részének el kell bomlania, de nemcsak olyan mértékben, hogy a szabad gáz nyomása elérje a disszociációs nyomást, hanem a folyadék telítettségének is az egyensúlyi értéket kell felvennie.

ROOZEBOOM megállapítása szerint a hidrát disszociációs nyomásának zárt térben elérhető maximuma az a nyomásérték, amelynél a gáz cseppfolyósodik, mert ennél nagyobb nyomáson már valamennyi szabad gáz kondenzálódik. ROOZEBOOM kísérletei során több hidrátképző kritikus bomlási paraméterét meg is határozta, ehhez egyéb szerzők oldhatósági, ill. tenzióadatát is felhasználta. A víz megszilárdulási pontjánál a hidrát tenziógörbén valamennyi hidrát esetében éles töréspontot tapasztalt.

Miután ROOZEBOOM a gázhidrátok fáziselméletét megvilágította, VILLARD és DE FORCRAND további elméleti vizsgálódásokat végzett, amelynek során meghatározták a metil-klorid, ill. a H_2S -hidrát disszociációs nyomásának hőmérsékletfüggését [28, 29]. Röviddel ezután VILLARD [30] újabb gázhidrátok felfedezését közölte, és bebizonyította a CH_4 -, C_2H_6 -, C_2H_4 -, C_2H_2 - és a N_2O -hidrátok nyomás alatt történő előállíthatóságát. Ugyanakkor kifejtette azt is, hogy a vízben kevésbé oldódó és könnyen cseppfolyósítható gázok közül a dician, az ammónia, a propilén, a butilén és az allén nem képesek szilárd kristályos hidrát képzésére.

1890 után VILLARD a halogénszubsztitúciós vegyületek hidrátképző sajátosságait vizsgálta. Az etil-bromid és etil-jodid esetében kísérletei eredménytelenek voltak, de az etil-klorid, etil-fluorid, metil-jodid és metil-fluorid esetében sikerült jól definiált hidrátokat előállítania.

Még ebben az évben a metán-hidrát és az etán-hidrát mellett sikerült előállítania a következő magasabb homológ, a propán hidrátját is [31]. Ez a vegyület könnyen képződött, ha a propángázt víz jelenlétében hirtelen 0°C alá hűtötte. Azt is tapasztalta, hogy kevés levegő jelenlétében a propán-hidrát tenziójának nyomásfüggése növekszik, bár a hidrát kritikus paramétereit az idegen gázmolekulák jelenléte nem befolyásolja. Érdekes felismerése volt VILLARDnak az, hogy a szénhidrogének hidrátjainak kritikus hőmérséklete csökken a hidrátképző relatív molekulatömegének növekedésével.

VILLARD az új hidrátok felfedezése után összefoglalta a kapott eredményeket, és ez jó alapot szolgáltatott a későbbiekben a gázhidrátok szerkezeti kérdéseinek megvilágításához is.

Áttekintve a kezdeti időszak korábbi kísérleti eredményeit, megállapítható, hogy az analízismódszerek finomodásával, ill. az indirekt analízisek segítségével kapott pontosabb gázhidrát-összetételek az első adatokhoz képest egyre növekvő víztartalmat mutatnak, sőt az újabb és újabb képletek egyre inkább megközelítették a VILLARD által vélt hidrátfelépítés $n \approx 6$ H_2O -s vízmolekula számát. Ez arra hívta fel a figyelmet, hogy feltehetően valamennyi gázhidrát szabályos kristályformát mutat. Ezt alátámasztotta az a vizsgálati tény is, hogy a polarizált fény egyik gázhidrátkristályra sem gyakorolt hatást, ugyanakkor a képződéshő-vizsgálatokban is analóg jelenségek voltak tapasztalhatók.

1896-ban rendkívüli felfedezésnek számított, hogy VILLARD a kémiailag indifferens argont is a hidrátképző gázok közé sorolta [32], amely 8°C -nál $212,6 \cdot 10^5$ Pa disszociációs nyomású szilárd hidrátot képez. Erre az eredményre támaszkodva VILLARD merészen azt is kimondta, hogy magasabb nyomáson feltehetően a nitrogén és az oxigén is képes hidrátképzésre.

VILLARD újszerű megállapításai élénk vitákat váltottak ki a kutatók körében, és ki-ki újabb kísérleti adattal igyekezett ellenőrizni állítását. Ennek volt azután köszönhető az a jelentős előrelépés, ami ebben az időben e sajátos vegyületcsoport megismerésében bekövetkezett mind az egyszerű, mind az elegyhidrátok vonalán.

Az egyszerű gázhidrátok vizsgálata mellett ugyanis különösen jelentős volt DE FORCRAND és THOMAS [33] annak felderítésére irányuló munkája, hogy vajon mely organikus anyagok képeznek más anyagokkal addíciós tendencia érvényesülése útján kettős hidrát típusú vegyületeket. Ennek során elegyhidrátokat állítottak elő a CCl_4 -ből acetilénnel, majd acetilén helyett szén-dioxiddal, kén-dioxiddal, ill. eti-

lénnel is. Sőt a CCl_4 -ot többféle halogénszubsztitúciós szénhidrogénnel (pl. CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CH_3I , CHBr_3 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, CH_2I_2) is tudták helyettesíteni a kénhidrogénnel alkotott kettős hidrátokhoz hasonló formában.

Az 1900-as évek kutatási irányvonalára a gázhidrátok fizikai sajátosságainak meghatározása jellemző. A Trouton-szabály analógiájára LE CHATELIER állított fel termokémiai összefüggéseket. Ezeket DE FORCRAND továbbfejlesztette, és a hidrátképződési hő segítségével a vegyületben kötött vízmolekulák számára is következtetett, ill. ezzel a módszerrel a már ismert gázhidrátok összetételét is ellenőrizte.

1919-ben SCHEFFER és MEIJER [34] újabb termodinamikai módszert dolgozott ki a gázhidrátok indirekt analizésére. A háromfázisú egyensúlyi görbék megszerkesztése útján a Clausius – Clapeyron-egyenlet alkalmazásával következtettek a hidrát összetételére.

Az 1920-as évek fontos eredménye volt a kripton és xenon gázhidrátjának felfedezése. Ennek során DE FORCRAND [35, 36] feltételezte, hogy a nemesgázok relatív molekulatömegének növekedésével nemcsak a hidrát stabilitása növekszik, hanem a megkötött vízmolekulák száma is.

Erre az időre esik VILLARD [37] jód-hidrát-előállítás kísérlete is, ami arra a megállapításra vezetett, hogy ez a hidrát nyomásnövelés hatására 0°C feletti hőmérsékleten csakis inert gázok jelenlétében képződhet. Ez a vizsgálat azért különösen érdekes, mert a jód illékonyasága valamennyi addig ismert hidrátképző között a legnagyobb volt, és ez felvetette annak lehetőségét is, hogy inert gáz jelenlétében néhány más, új, a jódnál kevésbé illékony anyag gázhidrátját ugyancsak elő lehet állítani.

Ugyancsak jelentősek voltak ezekben az években BOUZAT [38] fázisegyensúlyi vizsgálata, aki képződéshő vizsgálatokat is végzett, és ennek alapján a hidrát víztartalmára következtetett. AZINIERSVEL [39] közösen direkt analízisen alapuló új kísérleti módszert dolgoztak ki, amellyel a korábbiakat meghaladó pontossággal sikerült kísérletileg is bizonyítaniok a Villard-féle $\text{M} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ elméleti összetételt. Igen nagyszámú kísérleti adatuk középértékéből a hidrátképzésben részt vevő vízmólok közepes értéke ugyanis $n \approx 6,3$ volt. A Villard-elképzeléssel szemben azonban DE FORCRAND megkísérelte megvédeni az etilén, a kén-dioxid és a klór hidrátjai esetében az általa meghatározott nagyobb víztartalmat, bebizonyítva, hogy a folyékony gázokban az anyalúgból képződött kristályok a hidrátképzőt zárványként magukban tudják tartani. VILLARD eredményeit egyébként később TAMMANN és KRIEGE [40] akik külön hangsúllyal foglalkoztak a hidrátok eutektikus összetételével, ismét alátámasztották.

A harmincas évektől kezdve már a természetes gázok vezetékében keletkező elegyhidrátok képződési körülményeit is vizsgálni kezdték, mert a fejlődő gáziparban a mérés és szállítás folyamatában egyaránt sok gondot okozott a gázhidrátképződések miatt fellépő vezetékdugulás. E vizsgálatok úttörőjeként HAMMERSCHMIDT és munkatársai [41] megállapították, hogy a hidrát kiválását a természetes képződési körülmények mellett másodlagos tényezők is befolyásolják. Ezek között elsősorban a gázáramlás sebessége, ill. a gázáram nyomásingadozása jön számításba. DEATON és FROST [42, 43] is közölték a földgázokkal kapcsolatos szisztematikus vizsgálatuk eredményeit, ill. már olyan jellegű kísérletekről is beszámoltak, hogy milyen módszerekkel – pl. a gáz dehidratálásával vagy inhibitoroknak a vezetékbe

juttatásával — milyen mértékben csökkenthető a hidrátképződés adott üzemi paraméterek mellett. A szerzők már üzemi körülmények között vizsgálták a természetes gázok elegyeinek hidrátképződési körülményeit.

A földgázalkotó metán- és etán-hidrátok képződésének fázissajátságait ROBERTS és munkatársai [44] részletesen elemezték. Több éves kísérletek és ezek tapasztalati adatainak összegyűjtése alapján PARENT [45] összefoglaló elemző munkájában jelölte ki a földgázhidrát-vizsgálatok továbbfejlesztéséhez szükséges irányvonalat.

CARSON és KATZ [46] már a gázelegyek négyfázisú egyensúlyát vizsgálta szénhidrogénekben gazdag folyadékok és a gázhidrátok jelenlétében. Ez az első közlemény, amelyik kiemeli, hogy a földgázalkotók gázhidrátjai szilárd oldatokként viselkednek, és a C_5H_{12} , ill. a homológ sor magasabb szénhidrogéneket tartalmazó tagjai nem lépnek be a szilárd fázisba.

Annak ellenére azonban, hogy a szénhidrogének hidrátképződési sajátságait ekkor már részletesen is megvizsgálták, így több egyszerű és összetett gázrendszerre már igen sok adat állt rendelkezésre, mégsem sikerült olyan alkalmas módszert kikísérletezni, amelynek segítségével előre jelezni lehetett volna, hogy a vízgőzzel telített természetes gázok adott hőmérsékleten milyen nyomáshatárnál képeznek hidrátot. CARSON és KATZ [46] az egyensúlyi állandó segítségével kísérte meg — gázanalízis-adatok felhasználásával — megtalálni annak lehetőségét, hogy a hidrátképződés feltételeit számítás útján megközelítsék. KATZ 1944-ben megjelent cikkében [47] különböző sűrűségű természetes gázok hidratációs viselkedését közli, egyben táblázatos, ill. grafikus előrejelzési lehetőségét adja annak, hogy a különböző földgázok milyen nyomáshatárig expandáltathatók anélkül, hogy a hidrátkiválás bekövetkezne. Az expanziós diagramok megszerkesztéséhez szükséges entalpia- és entrópiaadatokat korábban BROWN [48] határozta meg a hőmérséklet-, nyomás-, ill. sűrűségadatok felhasználásával.

SAGE és LACEY [49] a földgáztároló mezők hőmérséklet- és nyomásviszonyai között vizsgálta a víz kondenzációs körülményeit, a földgázalkotóknak a mezőbeni hidrátképződési lehetőségeit, ill. a vezetéki gázszállítás ezzel kapcsolatos problémáit. MILLER és STRONG [50] már a természetes gázoknak hidrát formájában való gazdaságos tárolására, esetleg ilyen állapotban történő szállítására vonatkozó elképzeléseit rögzítette, ill. az erre vonatkozó kísérletekről számolnak be, elsősorban a propánhidrát esetében. Kísérleteiket az a tény serkentette, hogy a gázhidrát adott mennyiségének térfogata sokkal kisebb, mint a képződéséhez szükséges gáztérfogat. Munkájukban kitértek arra is, hogy a vízben oldott nemelektrolitok (cukor, metanol, etanol, aceton) hogyan befolyásolják a képződött hidrátok kritikus bomlási paramétereit. Kísérleti eredményeiket összevetették FROST és DEATON [51] adataival, akik a különböző tiszta gázok hidrátjainak összetételét és egyensúlyi adatait határozták meg $0\text{ }^\circ\text{C}$ alatti hőmérsékleteken. A hidrátok laboratóriumi előállítására több különböző módszert kritikailag is kipróbáltak, és a hidrátok $0\text{ }^\circ\text{C}$ alatti összetételének meghatározására analitikai módszert dolgoztak ki. Közvetlen elemzéssel azt is bebizonyították, hogy a hidrát összetétele nem azonos a komprimált gázelegy összetételével.

A földgázhidrátok sajátságainak vizsgálata mellett ebben az időben már az inert gázok, ill. a nemesgázok hidrátjai is előtérbe kerültek. E területen BRADLEY [52],

GODCHOT és munkatársai [53], valamint NYIKITYIN [54–58] munkái kiemelkedők.

A nemesgázoknak vízzel, ill. hidrokinnal képzett hidrátjainak kristályszerkezetét PALIN és POWELL vizsgálták, eredményeiket közleménysorozatban hozták nyilvánosságra [59–62].

CHINWORTH és KATZ [63] három freon, a 113, 122 és 121-es halonszámú F11, F12, F22; a 101-es halonszámú metil-klorid és a kén-dioxid hidrátképződési körülményeit tanulmányozták, hogy a hűtőközegként felhasznált gázok hidrátsajátságait is megismerjék.

A természetes gázok jelentős hányada tartalmaz átlagosan 0,1–2,0% szén-dioxidot, amely önmaga is hidrátképző. Feltételezték, ill. a korábbi földgázvizsgálatok alapján megállapították, hogy ez a gáz is belép a szilárd oldatba a hidrátképződés folyamatában. A szilárd hidrát CO_2 -tartalmának közvetlen meghatározása igen nehéz elválasztási műveletet igényel, és csak nagy hibaszázalékkal valószínű meg. UNRUH és KATZ [64] ezért indirekt módon igyekezett kísérleti és számítási lehetőséget találni a CO_2 -tartalmú földgázalkotók, ill. gázelegyek hidrátképződési körülményeire vonatkozólag, és az $x_{\text{CO}_2}^{\text{gáz}}/x_{\text{CO}_2}^{\text{hidrát}}$ móltört viszony alapján meghatározták a szén-dioxid egyensúlyi állandóját.

VILLARD [30–32] kezdeti kísérleteinél még úgy vélte, hogy metán-hidrát $21,5^\circ\text{C}$ felett semmilyen nyomáson nem létezhet. KOBAYASHI és KATZ [65] ezzel szemben 1949-ben már kísérleti eredményeket közölt a metán-hidrát egyensúlyára vonatkozólag $788 \cdot 10^5$ Pa nyomásig, és elméleti megfontolásokkal igazolták, hogy $2800 \cdot 10^5$ Pa nyomáson $37,4^\circ\text{C}$ körül képződik a metán hidrátja.

1949-ben több jelentős összefoglaló mű jelent meg a gázhidrátok szerkezetéről, előállításáról és fizikai kémiájáról. Ezek a munkák VON STACKELBERG [66–67] és munkatársai mintegy 12 éves kutatási eredményeit foglalják össze. Ehhez kapcsolódtak CLAUSEN [78, 79], valamint PAULING és MARSH [80] inert gázokra, ill. a klór gázhidrátjának szerkezetére vonatkozó vizsgálatai. Ők voltak azok, akik meghatározták a csaknem szimmetrikus, 1,2 nm és 1,7 nm rácsállandójú köbös klatráthidrát szerkezetét. Ez a felfedezés a legtöbb gázhidrát szempontjából igen jelentős és sztöchiometriai, valamint pordiffrakciós módszerrel bizonyítható is volt.

A szerkezet felderítésével egyidőben RECORDS és SEELY [81] már javaslatot tett a hidrátképződés gyakorlati felhasználására is a természetes gázok alacsony hőmérsékleten történő dehidratálása folyamatában. Kísérletekkel igazolták, hogy a természetes gázok effektíve dehidratálódnak az expanzió során. Kísérleteiknél megfelelően méretezett hőcserélővel ellátott hidrátszeparátorban a dehidratálásra $60–100 \cdot 10^5$ Pa nyomású földgázt használtak, és meghatározták a különböző eredetű földgázoknál alkalmazandó optimális hőcserélő-hőmérsékletet és gázáramlási sebességet.

Ebben az időben vetődött fel annak gondolata, ill. szükségessége is, hogy szisztematikusan megvizsgálják, hogyan változnak meg különböző molekuláris, ill. ionos anyagok jelenlétében az egyes hidrátalkotók képződési körülményei. BOND és RUSSEL [82] a nátrium-kloridnak, kalcium-kloridnak, metanolnak, etanolnak, etilén-glikolnak, cukornak és a dextróznak mint fagyáspontcsökkentő anyagoknak a H_2S hidrátképződésére gyakorolt hatását vizsgálták. Tanulmányaik során a H_2S -

-hidrátra vonatkozó korábbi ismeretek bizonyos hibáira és hiányosságaira is rámutattak.

Minthogy a víz és a kén-hidrogén csaknem valamennyi gázmezőben előfordul, a negyvenes évek fontos kutatási irányából nem hiányozhatott ezen rendszerek megismétlődő, egyre részletesebb vizsgálata sem. MURPHY [83] pl. meghatározta a térfogati sajátságokat és a gőznyomást, majd WEST [84] összefoglalta a termodinamikai sajátságokat. A térfogati sajátságokra és a gőznyomásra vonatkozólag REAMER és munkatársai [85] később újabb adatokat közöltek.

A háromfázisú egyensúly vizsgálatáról SELLECK [86] és munkatársai számoltak be. Dinamikus elven alapuló mérési módszerük alapján megállapították, hogy a háromfázisú egyensúlyi állapot az izochor nyomás–hőmérséklet összefüggés első deriváltjának diszkontinuitásából egyértelműen meghatározható. Feladatul tűzték ki, hogy meghatározzák a homogén, ill. heterogén rendszerek egyensúlyi nyomását a hőmérséklet függésében, az adott hőmérsékleten mért fajlagos térfogatok nyomásfüggését, ill. az individuális fázisok összetételét.

LIPPERT, PALMER és BLANKENSHIP, az oklahomai egyetem kutatói [87] több éven keresztül vizsgálták a harmadik komponens hatását az alacsony olvadáspontú anyagok folyadékai szénhidrogén-típusú hidrátjainál.

HAMMERSCHMIDT [41], majd POWELL [88] kísérleti adatait felhasználva REAMER és munkatársai [89] az olefin-szénhidrogéneknek a paraffin-szénhidrogének hidrátképződésére gyakorolt hatását vizsgálták, elsősorban a propán-propilén-víz, ill. az etán-etilén-víz rendszernél. Megállapították, hogy a hidrátképződés körülményei között a propán-propilén-víz rendszerben a hidrátfázis szilárd oldatot képez, amelyben a propán és propilén megoszlása közelítőleg megegyezik a koegzisztens folyékony szénhidrogénfáziséval.

A kujbisevi földgáz-távvezetékben optimális üzemi paraméterek mellett fennálló hidrátképződési lehetőségeket SZMIRNOV [90] majd CZAPLINSKI [91] elemezte. CZAPLINSKI SZMIRNOV adatait is felhasználva kritikailag értékelte a vezetéki dugulások megakadályozására felhasználható inhibitorok hatását. A legalkalmasabb inhibitornak ő is a metanolt találta, és figyelembe véve a korábbi irodalmi adatokat [92, 94] a szükséges metanolmennyiség meghatározására egyszerű grafikus módszert dolgozott ki.

PIEROEN [95] közelítő összefüggést állított fel a gázhidrátok képződési hője, összetétele és az inhibitorok okozta egyensúlyi hőmérsékletcsökkenés között. Számításainál gázhidrátot vagy elegyhidrátot nem képző, vízben nem disszociálódó harmadik komponens jelenlétét (pl. etanol) feltételezte, és állandó nyomás mellett határozta meg a háromfázisú egyensúly feltételeit a harmadik komponens koncentrációjának függvényében. Munkája további részében LIPPERT [87] és munkatársai kloroform-etanol-víz rendszeren végzett kísérleti eredményeire is alkalmazta számítási módszerét, és azt arra is megfelelőnek találta.

1957 és 1965 között jelentős elméleti munkák jelentek meg általában a klatrátvegyületek statisztikus termodinamikai sajátságairól — beleértve a gázhidrátok tulajdonságait —, amelyek jó alapul szolgáltak a nem sztöchiometrikus zárványvegyületek fizikai kémiai leírásához is.

A víz és a fenol zárványvegyületeinek sajátságait VON STACKELBERG [96] foglalta össze, de a fenol és víz klatrátjainak statisztikus termodinamikai leírása sorában

talán VAN DER WAALS [97], ill. VAN DER WAALS és PLATTEEUW [98] munkája a legjelentősebb. A víz nem sztöchiometrikus klatrátvegyületeinek elméletével BARRER és STUART [99], ill. BARRER és RUZICKA [100] foglalkozott eredményesen.

VAN DER WAALS statisztikus elméletét az ideális lokalizált adszorpció háromdimenziós általánosítására alapozta. Az egyensúlyi körülmények rögzítésére levezetett összefüggései a Langmuir-izoterma, ill. a Raoult-törvény általánosításán alapulnak, mivel modellje szerint a gázhidrátok stabilitásában a lokalizált adszorpció, ill. az oldószer sajátságainak kölcsönhatásai a meghatározóak. A folyadékra vonatkozó Lennard-Jones – Devonshire-elmélet [101] alapján lehetőség adódott az üregekben elrendeződő molekulák eloszlási függvényeinek kvantitatív meghatározására, ill. ennek figyelembevételével az egyensúlyi gőznyomás, a hidratációs számok és a kémiai potenciál kifejezésére. EVANS és RICHARDS [102] kísérleti adatai alapján meghatározták a klatrátok képződési hőjét és kötési energiáját, több biner és terner rendszerre konkrét heterogén egyensúlyi számításokat végeztek, és megkísérelték a „segédgázok” stabilizáló hatásának is termodinamikai értelmezését adni. Bár a statisztikus mechanikai levezetések jelentős része a hidrokinnon-klatrátokra vonatkozik, számos általános összefüggés konkretizálható a gázhidrátokra is.

A disszociációs nyomás elméletét néhány gázhidrátra MCKOY és SINANOGLU [103] dolgozta ki, a LENNARD-JONES 12-6, 28-7 és a Kihara-féle [104] potenciál segítségével a Lennard-Jones-Devonshire cella-modell alapján.

A poliédres klatrát-hidrátok kristályszerkezeti sajátságairól McMULLAN és JEFFREY [105] 1965-ben közleménysorozatot adtak ki, majd röviddel később az eredményeket összefoglaló közleményben [106] összegezték.

CHILD [107] a klatrátokban kialakuló molekuláris kölcsönhatásokat vizsgálta és értelmezte. Összefoglalójának fő célkitűzése az volt, hogy a klatrátképző és bezárt molekuláknak termodinamikai adatok útján számított kölcsönhatási energiája, ill. a dielektromos úton és infravörös spektrumvizsgálatok alapján nyert adatai segítségével értelmezze a bezárt molekulák mozgási lehetőségeit. Számításait felhasználta a hidrokinnon-klatrátok és a gázhidrátok disszociációs entalpiájának és entrópiájának meghatározására is.

WILSON és DAVIDSON [108, 109] majd BERTIE és OTHEN [110] az utóbbi években a hidrátok dielektromos és infravörös spektrofotometriás vizsgálatával foglalkozott, aminek alapján elsősorban az etilén-oxid-hidrát szerkezetére vonatkozó ismereteinket bővítették.

Ugyancsak statisztikus mechanikai alapokon foglalkoztak a CH_4 -, Ar- és N_2 -hidrátok tanulmányozásával SAITO és munkatársai [111]. A kísérleti adatok alapján a szilárd oldatok elméletét alkalmazták a jég–hidrát–vízben dús folyadék–gáz négyfázisú rendszer négyespont feletti tartományában a háromfázisú egyensúlyi adatok megszerkesztésére. Meghatározták a hidrát fugacitásának hőfokfüggését, a kémiai potenciált, a hidratációs számot és a képződési hő értékeket. Az általuk meghatározott Lennard-Jones – Devonshire-erőkonstansok jól egyeztek a korábbi szerzők adataival.

A gázhidrátok tulajdonságainak ez a mind behatóbb megismerési folyamata természetesen ismét a gyakorlat felé fordította a figyelmet. McLEOD és CAMPBELL [112] pl. a természetes gázok sajátságait nagy nyomású rendszereknél vizsgálták. A Clausius – Clapeyron-egyenlet módosított formájával a hidrátképződés hőmér-

sékletének előrejelzését kísérelték meg. Ugyanakkor CARSON és KATZ [46] gőz-szilárd egyensúlyi állandója segítségével a nagy nyomások területére is megadták a teljes hidrátgörbét. Megállapították, hogy a hidrát kristályszerkezete a nagy nyomások területén már nyomásérzékenyvé válik.

NOAKER és KATZ [113] a $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ rendszer vizsgálatával a kén-hidrogén-tartalmú földgázok hidrátképződési sajátosságainak részletesebb megismerését, az egyensúlyi állandók alkalmazási lehetőségeit segítette elő.

GLEW [114] a metán vízben való oldódásának termodinamikai függvényei alapján szerkesztette meg a gázhidrát egyensúlyi összefüggéseit. A metán vízben való oldódásának hőmérsékletfüggésére, ill. a moláris hőkapacitásának számítására új típusú egyenletet dolgozott ki. Oldatmodellje alapján meghatározta a vízben oldott metán moláris térfogatát, amelyből a szerkezeti felépítésre vonatkozó következtéseket vont le.

A szénhidrogén-rendszerek vizsgálatánál közben ismét előtérbe került az olefin-alkotók hatásának vizsgálata a hidrátképződésre. OTTO és ROBINSON [115] a metán-propilén-víz rendszert tanulmányozta, és a rendszer fázisdiagramjait igen részletesen elemezte 0,5–24% propiléntartalom esetén. SNELL és munkatársai [116] az etilén-víz, metán-etilén-víz, ill. metán-etilén-propilén-víz rendszer vizsgálatával bővítették az ezirányú ismereteket. Ezzel egyidőben CLARKE és munkatársai [117] a propilén gázhidrátok részletes tanulmányozásának eredményeit ismertették. Kísérleteik célja elsősorban a hidrátképződés körülményeinek a korábbinál pontosabb meghatározása volt.

A gázhidrátokra vonatkozó felhalmozott ismeretanyagot 1969-ben KING [118] foglalta röviden össze, 1970-ben BHATNAGAR [119] rendszerezte ismét ezeket a közleményeket, majd, főleg termodinamikai vonatkozásban 1971-ben BÜK és FOMINA [120] adott összefoglaló képet a gázhidrátokról. Közleményükben korábbi közös munkáikra is hivatkoznak [121–122].

A 60-as években igen sok tanulmány jelent meg a földgázok, ill. földgázalkotók hidrátképződési körülményeinek vizsgálatáról is, ill. a vezetéki hidrátképződés megakadályozásának lehetőségeiről.

SHERWOOD [123] a hidrátképződés megelőzésére történő glikol vagy metanol adagolásának lehetőségét, ill. a gázszáritás különböző típusainak gazdaságosságát vizsgálta.

MARSHALL [124] indirekt módszert dolgozott ki a metán-víz, ill. argon-víz rendszerek igen nagy nyomásokon – $7000 \cdot 10^5$ Pa-ig – történő egyensúlyi vizsgálatára.

TREBIN és MAKOGON [125] egy $10^6 \text{ m}^3 \text{ nap}^{-1}$ teljesítményű gázvezetékben vizsgálta a hidrátkiválás megelőzésének feltételeit, a szeparálás, ill. a metanoladagolás helyének optimális megválasztását. Egy másik közleményükben [126] a gáz nedvességtartalmának figyelembevételével a gázhidrátok képződési sebességének meghatározására dolgoztak ki egyszerű összefüggést.

MARSHALL és munkatársai [127] folytatták a nagynyomású vizsgálatokat, és a mérési adatok segítségével megkísérelték a hidrátösszetétel meghatározását is, de nem sikerült elérniük megfelelő pontosságot.

MUSZAJEV és CSERNYIHIN [128] az ún. keverékhidrátok egyensúlyi paramétereinek meghatározását tűzték ki célul a propán-etilén-bután-víz rendszerek különböző

összetételeinek vizsgálatánál. Meghatározták a hűtés sebességének hatását, valamint a nitrogén mint segédgáz módosító hatását a hidrátképződés hőmérsékletére, sebességére és a képződött hidrát stabilitására. MUSZAJEV [129] ugyancsak a cseppfolyós szénhidrogéngázok hidrátképződési körülményeit vizsgálta.

TREBIN és munkatársai [130] a természetes gázok hidrátképződésének kinetikáját tárgyalták. Megállapították, hogy a hidrát kristályrácsának szabad üregei az első hidrátkiválás után még lassan tovább telítődnek, és a telítődés befejezéséig a fázisátalakulás időbeli változása parabolikus jellegű. Egy természetes gázhidrátnál a már tovább nem változó gáztelítettséget mintegy 9 óra elteltével érték el. Kísérleteik alapján megállapítható, hogy a hidrát és a gázfázis érintkezési időtartama a vezetéki vizsgálatoknál nem elhanyagolható paraméter.

KOROTAJEV és munkatársai [131] a cseppfolyós propán-bután elegyben nitrogén jelenlétében vizsgálták a hidrátképződés körülményeit. Mérési adatokkal bizonyították, hogy a nitrogén jelenléte, ill. nyomásának növelése jelentősen növeli a cseppfolyós szénhidrogénelegy hidrátképződési hőmérsékletét. Egy későbbi munkájukban [132] bizonyították, hogy a folyékony technikai bután vezetéki szállításánál fagyásgátló inhibitorok alkalmazása nem szükséges, mert a szállítási körülmények között hidrátkiválás nem történik.

MUSZAJEV és KOROTAJEV [133] kondenzált szénhidrogéngáz-metanol-víz rendszerek hidrátképződését vizsgálták $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ környezetében, és meghatározták a két folyékony fázis határfelületén kialakuló jég, ill. hidrátkristály képződési hőmérsékletének az alkoholkoncentrációtól való függését.

FOMINA [134] ugyancsak paraffin-olefin elegyek hidrát-gázfázis egyensúlyát vizsgálta izobutiléntartalmú rendszerekben. Megadta az egyes komponensek egyensúlyi állandójának nyomásfüggését és az izobutilén-hidrát számított párolgáshőjét is.

A gázhidrátok stabilitásának jellemzőjeként KOROTAJEV [135] rendszerezte az egyes hidrátok képződéshő-adatait, és leírta a kondenzált szénhidrogéngázok stabilitásának a segédgáz nyomásától való függését.

FOMINA [136] a továbbiakban izoterm körülmények között $-0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál – vizsgálta a hidrát-gázfázis egyensúlyt a propán-propilén-víz rendszerben a teljes koncentrációtartományban. Megadta az egyensúlyi nyomás-összetétel diagramot, a relatív illékonyság értékeket, a gőz-hidrát egyensúlyi állandó nyomásfüggését szemléltető diagramot. Ez utóbbi segítségével számítási módszert adott a különböző szénhidrogén-komponensek elegyítésénél várható egyensúlyi állandó meghatározására.

SUSUMMI [137] a hidrátképző vegyületek forráspontja, valamint a $T_{kr,H}^{boml}/T_{kr}$ viszony (ahol $T_{kr,H}^{boml}$ a hidrát kritikus bomlási hőmérséklete és T_{kr} a hidrátképző kritikus hőmérséklete) segítségével szerkesztett tájékoztató diagramokat közölt elsősorban a halogénszubsztitúciós szénhidrogénekre vonatkozóan.

Érdekes jelenségről számolt be DZSAVADOV [138], aki megkísérelte, hogy a petróleumot hidrát-inhibitorként használja fel a földgázok szállításánál. Megállapította, hogy különösen a sok kondenzált szénhidrogént tartalmazó rendszereknél ez a módszer alkalmas a hidrátképződés megakadályozására vagy csökkentésére. A képződött hidrát a petróleum jelenlétében jóval lazább szerkezetű volt, mint a tiszta víz jelenlétében képződött hidrátok. A szerkezetváltozás okát azzal magya-

rázza, hogy a kondenzált szénhidrogén és a petróleum egyaránt egy vékony filmet képez a víz felületén, amely megakadályozza a víz és a gáz érintkezését, a kristály kiválása után pedig útját állja a gócnövekedésnek.

YORIZANE [139] a Hildebrand-szabály [140], valamint FROST és DEATON [51] adatai alapján általános egyenletet szerkesztett a szénhidrogénhidrátok összetartozó nyomás-hőmérséklet értékeire.

ICHIRO [141] a propán-izobután-víz rendszer nyomás-hőmérséklet diagramját szerkesztette meg 0–7 °C között, különböző keverési arányoknál. Kísérleteire alapozva megállapítja, hogy valamennyi szénhidrogénre és annak hidrátjaira megadható olyan empirikus összefüggés, amelynek segítségével a képződési és bomlási folyamatot leíró nyomás-hőmérséklet diagramok előre tervezhetők.

BUHGALTER [142] szerint a szénhidrogénelemek hidrátképződési hőmérsékletének számítására alkalmas félempirikus összefüggés szerkeszthető.

KEDZIERSKI és munkatársa [143] egy gázvezeztékben lejátszódó hidrátképződési folyamatnál a gázkiválás kvantitatív vizsgálatát elvégezve megállapították, hogy a földgáz C_3 és C_4 alkotói jelentősen feldúsulnak a hidrátban, míg a C_1 és C_2 alkotók, ill. a N_2 mennyisége a gázfázisban sokkal kisebb mennyiségben található a szilárd hidrátban.

ALIJEV, MUSZAJEV és ISZMAILOV [144] a hidrátképződést gátló inhibitorok hatásmechanizmusát vizsgálták, és arra a megállapításra jutottak, hogy kapcsolat áll fenn az inhibitor fagyáspontja, koncentrációja és a hidrátképződés hőmérséklete között. Erre empirikus összefüggést állítottak fel a kalcium-klorid, metanol, etilén-, ill. dietilén-glikol esetében.

ANDRJUSCSENKO és VASZILCSENKO [145] a gyakorlatban elterjedten használt metanol és glikolok helyett olcsóbb és kevésbé veszélyes hidrátképződést gátló vegyszerek felkutatásával foglalkozott. Arra törekedtek, hogy a harmadik komponens a vizet, ill. a kristályos gázhidrátokat szerkezetileg változtassa meg. E szempontból elsősorban a víz szerkezetének megváltoztatása látszott könnyebbnek, különböző elektrolitok adagolásával. Ehhez meg kellett határozni az ionok és vízmolekulák közötti kötőerőket, összehasonlítva azokat a kristályos hidrátokban fellépő kötőerőkkel, amelyekre a hidrátok képződési, ill. az ionok oldódási entrópiája ad felvilágosítást.

Vizsgálataikat NaCl-dal, $CaCl_2$ -dal, $MgCl_2$ -dal, KNO_3 -tal és LiCl-dal végezték el. Meghatározták a sebelszki földgázok hidrátképződési hőmérsékletének és harmatpontjának elektrolitoldatok hatására bekövetkező csökkenését az elektrolitok koncentrációjának függvényében. Vizsgálataik szerint valamennyi elektrolit-típusnál mutatkozott olyan „kritikus” koncentrációérték, amelynél nem következett be hidrátképződés. Kísérletileg is bizonyították tehát, hogy a hidrátképződés folyamatában meghatározó szerepet játszik a vízben az elektrolit hatására kialakuló szerkezet.

MUSZAJEV [146], ill. vele csaknem egyidőben BUHGALTER [147] jelentetett meg tanulmányt arról, hogy a szénhidrogéngázok, ill. a gázok és folyadékok hogyan választhatók szét a hidrátképződési folyamat segítségével.

MUSZAJEV elsősorban a fokozódó propán-bután gázszükséglet kielégítése érdekében keresett hatásos, olcsó módszert. NYIKITYIN és HAMMERSCHMIDT korábbi adatait figyelembe véve első törekvése az volt, hogy megoldja a hidrátfázis össze-

tételének számítás útján való meghatározását a hidrátképződés termodinamikai paramétereinek ismeretében. Kísérletileg bebizonyította, hogy a hidrát összetételére a hőmérséklet sokkal nagyobb hatást gyakorol, mint a nyomás, de erősen befolyásolja azt a gázfázisban levő komponensek koncentrációja is. Fontos megállapítás az is, hogy minél többfajta komponens van a gázfázisban, annál több metán épül be a földgázból képződő hidrátfázisba. A kísérleteknél felhasznált földgáz hidrátjában a propán-bután keverék mennyisége mintegy 12-szeresére dúsult fel, míg a magasabb szénatomszámú szénhidrogének a hidrátban nem voltak kimutathatók.

A gázoknak és folyadékoknak hidrátképződési folyamat segítségével történő szétválasztásával kapcsolatban az első szabadalmak a 40-es évek közepén jelentek meg [148, 149]. A földgázokból H_2 , N_2 , ill. He kiválasztását, majd a szerves folyadékoknak, főleg halogénszubsztitúciós szénhidrogének kinyerését tervezték. BUGHALTER [147] és munkatársai a metán és etán szétválasztására terveztek megfelelő berendezést, amelyet kis módosítással etán-hidrogén elegy szétválasztására is felhasználtak. A propán-propilén gázkeverék szétválasztására periodikus működésű készüléket szerkesztettek, amelyben a propántartalmat gyakorlatilag teljes mértékben hidrátfázisba vitték.

Különleges ipari jelentőségű volt a héliumnak kétlépcsős hidrátképzési folyamatban a földgázból való kinyerése KINNEY és KAHRE [150] által.

1969-ben a Szovjetunió területén – Nyugat-Szibériában és Jakutiában – hatalmas gázmennyiséget fedeztek fel szilárd hidrát állapotban. CSERSZKIJ és MAKOGON [151], valamint BJELOV [152] ismertették a felfedezést, ill. a hatalmas szénhidrogéntartalmú feltárásának lehetőségeit.

A sarkvidéki gázhidrátok mélységi létezési feltételeiről KATZ [153] is jelentetett meg közleményt, amelyben módszert ad a hidráttelepek mélységének és vastagságának meghatározására.

Az előbbiekkal csaknem egyidőben EVRENOS és munkatársai [154] laboratóriumi kísérleteket végeztek vízzel telített porózus kőzet impermeálására oly módon, hogy a víznek helyileg körülhatárolt részén (ott, ahol a víz alkalmas hidrátképző gázzal érintkezik) konvekciós hűtés és keverés útján a pórustérben gázhidrát képződjék. E módszer azért is érdekes, mert nagy jelentősége lehet lyukas gáztárolók helyi tömítésénél.

A gázkutakban létrejövő hidrátképződés egyik lehetősége az is, hogy a kút lezárása után beálló nyomás- és hőmérsékletviszonyok mellett a kút felszálló ágában hidrát-dugó képződik. BANKS [155] számítási eljárást dolgozott ki annak az időtartamnak a meghatározására, ameddig ilyen gázhidrát-dugó még nem alakul ki a kútban.

A természetes gázok hidrátképződési tulajdonságainak mélyebb feltárása a 70-es években is folytatódott. Ezzel kapcsolatosan jelent meg ROBINSON és MEHTA [156] közleménye. A szerzők a $CO_2 - C_3H_8 - H_2O$ rendszer egyensúlyi és fázisviszonyait vizsgálták széles koncentrációintervallumban.

Még jelentősebb azonban az a kutatási tevékenység, amelyet a Gubkinról elnevezett moszkvai Olajkémiai és Gázipari Műszaki Egyetem kutatói az ötvenes évek közepétől kezdve napjainkig kifejtenek ezen a területen. Néhány, korábban már kiemelt irodalmi hivatkozás mellett e témakörben jelentős összefoglaló vagy kisebb részkérdést tárgyaló közlemény jelent meg e kutatók munkái alapján. Különösen

említésre méltó MAKOGON és a vele együtt dolgozó MUSZAJEV, TEODOROVICS, TESZNER, BOGAJEVSZKIJ, TREBIN, HOROSILOV, GINSZBURG, GYEGTYARJEV, LUTOSKIN, BUHGALTER, JEFREMOV, HALIKOV, LISZICKIJ, TROFIMUK, CSERSZKIJ, SZARKISZJANC ezen a területen kifejtett munkássága. Jól összegezik ezt a tevékenységet MAKOGON és SZARKISZJANC [157], ill. MAKOGON összefoglaló könyvei [158].

VAN CLEEFF és DIEPEN [159] az oxigén és nitrogén hidrátjainak vizsgálatával foglalkoztak a viszonylag nagy nyomások ($500 - 1000 \cdot 10^5$ Pa) területén.

Technológiai szempontból ma már nem elhanyagolható jelentőségű a gázhidrátok szerepe az édesvíz-előállítás folyamatában sem. Ennek során számos kísérleti eljárást dolgoztak ki *n*-butánnal vagy izobutánnal végzett sóatlanításra. Ilyen eljárást ír le pl. GILLILAND [160], WIEGANDT [161] és HENDRICKSON [162].

BARDUHN és munkatársai [163] megállapították, hogy a sóatlanítási folyamat gazdaságossága nagymértékben függ a hidrátképző ágens sajátosságaitól, ezért több hidrátképző ilyen jellegű sajátosságait részletesen tárgyalták. Elsősorban a metil-bromidot, a 112 halonszámú freon 21-et (CHCl_2F) és a 111 halonszámú freon 31-et (CH_2ClF) vizsgálták.

KNOX és munkatársai [164] a propánt vizsgálták mint hidrátképző ágens, de leírták a rétegeképződés körülményeit és az egyensúlyi körülményeket is. Úgyszintén konkrét számításokat végeztek egyrészt arra vonatkozólag, hogy a fagyasztási vagy elpárologatási folyamattal szemben mennyire csökken a művelet energiaigénye egy 0°C -nál magasabb hőmérsékleten megszilárduló hidrát esetében, másrészt az emiatt csökkenthető hőcserélő felülettel kapcsolatos gazdaságosság mutatók szempontjából.

A tengervíz sóatlanítására felhasználható hidrátképző anyagokkal szemben támasztott követelményeket BARDUHN és TOWLSON [165] foglalta össze. Ebben a munkában még bizonytalansági tényezőt jelentett a hidrátképző vízben való oldhatóságának mértéke és ennek reakciókinetikai hatása. Ezzel kapcsolatban eleve feltételezték, hogy mivel a hidrátképződés lényegében határfelületi jelenség, az oldhatóság mértéke feltétlenül befolyásolja a hidrátképződés sebességét. A gyakorlatban korábban felhasznált hidrátképzők oldhatósága ugyanakkor csak néhány század ppm és 1% közötti érték volt, és a 60-as években a nagyobb oldhatóság alapján feltételezett előnyök még nem voltak ismertek.

WITTSTRUCK és munkatársai [166] a freon-11 (triklór-fluor-metán), a freon-12 (diklór-difluor-metán), a freon-13 B1 (bróm-trifluor-metán) és a freon-22 (klór-difluor-metán) hidrátsajátságát vizsgálták. A vizsgált vegyületek halonszámjai a felsorolás sorrendjében: 113, 122, 134, 121. Ezek a gázok telítődnek vízgőzzel, és nagyobb mértékben oldódnak is a folyékony vízben. Ennek figyelembevételére a hidrát képződési, ill. bomlási hőjének számításánál korrekciós tényezőket alkalmaztak. A felsorolt freonok hidrátjai az atmoszferikus nyomás alatti nyomás-területeken léteznek, és összetételükre a 12,6–15,6 vízmolekula jellemző. Kritikus bomlásponjtjuk a $10 - 16^\circ\text{C}$ közötti intervallumba esik, ami megfelel a tengervíz átlagos hőmérsékletének. Közülük legkönnyebben a CBrF_3 bomlik el. A szerzők kísérleteik során meghatároztak egy olyan tényezőt, ami jellemző a freonok relatív stabilitására és összefüggésben van a freon molekulaméretével. Röntgenvizsgálattal bizonyították, hogy a felsorolt halometán-vegyületek hidrátjai valamennyien a H_1 típushoz tartoznak, és nem sztöchiometrikus vegyületek, mert pl. a freon-22-

molekulák csak a kialakuló hidrátácsszerkezet nagyobb üregeit tudják betölteni a körülményektől függő mértékben.

A gázhidrátok természetes előfordulása földünkön csak a földgázok, ill. földgázalkotók esetében ismert, mivel az uralkodó nyomás- és hőmérséklet-kombinációk és a földi atmoszférát képező gázok összetétele általában nem biztosítja a gázhidrátok spontán kialakításához szükséges feltételeket.

A naprendszer más részeiben azonban mások a körülmények, ezért érdemes volt a spontán gázhidrátképződés lehetőségével intenzíven foglalkozni. Összefoglaló elemzés erre vonatkozóan MILLER [167] tollából jelent meg, ő munkatársaival a bolygók és üstökösök ilyen jellegű vizsgálatával foglalkozott. Számításaiknál felhasználták BROWN [168] adatait pl. az Uranus, a Neptunus és a Pluto esetében, elfogadva, hogy ezek a bolygók feltehetően egy szilikátréteggel körülvett fémmagból állnak, amelyre szorosan illeszkedik egy víz-ammónia-metán réteg. Atmoszférájuk hidrogénből, héliumból és neonból áll, de csekély mennyiségben vízgőz, ammónia és metán is előfordul benne. MILLERÉK véleménye szerint elképzelhető rajtuk a vízgőz kondenzálódása esetén a hidrátkiválás megindulása.

A Jupiter és a Saturnus DE MARCUS [169] megállapítása alapján főleg hidrogénből és héliumból áll, vizet mintegy 1 tömeg %-nyi mennyiségben tartalmaz, ennek elhelyezkedési módja azonban még nem bizonyított. Meglehet, hogy legnagyobb része a bolygó belsejében van, de lehet az is, hogy bizonyos része kiszorult a felhőréteg alá, amely minden valószínűség szerint szilárd ammóniából áll. Azt is feltételezik, hogy a Jupiter atmoszférájában etán, etilén vagy acetilén is előfordulhat, mert atmoszféra-modelljében elektromos kisüléseket sikerült létrehozni. A hidrogén és a hélium önálló hidrátjait még nem sikerült előállítani, de az bizonyított tény, hogy ezek a kisméretű atomokból álló gázok, a szénhidrogén-hidrátok stabilizálásában fontos szerepet játszhatnak.

A Saturnus gyűrűit általában szilikát-porszemcsére lerakódott dérnék vagy finom eloszlású jégnek tekintik. Infravörös spektrumvizsgálatok segítségével gázhidrátképződmények itt is kimutathatók.

A Jupiter Io és Európa nevű mellékbolygói feltehetően szilikátokból és a vas-nikkel csoport elemeiből állnak. Nagy fényvisszaverőképeségük valószínűleg azt jelzi, hogy a felületükön jégréteg alakult ki. A Ganimedes és Callisto holdak kisebb sűrűsége nagyobb víztartalomra enged következtetni. A Saturnus valamennyi holdja kis sűrűségű, feltehetően főleg vízből és ammóniából tevődnek össze. Minthogy a Titan légkörében a metán egyértelműen kimutatható, elképzelhető, hogy a mellékbolygók kialakulása előtt még nem illant el valamennyi metán, így a Jupiter és Saturnus más bolygóin is jelen van a metán hidrátja.

SAGAN és STRONG [170] újabb vizsgálatai szerint a Vénusz felhői jégkristályokból állnak. A felhőréteg tetején 230 K hőmérsékletet állapítottak meg, és a rétegben a CO_2 parciális nyomását mintegy $0,03 \cdot 10^5$ Pa-ra becsülték. Ilyen körülmények között tiszta CO_2 -hidrát nem képződhet, még akkor sem, ha a jelenlevő nitrogén, nitrogén-oxid, ill. argon segédgáz hatása érvényesül.

Egyedül a kén-dioxid segíthetné itt a hidrátképződést, amelynek 230 K-en $0,02 \cdot 10^5$ Pa a disszociációs nyomása. Ez a gáz azonban nem lehet jelen a Vénuszon, így feltehetően elegyhidrátok sem alakulnak ki, ha csak a stabilis hexagonális jég helyett nem egy metastabilis jégformáció jön létre $n = 7$ koordinációs számmal.

Ebben az esetben a hidrát disszociációs nyomása jelentősen lecsökken, és így a CO_2 -dal, ill. az egyéb jelenlevő gázokkal az elegyhidrátok kialakulhatnak. Erre lehet következtetni a Vénusz fényvisszaverő képességéből.

A föld felszínétől 15 km magasságban a hőmérséklet kb. 209 K, a nyomás $0,132 \cdot 10^5$ Pa. Bár egy N_2 -ből, O_2 -ből és Ar-ból álló elegyhidrát ilyen hőmérsékleten csak $21,3 \cdot 10^5$ Pa nyomásnál képződhet, metastabilis jég jelenléte esetében itt is lehetőség van a hidrát kialakulására. Ugyanilyen lehetőséget biztosítana, ha a levegő víztartalma jég helyett túlhűtött folyadék állapotban lenne jelen, mert ez esetben pl. a nitrogén hidrátja számítások szerint $0,081 \cdot 10^5$ Pa nyomásnál már létrejönne 209 K-nél. Az így kialakuló levegő-hidrát azonban a jéghez, ill. a levegőhöz képest instabilis, könnyen elbomlik. Ha létrejön ilyen hidrátképződmény, egy ideig megmarad a felső légkörben, s elérheti a föld hideg területeit is.

SCHOLANDER [171] cikkében azt bizonyítja, hogy a gleccserekből extrahált gáz összetétele eltér a levegőtől, magasabb a CO_2 - és az Ar-tartalma, amit részben a föld légkörében kialakuló hidrát lecsapódásával, ill. a hidrátból felszabadult gázok és a levegő elegyből a gleccserekben abszorbeálódott gázelegy eltérő összetételével próbálnak indokolni.

UREY [172] szerint a Mars felületén a légköri nyomás mintegy $0,091 \cdot 10^5$ Pa-ra becsülhető, ami nitrogén, argon és szén-dioxid gázokból alakul ki. A hőmérséklet 180 K körül van. Ilyen körülmények között itt is csak instabilis jégképződmények jelenlétében jöhet létre a gázok elegyhidrátja, éppúgy mint a Vénuszon, ill. a föld magasabb légkörében. (Érdekes megemlíteni, hogy a szerzők kísérleteik során az igen tiszta vizet folyékony állapotban kb. 230 K-ig tudták túlhűteni, ami elég jól megközelíti az egyes bolygók felületi hőmérsékletét.)

MILLER és SMYTHE [382] a CO_2 -hidrát disszociációs nyomásának vizsgálata alapján azt bizonyította be, hogy a $\text{CO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ klatrát relatíve stabilisabb, mint a szilárd CO_2 , sőt a jégnél is, ha a hőmérséklet kisebb, mint 121 K. A jégből és CO_2 -gázból 150 K-en különböző időtartam alatt előállított hidrátjaik a Mars jégsapkájában található szilárd képződményhez hasonló szerkezetűek voltak. Kísérleteik alapján feltételezik, hogy a Mars jégsapkája jég- CO_2 -hidrát vagy szilárd CO_2 - CO_2 -hidrát összetételű, de semmiképpen nem jég és szilárd szén-dioxid elegyből épül fel.

WHIPPLE [173] az ötvenes években felállított üstökös-modelljében feltételezte, hogy az üstökösök szilárd H_2O , NH_3 , CH_4 , CO_2 , esetleg CO , C_2 - és C_3 -szénhidrogének mellett más, szobahőmérsékleten illékony anyagokat, hidrogén-cianidot, diciánt és nitrogént tartalmaznak egyéb meteorikus anyagok mellett. Az üstökösök kezdetben 50 K-nél alacsonyabb hőmérsékletű, de a nap felé haladva „felhevül”, miközben egyes jégyszerű alkotói elillannak. Minden valószínűség szerint itt is fennáll a gázhidrátképződés lehetősége mindaddig, amíg jég önállóan jelen van. Hidrátképzőként elsősorban a nitrogén, szén-monoxid és a metán jöhet számításba, mert 50 K közelében ezeknek a gőznyomása már elég nagy ahhoz, hogy elillanjanak az üstökösök magból és a szabad jég jelenlétében hidrátként stabilizálódjanak. Bár szén-monoxid-hidrátot földi körülmények között még nem állítottak elő, a disszociációs nyomása feltehetően közel van a nitrogén-hidrátéhoz.

DELSEMMÉ és SWINGS [174] szerint az üstökösökben nem a tiszta hidrátok elegyei, azaz elegyhidrátok képződnek — mert szerintük a tiszta hidrátok egymás jelenlété-

ben nem stabilisak —, hanem ún. vegyes hidrát jön létre. Állításukat azzal bizonyítják, hogy az üstökösök spektrumvizsgálatai alapján az alkotók állandó arányai mindig kimutathatók, ami arra enged következtetni, hogy az egyes hidrátkristályokba bezáródott gázok egyszerre szabadulnak fel.

Ha az üstökösök az úrbeli anyagokból képződnek, akkor ezekben a hidrátokban nemesgázoknak, hidrogénnek és héliumnak is jelen kell lennie. A hidrogén, a hélium, sőt a neon is, kis méreteik miatt még az ilyen alacsony hőmérsékleten is ki tudnak diffundálni az üregekből, és így elillannak az üstököséből. Az argon, a kripton és a xenon azonban a hidrátban marad és spektroszkopikusan meg is figyelhető.

DELSEMME és MILLER [383] későbbi munkájában közvetett bizonyítékok alapján feltételezte, hogy az üstökösökben jelentős mennyiségű víz van jelen, így a hidrátképződés lehetőségét egy különleges abszorpciós jelenségként értelmezik az igen nagy, mintegy $500 \text{ m}^2/\text{g}$ felületű víz-hóban. Az üstökösök magjában lejátszódó folyamatok értelmezésére egy modellrendszerre tesznek javaslatot.

DELSEMME és WENGER [384] 100 K -nél a CH_4 -hidrát termodinamikai sajátosságait is vizsgálták nem a közönséges vízből, ill. jégből, hanem egy morfológiailag sajátos megjelenésű „hópuder”-ből való képződéskor. Ennek meghatározott és tervezett méreteloszlása olyan volt, hogy a szemcseméret maximumok $0,1$ és 1 mm átmérő közöttiek voltak, a látszólagos sűrűség $0,33 - 0,54 \text{ g cm}^{-3}$ közé esett. Vákuumban modellezve az üstökös körülményeket, a szemcsék eredeti szerkezete folyamatosan felbomlott és CH_4 -gáz szabadult fel, éppen úgy mint a közönséges gázhidrátok disszociációjánál. A kísérletek alapján kijelentik, hogy a jelenség bekövetkezhet, ha jégszemcsék kerülnek az üstökösök magjainak belső részébe, és a képződés—disszociáció jelenségének az ún. holdudvarok kialakulásában van fontos szerepe.

MENDIS [385] vizsgálatai szerint minden üstökösben, amely többlet vízmennyiséget tartalmaz, megvan a hidrátképződés lehetősége. A Kohuték-üstökös sajátosságait egy nukleáris modellen vizsgálták, és az illékonyabb komponenshez viszonyítva kevesebb mint 6-szoros vízmennyiség jelenlétét biztosították. Így a hidrátszerkezet nem tudott kialakulni, és az illékonyabb alkotók ezért a kifelé irányuló diffúzió következtében az üstökös külső fala körül koncentráálódtak. A nap közelében ez a réteg elpárolog, és egy üres hidrátháló marad a felületen. A kísérletek alapján határozták meg a Kohuték-üstökös keresztmetszetét.

DELSEMME [386] a későbbiekben is részletesen foglalkozott az üstökösökben kialakuló hidrátszerkezetek törvényszerűségeivel.

A kutatók vizsgálatai szerint nagy a valószínűsége annak, hogy a csillagközi térben jelenlevő interstelláris porok némelyike gázhidrát, mert pl. a metán-hidrát létezési körülményei termodinamikailag biztosítottak, csak kérdés, hogy a kozmikus sugárzások hogyan befolyásolják a hidrát stabilitását.

A legújabb kozmikus kémiai kutatások eme rövid összefoglalásából is kitűnik, hogy a naprendszer számos részében előfordulhatnak a gázhidrátok, amelyeket fényszórásuk, polarizációs tulajdonságaik, sőt infravörös színekük is megkülönböztet a jégtől. Egyes kutatók ezenkívül a bolygóalkulás kémiájában is jelentős szerepet tulajdonítanak a gázhidrátoknak.

Igen érdekes vizsgálatról számolnak be PENA és DE PENA [387], amikor leírják a CO_2 , Ar, CH_4 és az SO_2 klatrátképző hatását a légköri vízcseppek fagyáshőmérsékletén, és ezzel a felhők esetleges hidrátsajátosságait értékelték. Tanulmányukban az

oldott gázoknak a túlhűthetőség növelésére gyakorolt hatását, ill. a víz ennek következtében létrejövő fagyáspontcsökkenésének korrelációját vizsgálták. Megállapításaik alapján mindaddig, amíg a felsorolt gázok koncentrációja jelentősebben nem növekszik meg az atmoszférában, a felhőket alkotó vízzemcsék klatrátszerkezeti rendeződése nem jöhet létre.

A gázhidrátok a jelek szerint jelentőséggel bírnak a biológiai rendszerekben is.

MILLER [175] kutatásai során azt észlelte, hogy a hidrátképző gázok közül néhány, mint pl. az etilén, a nitrogén-oxid, a kloroform és a xenon narkotikus hatással is rendelkezik. Eme gázok hidrátjainak 0°C -hoz tartozó disszociációs nyomása és a narkózis fenntartásához szükséges nyomásuk között megállapításaik szerint valóban korreláció áll fenn. Az anesztetikus nyomás és a hidrát disszociációs nyomásának viszonya 25 vizsgált gáz esetében 0,1–0,5 közötti érték. A konkrét vizsgálatokhoz meg kellett határozni a narkotikus hatással rendelkező gázok hidrátjainak 37°C -hoz tartozó disszociációs nyomását. Ezek azonban olyannyira nagy nyomásértékek, hogy eleve kizárnák a testhőmérsékleten a szervezetben létrejövő hidrátképződést.

Számos kutató [176–178] rámutatott azonban arra, hogy a nem poláris gázok vízben való kismértékű oldódása, a nagy oldódási entrópia és az oldott gázok nagy parciális moláris hőkapacitása egyaránt azt bizonyítja, hogy az oldott gázmolekulákat körülvevő vízmolekulák sokkal rendezettebb állapotban vannak, mint az oldatban levő többi vízmolekulák. Több, a víz szerkezetéről alkotott elmélet is elfogadja, hogy a folyékony vízben jégszerű képződmények — ún. „jéghegyek” — (ezekre vonatkozólag lásd részletesebben a 2.2. fejezetet) vannak jelen, amelyek stacionáriusan elbomlanak és újrendeződnek. Olyan megállapítások is ismertek, hogy a proteinekben levő víz egy része is ilyen jégszerű állapotban van jelen, és ezek jelentős szerepet játszanak ezen polimerek tulajdonságaiban [179–181].

MILLER [175] számításokat végzett arra vonatkozólag is, hogy mekkora hányada van egy adott folyadékfelszínnek nagyobb rendezettségű vízmolekulákkal borítva. Arra a megállapításra jutott, hogy adott hőmérsékleten a rendezett és szabad vízmolekulák viszonya a narkózis különböző állapotában arányos az alkalmazott gáz nyomásával, és ez arányos a gázhidrát disszociációs nyomásával. Ebből arra következtettek, hogy a „jéghegyek”-ben levő üregek azonosak a gázhidrátok képződéséhez szükséges üregkialakulással, így modelljük alkalmas a jelenség értelmezésére.

Több olyan gáz is ismert narkotikum azonban, amelynek gázhidrátjait nem lehet előállítani. Legismertebb közülük a dietil-éter, de ide sorolhatók a propánnál magasabb szénatomszámú szénhidrogének, az aromás szénhidrogének, a különböző éterek és halogénszubsztitúciós vegyületek is. Ezek molekulamérete túlságosan nagy ahhoz, hogy a hidrátszerkezet bármelyik üregtípusába is beférjenek. Vizes oldataikban viszont ezek a nagy molekulák is „jéghegyekkel” vannak körülvéve, éppúgy, mint a hidrátképző gázok. A narkózis mechanizmusában ezért feltételezhetőnek tartják, hogy ezek a felületi „jégtakarók” csökkentik a sejtnedvek vezetőképességét, eltömik a lipid hártályak likacsait, és ezzel merevítik a sejtfalakat (membránokat). Elképzelhető az is, hogy a narkotikus ágensek megnövelik a vezetési küszöbértéket az idegpályák mentén, s ezzel egyidőben növekszik a sejtmembránok kapacitása és a vizes kettős réteg asszociációja. Kísérletileg is igazolható, hogy a hidrátképző, narkotikus hatású gázok megváltoztatják a sejtek permeabilitását is.

MILLER és munkatársainak munkáját összefoglalva úgy tűnik, hogy az élő szervezetben a narkózis körülményei között gázhidrátok ugyan nem képződnek, de jelenlétük megnöveli a „jéghegyek” mennyiségét a vízben, ill. a sejtnedvekben. A sejtfelületek „jégborítása” a hőmérséklet csökkenésével tovább növekszik. E ténynek a hypotermiára gyakorolt hatása ugyancsak kísérletileg bizonyított.

PAULING [182] is az előbbiekhöz hasonló elképzeléseit közölte, de feltételezte, hogy az altatás során hidrát mikrokristályok is képződnek, amelyeket a protein oldalláncok stabilizálnak. Úgy tűnik, hogy a Pauling-féle mikrokristályok megfelelnek a gázmolekulákat magukba záró „jéghegyeknek”.

Egy későbbi művében PAULING HAYWARDdal együtt [183] különösen a xenonklatrátok szerkezeti sajátosságait vizsgálta, és megállapította, hogy a xenon igen kiváló narkotikus ágens.

DORSCH és munkatársai [388–389] ismételten értékelték a gázos anesztéziával kapcsolatos hidrátelméletet. Alkalmasan megválasztott erőkonstansok bevezetésével különböző speciesekkel meghatározták a lehetséges anesztetikus nyomást, és a testhőmérséklethez tartozó gázhidrátképződés szabadenergia értékét. Kísérleteik eredményeként egy általánosított hidrátmechanizmust dolgoztak ki a gázos anesztéziára vonatkozólag, és bebizonyították, hogy a testhőmérsékleten is kialakulhat bizonyos gázhidrátszerű szerkezet.

2.1. Gázhidrátok és klatrátszerkezet

A gázhidrátok két- vagy több komponensű olyan kristályos anyagok, amelyekben az egyik komponens molekulái – ez feltétlenül a víz – relatíve nagy üregeket tartalmazó vázszerkezetet képeznek, és ezeket az üregeket foglalják el a többi komponens – egyedi gázok vagy gázelegyek – molekulái.

Az ipari és laboratóriumi gyakorlatban ismert gázállapotú vegyületekből származó gázhidrátok jelentős részének felépítése az $M \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vegyületképlettel jellemezhető, ahol M a hidrátképző molekula és $n \geq 5,67$, a vízmolekulák száma a vegyületben. A hidrát képződése általában csak kondenzált víz – folyékony víz vagy jég (ritkábban túltelített vízgőz) jelenlétében valósulhat meg oly módon, hogy a hidrogénkötésű vízmolekulák egy ún. „gazda” (host) rácsszerkezetet képeznek a „vendég” (guest) molekulák egy vagy több speciese körül. A host és guest alkotók között csak gyenge kölcsönhatással együttjáró fizikai bekerítési folyamat játszódik le, amikor is a vendégmolekulák a gazdarács üregeiben helyezkednek el, és csak megfelelő körülmények között, a gazdarács felbomlásával szabadulnak ki az üregekből.

Az üregeket kitöltő gázkomponensek tehát nem kötődnek közvetlenül a vázszerkezet vízmolekuláihoz, helyüket *geometriai okok következtében* nem tudják elhagyni a hidrogénkötésekkel összekapcsolódott vízmolekula-vázszerkezet összeomlása nélkül.

Összefoglalva tehát: a gázhidrátok stabilis állapotukban mindig két- vagy több komponensű *klatrátvegyületek*. Ugyanakkor a besorolás és a megnevezés az egyes szerzőknél nem azonos és nem mindig egyértelmű, éppen a sajátos szerkezeti elrendeződés miatt, valamint annak alapján, hogy a komponensek molekulái a gázhidrátok esetén nem a közönséges kémiai kötések útján kapcsolódnak. Több tanulmányban pl. *zárványvegyületekként* említik a gázhidrátokat, besorolva azokat a *molekuláris vegyületek* nagy csoportjába.

HERTL és RÖMER pl. [184] a következőképpen definiálta a molekuláris vegyületeket: „a molekuláris vegyület olyan anyag, amely két különböző komponensből jön létre, a komponensek mindegyikének egymástól független kristályszerkezete van és oldatban (vagy gőzfázisban) a tömeghatástörvénynek megfelelően komponenseire bomlik. A molekuláris vegyületeket összetartó erőhatások másodlagos kötőerők (secondary valence) vagy az ún. maradék affinitás.” HERTEL elmélete ma már nem teljesen helytálló, éppen a különböző molekuláris vegyületeket létrehozó kötőerők vonatkozásában tartalmaz sok ellentmondást és ma már elfogadhatatlan véleményeket.

CLAPP [185], majd KETELAAR [186], ill. ROBERTSON [187] is a van der Waals-féle kötőerők, a koordinációs kovalens kémiai kötőerők, a sajátos hidrogénhídkötések, ill. donor-acceptor kölcsönhatások szerepét bizonyítják a molekuláris asszociáció

létrejötténél. SCHLENK [188] *inkluzió*s, ill. esetenként *okkluzió*s *vegyületekként* említi a gázhidrát-klatrátokat. Ezt az elméletet továbbfejlesztve BARON [189] konkrétan már a polimolekuláris inkluzió s *vegyületek* „kalitkaszerű” elrendeződésű csoportjába sorolja eme *vegyületeket*.

POWELL [190] szerint a klatrátszerkezet általános sajátosságai valóban alkalmazhatók a gázhidrátokra, ahol is a komponensek nem egyszerű mechanizmus útján bezárják egymást. A host és guest molekulák közötti összetartó erők azonban nem elégségesek a klatrát képződéséhez. Az összetartó erőktől függetlenül is a klatrát képződésének eleve két elsőrendű kritériuma az, hogy – egyrészt – biztosított legyen a vízmolekuláknak a rácsképzésre való törekvése, – másrészt – a vendég specierek mérete és alakja alkalmas legyen a hidrogénhidas vízmolekularács üregeibe való belépésre. A szerkezet létrejöttéhez még az is szükséges, hogy a vendég species és a vízmolekula között ne lépjen fel kémiai reakció, azaz ne lépjen fel sem hidrolízis, sem olyan szerkezethez vezető hidratáció az anyag kristályosodása során, amikor a létrejövő szerkezet összenergiája kisebbé válna, mint a klatráté.

JEFFREY és MCMULLAN [106] szerint a klatráthidrátok egyrészt a vendég specierek kémiai természete és sztereokémiája, másrészt a víz gazdarácsszerkezet sajátosságai alapján rendszerezhetők. Az oldott specierek és a környezetükben levő víz között várható kölcsönhatások sokféle változatossága ugyanis nem lehet a rendszerezés alapja.

A vendég specierek kémiai sajátosságai alapján a klatráthidrátok négy csoportba sorolhatók:

a) *Hidrofób vegyületek:* gázok vagy folyadékok, amelyek vízben csak igen kis mértékben oldódnak. A klatrát kialakulásakor egy látszólag megnövekedett „oldhatóság” tapasztalható. Ebben az esetben a host és guest között elsősorban van der Waals-kölcsönhatások lépnek fel.

b) *Vízben oldható savképző* (acidogén) gázok: klatrációjuk megfelelő körülmények között hidratációs folyamatnak tekinthető. Néhány ilyen gáznál a kis dipólusmomentum következtében a vízben való oldódás kismértékű. Ilyenkor van lehetőség gázhidrát képződésére.

c) *Vízben oldható poláros vegyületek.*

d) *Vízben oldható terner vagy kvaterner alkil-ammónium-sók:* ezeknél a vendég species a kation, az anion pedig beépül a gazdarácsba.

A hidrofób gázok, ill. folyadékok, valamint a vízoldható acidogén gázok akkor képeznek gázhidrátot, ha adott hőmérsékleten a bomlási nyomásnál nagyobb nyomáson a vízzel bensőségesen elegyednek. A kristályok kiválása a fázishatárokon következik be. Ha az aktív felületek a keverés hatására megújulnak, a folyamat gyors, de a termék lassan növekvő, mikrokristályos szerkezetű.

A vízoldható *vegyületek* általában egyszerű szerkezetű hidrát-kristályokat képeznek. A fázisviselkedések tanulmányozását azonban megnehezíti, hogy a legtöbb só a körülményektől függően különböző hidrátot képez.

A gázhidrát jellegű klatrát-*vegyületek* az a), ill. a b) csoportba tartoznak. A gyakorlatban leginkább előforduló gázhidrátok ennek megfelelő felsorolását tartalmazza a 2.1. táblázat.

A 2.1. táblázat adatait JEFFREY és MCMULLAN [106] közlése alapján állítottuk össze, felhasználva DE FORCRAND [191], VILLARD [192], VON STACKELBERG [66–

2.1. táblázat

A gyakorlatban leginkább előforduló gázhidrátképző anyagok és a megfelelő gázhidrátok [66–70, 106, 191–195]

| Szerkezet, ideális összetétel | Az M hidrátképző | | | | |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| a) hidrofób vendéggázok vagy folyadékok 0 °C-nál | | | | | |
| 1,2 nm-es köbösrács 8M . 46 H ₂ O | Ar N ₂ O ₂ | Kr H ₂ S H ₂ Se | Xe PH ₃ CH ₄ | C ₂ H ₄ CH ₃ F | |
| 6M . 46 H ₂ O | AsH ₃ C ₂ H ₄ C ₂ H ₆ | H ₂ O CH ₃ Cl Cl ₂ | CH ₃ Br COS CH ₃ SH | BrCl Br ₂ CH ₂ CHF | CH ₃ CH ₂ F CHF ₃ CH ₃ CHF |
| 1,7 nm-es köbösrács 8M . 136 H ₂ O | CH ₃ I CH ₂ Cl ₂ CH ₃ CH ₂ Cl | CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH ₃ CHCl ₂ (CH ₃) ₃ CH | CH ₃ CH ₂ Br CH ₃ CF ₂ Cl CF ₂ Cl ₂ | CFCI ₃ CH ₃ NO ₂ CF ₂ Br ₂ | |
| 8M . 16 H ₂ S . 136 H ₂ O | CH ₃ Br COS CH ₃ I CHFCF ₂ CH ₂ Cl ₂ | CS ₂ CH ₃ CH ₂ Cl CH ₃ CHF ₂ CHCl ₃ CCl ₄ | (CH ₃) ₂ S CFCl ₃ SF ₆ CCl ₃ NO ₂ CCl ₃ Br | CH ₃ CH ₂ Br CH ₃ CF ₂ Cl C ₆ H ₆ | |

b) vízben oldható acidogén gázok

| | | | |
|-------------------------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| 1,2 nm-es köbösrács 6M . 46 H ₂ O | CO ₂ | SO ₂ | ClO ₂ |
|-------------------------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|

70], CLEEF és DIEPEN [193], GLEW [194], valamint LIPPERT, PALMER és BLANKENSHIP [195] kísérleti eredményeit.

VON STACKELBERG [66, 196] megállapítása szerint gázhidrátképzésre azok az anyagok alkalmasak, amelyeknél

a) a molekulák megfelelő méretűek és formájúak ahhoz, hogy belépjenek a vízgazdarács üregeibe;

b) kicsi az oldhatóságuk vízben;

c) elég illékonyak;

d) a hidrátképző homöopoláris természetű;

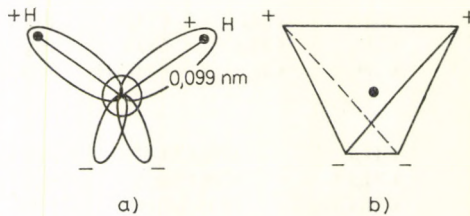
e) nem túlságosan nagy a molekula van der Waals-ereje, párolgáshője nem nagyobb ($7500 \text{ cal} \cdot \text{mól}^{-1} \approx 31\,400 \text{ J} \cdot \text{mól}^{-1}$ értéknél, forráspontja pedig nem haladja meg a 60 °C-t, ill. az ún. kettős hidrátoknál a 115 °C-t;

f) a hidrátképző nem tartalmazhat olyan hidrogénatomot, amely újabb hidrogénkötést hoz létre. (Egyébként ez az utóbbi feltétel is azt a kikötést tartalmazza, hogy a hidrátképző nem lehet vízben jól oldódó gáz, mint pl. NH₃ vagy HCl, vagy olyan folyadék, amely a vízzel jól elegyedik, pl. CH₃OH.)

A gázhidrátok szerkezeti sajátosságait döntő módon befolyásolja a gazda-rács-szerkezetet kialakító vízmolekulák elrendeződése és kapcsolódási módja, ezért behatóbban kell foglalkoznunk a jég és a víz szerkezetével.

2.2. A víz és a jég szerkezete

A víz szerkezetének megismerésére irányuló kutatások igen széles körűek, ennek ellenére még ma sem alakult ki a víz minden sajátosságát egyértelműen és teljesen interpretálni képes egységes vízszerkezet-elmélet. A vizsgálatok eredményei ma is



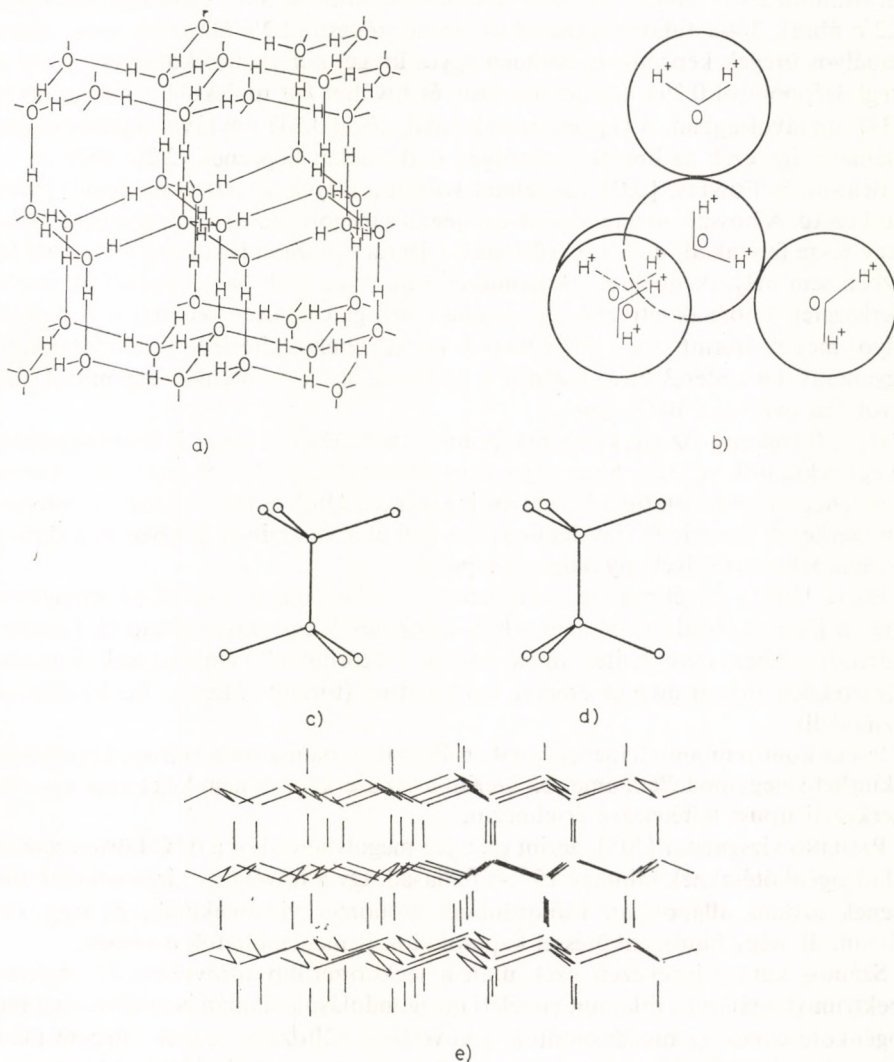
2.1. ábra. Az egyedi vízmolekula elektronszerkezete [204]

még sokszor ellentmondásosak, vagy csak bizonyos jelenségek értelmezésére alkalmasak.

Maguknak a monomer – szabad – vízmolekuláknak a szerkezete jól ismert. A H_2O -molekulában a három atom egyenlő szárú háromszöget alkot, a szabályos tetraéder $109,5^\circ$ -os csúcs–közep–csúcs szögétől alig eltérő vegyértékszöggel. Az egyedi vízmolekula elektronszerkezete MULLIKEN [197], valamint LENNARD-JONES és POPLE [198] vizsgálatai szerint olyan, hogy a molekula 8 külső elektronja négy nyújtott ellipszis alakú pályán helyezkedik el (2.1/a ábra). Ezek közül két pálya tengelye az O–H kötésekkel esik egybe, és egymással közelítőleg egy $104,5^\circ$ -os tetraédercsúcs–közep–csúcs szögnek megfelelő szöget zár be. A másik két pálya tengelye erre a H–O–H síkra merőleges, a tetraéder középponti oxigénatomjának magján átmenő síkban helyezkedik el. E két pálya tengelyének iránya közelítőleg 109° -ot zár be, tehát a négy elliptikus pálya tengelye egy olyan tetraéder csúcsai felé irányul (2.1/b ábra), amelynek középpontja nem esik egybe a H_2O -molekula O-atomjának helyzetével. Az O-atom egyensúlyi helyzete el van tolódva a szabályos tetraéder geometriai középpontjától a két nem kötő, magányos elektronpár által létesült síkban a tetraéder nem kötő elektronpárjainak megfelelő csúcsai irányába. A két s-p kötésű H–O pályához tartozó protonok felé esik a vízmolekula periferiáján – azaz a tetraéder megfelelő élén – levő két pozitív töltéssúlypont. A másik két pályának ugyanakkor a magányos elektronpárok felelnek meg, ezek biztosítják az egyes vízmolekulák hidrogénkötésekkel történő egymáshoz kapcsolódását, és alakítják ki ezen az oldalon a negatív töltéssúlypontot.

A vízmolekula-halmazbani hidrogénkötések kialakulásánál az egyik vízmolekula hidrogénatomja a szomszédos vízmolekula magányos elektronpárjával kapcsolódik, tehát a vízmolekulák közötti hidrogénkötésben a molekulák donorként két proton-

nal vesznek részt, és akceptorként is két protonhoz kapcsolódnak. A donor- és akceptorhatás kölcsönösen erősíti egymást, így az egyes hidrogénkötések egymásra bizonyos mértékben deformálólóg is hathatnak.



2.2. ábra. A jég I. szerkezete a,b,c,d [208], e [380]

A szerző engedélyével: M. V. TRACEY: The Structure of Water. Austr. Journal of Science, Vol. 31, p. 418, 2. ábra

DENNISON [199], BRAGG [200] és BARNES [201] viszonylag korai röntgen-szerkezetvizsgálati eredményei, de főképpen BERNAL és FOWLER [202] alapvető munkája, ill. az ezt követő további vizsgálatok (BERNAL [203], BJERRUM [204], PAULING [205], FOX és MARTIN [206] alapján még inkább, ill. még biztosabban ismert a *jég szerkezete* is.

A jég közönséges körülmények között hexagonális kristályszerkezetű, ún. jég I szerkezetet (2.2/a ábra) alakít ki, ahol minden vízmolekulának négy közvetlen szomszédja van (2.2/b ábra). Ez viszonylag laza térkitöltésű, kvarcszerkezet jellegű, ún. tridimitrácsos réteges szerkezet, amelyben a kötések 3/4-e centrálszimmetrikus (2.2/c ábra), 1/4-e tükörszimmetrikus elrendeződésű (2.2/d ábra), és ezek között szabályos üregek képződnek. Minden egyes üreget *hat* vízmolekula vesz körül az üregközépponttól 0,294 nm távolságban, és további *hat* molekula a középponttól 0,347 nm távolságban. Az egyes vízmolekulák körül 0,347 nm távolságban *hat* üreg található, így ezek az üregek összefüggő csatornákat képeznek (2.2/e ábra).

BERNAL és FOWLER [202] vizsgálatai szerint a folyékony víz is módosult kvarcszerkezetű. A hosszú távú rendezettségű jégrács megolvadásakor a hidrogénkötések nagy része felszakad, de a vízmolekulák a jégrács összeomlása után a cseppfolyós vízben sem helyezkednek el a legtömörebb illeszkedéssel, bár a jégénél tömörebb szerkezeteket hoznak létre. (A jég olvadása térfogatcsökkenéssel jár!) A kvázikristályos modell szerint erre a rövid távú – kis körzetekre kiterjedő – rendezettségre ugyancsak tetraéderes elrendeződés a jellemző, de a molekulák egymástól való távolsága már csak 0,276 nm.

Ha a folyékony víz szerkezetének pontos megítélésében nincs is teljes egyetértés az egyes kutatók között, abban teljes az egyetértés, hogy a folyékony víz szerkezetét nem lehet elvonatkoztatni a kristályos jég szerkezetétől, és nem is lehet megérteni a jég szerkezeti elemeinek figyelembevétel nélkül a valamilyen fokban kvázikristályosnak tekintett folyékony halmazállapotot.

POPLE [207] a folyékony víz szerkezetére vonatkozó vizsgálatainál pl. feltételezte, hogy a jég megolvadásakor nem a hidrogénkötések egy része szakad el, hanem a hidrogénkötések csak hajlékonyá válnak, elgörbülnek, emiatt csak bizonyos körzetekben marad meg az eredeti rendezettség (torzult kötéses, ill. kontinuum vízmodell).

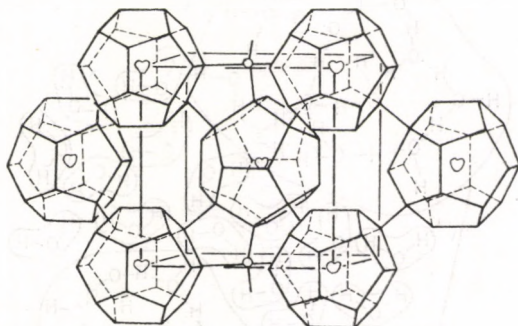
POPLE kontinuummodelljével szemben állanak a ma már mind elfogadhatóbbnak tekinthető elegymodellek, amelyek szerint a víz szerkezetét nem lehet csak egyetlen szerkezeti típust feltételezve értelmezni.

PAULING vizsgálatai [205] szerint pl. a jég megolvadásakor a 0 °C környezetében a hidrogénkötéseknek mintegy 15%-a felhasad, így a folyékony vízmolekulák nincsenek azonos állapotban. Előfordulnak monomer vízmolekulák, de egy, két, három, ill. négy hidrogénkötéssel kapcsolódók is megtalálhatók a vízben.

Számos kutató igyekezett ezek után a legkorszerűbb infravörös-, ill. Raman-spektrumvizsgálatok, valamint elméleti megfontolások alapján is felderíteni a hidrogénkötéseknek az olvadásponton bekövetkező változását, ennek ellenére ma is még számtalan ellentmondás található a levont következtetésekben, még az egyes elegymodellek között is.

SZAMOJLOV [208] elmélete szerint a jég kristályrácsában levő üregek az olvadás után egy-egy vízmolekulával betöltődnek, és ezek egy ideig ott is maradnak, de ezzel nem zavarják meg a környezet szerkezetét. Az üregekbe beépülő monomer vízmolekulák száma a hőmérséklet emelkedésével növekszik, ezáltal nő az egyes vízmolekulák koordinációs száma, és ezzel a víz sűrűsége is mindaddig, amíg a hőmérséklet-emelkedés hatására a molekulák rezgőmozgásának helyigénye már a tömörülés ellen nem hat. A nyomás növelése is elősegíti a szerkezeti üregek betöltődését.

SZAMOJLOV eme ún. intersticiális értelmezése egyébként azért is különösen érdekes, mert pl. PAULING [207] szerint a gázhidrátok szerkezete is csaknem megegyező a víz általa javasolt ún. vízhydrát szerkezetével, csak a vízben az üregeket nem hidrátképző idegen atomok vagy molekulák, hanem monomer vízmolekulák töltik ki (2.3. ábra). Sőt, VON STACKELBERG és munkatársai [66–70], valamint PAULING és MARSH [210] vizsgálatai azt is bizonyítják, hogy a nemelektrolitok kristályos hidrátjaiban a molekulák kölcsönös távolsága és a kötések szögei is alig különböznek a jégnek megfelelő értéktől.



2.3. ábra. A gázhidrátok szerkezete PAULING [205] szerint

MARCHI és EYRING [211] véleménye szerint a vízben ugyancsak kétféle állapotú molekulák vannak, amelyek egymással állandóan kicserélődnek. Az egyik típushoz tartozóak tetraéderes szerkezetűek, jégszerű elrendeződésűek, ahol a hidrogénkötés dominál, a másik típust a szabad rotációra képes monomer vízmolekulák alkotják, amelyek elférnek a hidrogénkötésű vízváz üregeiben.

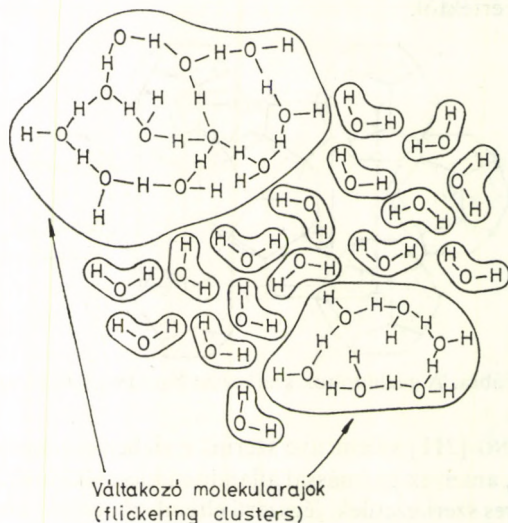
FORSLIND [212] szerint a jégszerű szerkezet üregei Frenkel- vagy Schottky-féle hibahelyek, és $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál a rácshelyeknek mintegy 9%-a, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 19%-a üres.

A cseppfolyós víz különleges sajátosságait több kutató a monomer vízmolekulák $(\text{H}_2\text{O})_n$ formában történő asszociációjával igyekezett értelmezni. Pl. EUCKEN [213] szerint H_2O , $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_4$, ill. $(\text{H}_2\text{O})_8$ molekulaaggregátumok találhatóak a vízben. E nézetnek azonban számos ellenzője akadt, hiszen az asszociáció létrejötte mellett a térbeli, üreges szerkezet nem állhat fenn.

FRANK és WEN [214] elmélete szerint a vízben a monomer vízmolekulák mellett váltakozó, kialakuló és megszűnő molekularajok (flickering clusters) vannak jelen, amelyeknek állandó kialakulása és monomerekké történő bomlása a hidrogénkötések létrejötte és felszakadása sorozatában következik be.

A folyékony vízben tehát állandó váltakozás, vibrálás, állandó dinamikus kölcsönhatás, átalakulás áll fenn a clusterbani és monomer vízmolekulák között. A molekularajok FRANK véleménye szerint akkor és ott keletkeznek, ahol az energiafluktuáció következtében helyileg kis termikus energiájú, ún. „hideg” körzet alakul ki. A termikus energia lokális megnövekedési helyénél ezek a rajok felbomlanak. A váltakozó rajokon belül a molekulákat hidrogénkötések tartják össze, így sokféle szerkezeti hálózat alakulhat ki. Alacsony hőmérsékleten nagy valószínűséggel a jég tridimenzionális molekulaelrendeződése dominál, mert a térfogategységre vonatkoztatott hidrogénkötések száma ennél a szerkezetnél a legnagyobb.

Ugyanezeket az ún. kettős szerkezetű clustermodelleket javasolták a víz szerkezetére DAVIS és LITOWITZ [215], HALL [216], valamint NÉMETHY és SCHERAGA [217]. Ezek közül a legnagyobb érdeklődést NÉMETHY és SCHERAGA [217] vizsgálatai kellették; szerintük az összes vízmolekulának mintegy 70%-a kötődik rajokban (23% négyes, 20% hármas, 4% kettős és 23% egyes kötésben), és a fel nem bomlott hidrogénkötések alapján számítva a rajok mintegy 46%-ban jégszerű szerkezetűek (2.4. ábra).



2.4. ábra. A víz clustermodellje [214]

A legkorszerűbb vízelméletek egyikét HAJDU [218] dolgozta ki röntgendiffrakciós vizsgálata alapján. Ő továbbfejlesztette MORGAN és WARREN [219] módszerét, ill. DANFORD és LEVY [220] röntgenszerkezeti vizsgálatokon alapuló víz szerkezeti modelljét. Szerinte a víz szerkezete tetragonális szimmetriával bíró, rácsszerkezetű clusterok szorosan illeszkedő halmazaként értelmezhető és írható le. Modellje egyéni magában az „intersticiális” és a „torzult kötéses” vízmodellek racionális elemeit és talán az eddigi legjobb modellt szolgáltatja, amellyel egyaránt jól lehet értelmezni a $\rho_{\text{víz}} > \rho_{\text{jég}}$ jelenséget, az infravörös és Raman-spektroszkópiai kísérleti eredményeket, a víz nagy relatív permittivitását, fajlagos hőkapacitását stb. és kiszámítható belőle a clusterek átlagos mérete, a molekulatávolságok és a koordinációs szám.

A víz nem egyetlen kvázikristályos szerkezetként való értelmezése egyébként a gázhidrátokkal is szoros kapcsolatba került, amennyiben MALENKOV [221] kimutatta, hogy a gázhidrátok is kétféle szerkezetben kristályosodnak. Szerinte a vízmolekulák olyan poliéder csúcsain helyezkednek el, amelyet öt-, ill. hatszögű lapok határolnak. A hidrogénkötéssel kapcsolt vízmolekulák rácsszerkezetében közelítőleg gömb alakú, 0,39, ill. 0,43 nm rádiuszú üregek vannak, amelyekbe a SZAMOJLOV és PAULING szerinti értelmezésnek megfelelően a rácsszerkezet komolyabb megzavarása nélkül gázmolekulák tudnak beépülni.

A víz szerkezetével foglalkozó kutatók eredményeinek ismertetése e helyütt nyilvánvalóan nem lehet teljes, és nem is volt célunk (erre vonatkozóan néhány, az utóbbi években megjelent jó monográfiára és összefoglaló cikkre utalunk [222–224], amelyek a kérdést kimerítően tárgyalják), de a felsorolt legfontosabb eredmények egyértelműen megvilágítják azt a tényt, hogy a hidrogénkötések a folyékony halmazállapotban is fennmaradnak, és a – főképpen – velük összekapcsolódó vízmolekulák folyékony halmazállapotban is bizonyos kvázikristályos, ill. legalábbis ezen az úton megközelíthető szerkezetet alakítanak ki. Lényegében ebből a szerkezetből, koncepcióból kell kiindulnunk, ha értelmezni akarjuk az oldott anyagoknak a vízre gyakorolt hatását.

2.3. Az oldott anyagok hatása a víz szerkezetére

A vízbe kerülő és ott oldódó anyagok megzavarják, ill. esetlegesen teljesen megváltoztatják a víz eredeti szerkezetét, amelyet az ún. *oldószer-oldószer kölcsönhatások* hoztak létre. Az oldott anyagok hatására létrejövő szerkezetváltozás és az ebből következő sajátságváltozások mértékét alapvetően két tényező határozza meg. Az egyik fő tényező az, hogy milyenek és mekkorák ezek az *oldott anyag és az oldószer között fellépő új kölcsönhatások* (elektrolitok esetében pl. az ún. *ion-oldószer kölcsönhatások*, és a hatásukra létrejövő *szolvatáció*, ill. a *hidratáció*), és ezek hogyan aránylanak az eredeti oldószer-oldószer kölcsönhatásokhoz. A másik fő tényező az, hogy az oldott specicsék (gázatomok, gáz- és folyadékmolekulák, egyszerű vagy komplex ionok s.i.t.) hogyan tudnak beilleszkedni a víz szerkezeti rendszerébe, a clusterok üregeibe vagy a vízmolekulák helyére. Bizonyos oldott anyagok (főként ionok) esetén, különösen nagy oldottanyag-koncentrációnál, ahol a vízszerkezet determináló szerepe már erősen lecsökken, mind nagyobb mértékben megnövekszik az oldott anyagok egyedei (molekulái, ionjai) közötti kölcsönhatásoknak a jelentősége is (elektrolitoldatokban az *ion-ion kölcsönhatások*).

Lényegében a fenti három típusú fő kölcsönhatás, a víz eredeti szerkezete és az oldott anyagok egyedeinek töltése, polaritása és mérete együttesen szabja meg a létrejövő oldat – nyilvánvalóan a hőmérséklettől, nyomástól és a résztvevő komponensek összetételétől függő – szerkezetét és sajátságait.

Az oldott anyag hatására bekövetkező szerkezeti változások egységes és teljesen kielégítő értelmezése valójában még nem megoldott kérdés. Ez a teljesen egységes értelmezés egyelőre talán nem is várható el, hiszen az oldott anyagtól és az összetételtől függően az ion-ion és az ion-oldószer ún. alapkölcsönhatásokon belül is igen változatos kölcsönhatások léphetnek fel, amelyeket egységes elméletbe foglalni valóban rendkívül nehéz.

A víz és az oldott anyagok kölcsönhatásainak és az ezzel kapcsolatos jelenségeknek részletesebb tárgyalásával és értelmezésével kapcsolatosan ugyancsak a már említett [222–224] és néhány speciálisabb monográfiára, ill. összefoglaló cikkre [225–236] utalunk.

2.3.1. A molekulárisan oldott anyagok hatása a víz szerkezetére

Minthogy a gázhidrátoknál általában molekulárisan oldott anyagok játszanak fő szerepet az új típusú vegyület kialakulásánál, az oldott anyag és az oldószer kölcsönhatásának a gázhidrátok szempontjából különösen fontos ún. *jéghegyelméletét* emeljük ki, ill. tárgyaljuk részletesebben. A poláris molekulák oldáshő, ill. oldódási entrópia vizsgálatai alapján ELEY [237] megállapította, hogy a gázmolekulák vízben való oldódásához a víz szerkezetében elegendő olyan üreg áll rendelkezésre, amelyben a gázmolekulák elhelyezkedhetnek, mert nagyméretű molekulák esetében az üregek térfogatának növekedésére is lehetőség van. Az üregtágulás közben felhasadó hidrogénkötések energiáját kompenzálják az üreg körül képződő új hidrogénkötések, ill. a továbbépülő, lényegében új szerkezet.

ELEY elmélete szerint a vízben oldott nagyméretű nempoláris molekulák beépülése szorosabb illeszkedésűvé teszi a víz szerkezetét és csökkenti az eredeti hidrogénkötések számát. Ezzel szemben FRANK és EVANS [176] szerint a gázatomok vagy nempoláris gázmolekulák oldódásukkor növelik a vízszerkezet kristályos jellegét éppen azért, hogy szaporítják a hidrogénkötések számát. POWELL és LATIMER [190] vizsgálatai alapján a kristályos szerkezetnek ez a növekedése oly módon jön létre, hogy az oldott molekulák vibrációját csökkentik a szomszédos vízmolekulák.

Mindeme vizsgálatok — ha vannak is bizonyos ellentmondások az egyes elméletek részletei között — azt igazolják, hogy az apoláris oldott molekulák körül szubmikroszkópos méretű ún. „jéghegy” alakul ki, amit entalpia- és entrópiaváltozási adatok is alátámasztanak. A jelenséget másképpen *hidrofób hidratációnak* nevezik.

A „jéghegyek” képződését NÉMETHY és SCHERAGA [217] statisztikus termodinamikai alapon is értelmezni tudta. Számításokkal igazolták, hogy pl. a 20 °C-on oldott szénhidrogén-molekulák körül a bontatlan hidrogénkötések aránya mintegy 12%-kal nagyobb, mint a tiszta vízben, és elsősorban a négyes, ill. a kettős hidrogénkötéskapcsolatok száma nő. A különböző gázhidrátoknak és azok viselkedésének vizsgálata szempontjából különös jelentősége van azoknak az eseteknek, amikor az oldott anyag nem teljesen apoláris szerves anyag, pl. folyadékfázisban ugyancsak hidrogénkötésekkel összekapcsolt molekulákból álló egy-, két- vagy háromértékű alkohol.

Nyilvánvaló, hogy miután ezek a vegyületek poláris csoportokat tartalmaznak, egyrészt aktívan hatnak a víz szerkezetére, másrészt másképpen hatnak, mint az apoláris, egymással szemben kváziinert molekulájú gázok, és ez a hatás erősen összetétel- és hőmérsékletfüggő, de kevésbé nyomásfüggő. Hogy ez valóban így van, azt legpregnansabban eme víz–szerves folyadékelegyek transzport- és egyéb fizikai-kémiai sajátosságainak (főképpen viszkozitásának) hőmérséklet- és összetétel-függésében tapasztalt anomáliák — azaz inkább a lineáris változástól való erős helyi eltérések, ill. extrémumok — dokumentálják. Különösen érdekesek ebből a szempontból ERDEY-GRÚZ és munkatársainak a transzportsajátságokkal foglalkozó [225], valamint más sajátosságokat is vizsgálati körükbe bevonva FRANKS és IVES [238] és NÉMETHY és munkatársai elméleti vizsgálatai [224].

Az említett kutatók — bár munkáik azt is tükrözik, hogy ma még a víz-alkohol rendszereknek sincs valójában egy teljesen átfogó és kielégítő szerkezeti elmélete — abban megegyeznek, hogy a különböző koncentrációjú alkohol-víz elegyekben a

víz- és alkoholmolekulák hidrogénkötéseken keresztül kapcsolatba lépnek egymással, és ez a kapcsolat és a kialakult oldatbeli szerkezet igen erősen koncentrációfüggő.

A vízmolekula két független hidrogénkötésre képes, és ha közülük az egyik le is van kötve egy polimer vízmolekulalánc végén, vagy – ha a ma legáltalánosabban elfogadott cluster \rightleftharpoons monomer elegyelméletet vesszük tekintetbe – a „jégszerű” cluster határán, a másik hidrogénkötéssel össze tud kapcsolódni pl. az egyértékű alkohollal. Így az alkoholmolekulák mintegy lezárják és stabilisabbá teszik a rendszert, lecsökkentve a molekulacserélődést, és nagyobb viszkozitású rendszert hoznak létre. A hőmérséklet növelésével az ilyen alkohol-víz kötések létrejöttének valószínűsége csökken.

Két- és háromértékű alkoholoknál a kapcsolat a víz és az alkohol között ugyancsak létrejön. Miután azonban ezeknek az alkoholoknak még egy vagy két hidrogénkötési lehetőségük van, a két- és többértékű alkoholok (pl. a glikol vagy a glicerin) nem zárják le az egyértékű alkoholokhoz hasonlóan a rendszert, hanem további kapcsolódásokra is képesek.

Az alkohol-víz kölcsönhatás azonban nemcsak a víz-alkohol hidrogénkötések fentebbi lezáró hatására korlátozódik. Megvan a lehetősége annak is, hogy az oldott alkohol – ha nem túl nagy méretű és a koncentrációja sem nagy – a víz szerkezeti üregeibe is be tudjon hatolni, és itt stabilisan el tudjon helyezkedni. Ez esetben – különösen mérete miatt – mégiscsak deformálja a víz eredeti szerkezetét, sőt arra is vannak adatok, hogy az alkohol az üregeken belül is létesít hidrogénkötéses kapcsolatot a környező vízmolekulákkal.

Ha a víz és a szerves folyadék elegyéhez valamely kváziinert gáz kerül, a gáz-hidrátképződés kevésbé következik be, mint tiszta víz esetében, minthogy a víz szerkezet üregei részben vagy egészben már betöltöttek az alkoholmolekulákkal, amelyek általában még erősebb kölcsönhatásba lépnek a vízzel, mint a gázok.

Még inkább ez a helyzet, ha nem tiszta víz volt jelen, hanem pl. ún. „structure maker” vagy „pozitívan hidratálódó” ionokat (lásd erről részletesebben a következő fejezetet) tartalmazó elektrolitoldat (pl. a természetes szénhidrogén-tárolók rétegvize!).

Ekkor ugyanis az oldott só mennyiségétől függő mértékben bekövetkező hidratációja következtében a víz szerkezetes és monomer frakciójának mennyisége egyaránt lecsökken. A még megmaradt szerkezetes víz üregeit így kevesebb alkohol is kitölti, ezért az oldatba jutó gáz hidrátképződésének még kisebb a lehetősége, mint a víz-alkohol elegyekben.

Lényegében az elmondottak, valamint az egyes komponensek közötti kölcsönhatások relatív nagyságának figyelembevétele alapján lehet értelmezni az alkohollal történő hidrátinhibeálás fizikai-kémiai folyamatait.

2.3.2. Ionosan oldott anyagok hatása a víz szerkezetére Vizes elektrolitoldatok szerkezetének alapjai

Az elektrolitok vízben való oldódásuk során teljesen vagy részben ionjaikra disszociálnak, elektrolitoldat jön létre. A vizes elektrolitoldatok szerkezetének és sajátságainak vizsgálatára és értelmezésére induljunk ki egyrészt az oldószerként

szereplő vízre, másrészt az oldott ionokra vonatkozó két alapvető megfogalmazásból. A vízre mint az elektrolitoldat oldószerkomponensére vonatkozó tárgyalásunk kiindulási alapja az, hogy a víz szerkezete – az egyes korszerű modellek alapján összefoglalóan és legegyszerűbben, de a lényegre jól rámutatóan – úgy értelmezhető, mint határesetben két alapfrakciót alkotó, eltérő szerkezeti állapotú vízmolekulahalmaz elegye. Az egyik molakulahalmaz hidrogénhidakkal kötött, statisztikus értelemben kvázikristályos állapotú, ún. „szerkezetes” (jégszerű, clusterbani stb.) vízfrakció, a másik molekulahalmaz szerkezetben nem levő, hidrogénhidakkal gyakorlatilag nem kötött egyedi vízmolekulákból álló ún. *monomer* vízfrakció [222 – 227]. E két frakcióban levő vízmolekulák egymással dinamikus egyensúlyban vannak [239, 240], ami $K = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{szerkezetes}}/[\text{H}_2\text{O}]_{\text{monomer}}$ egyensúlyi állandóval jellemezhető.

A hőmérséklet növelésekor a hidrogénkötések növekvő felszakadásával csökken a szerkezetes vízfrakció mennyisége és egyedeinek száma, ill. ennek megfelelően nő a monomerek száma, tehát a K értéke csökken. Az ionok jelenlétében a fellépő hidratáció következtében – miután nagyobb a hidratáció valószínűsége a monomer frakcióból, mint a szerkezetesből – erőbben csökken a szabad monomer vízmolekulák száma, mint a szerkezetbenieké, amit azután adott hőmérsékleten a K állandóságát biztosítandó a szerkezetes vízfrakció megfelelő csökkenése követ. A szerkezetes rész mennyisége tehát mind a hőmérséklet növelésével, mind az ion bejutásakor csökken.

A másik alapkoncepció az, hogy az egyes ionokat a vízszerkezetre gyakorolt hatásának alapján két csoportra osztjuk: az egyik csoportba tartoznak a szerkezetképző, ún. „structure maker” [241], ill. pozitívan hidratálódó [208] ionok, a másik csoportba tartoznak a szerkezetetörő ún. „structure breaker” [241], ill. negatívan hidratálódó [208] ionok.

Általában, a szerkezetképző, ill. a pozitívan hidratálódó ionok csoportjába tartoznak a nagy $\frac{Z}{r^2}$ értékű ionok (ahol Z a töltésszám és r az ionsugár), pl. a Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- s.i.t.; a szerkezetetörő, ill. negatívan hidratálódó ionok csoportjába tartoznak a kis $\frac{Z}{r^2}$ értékű – azaz főként a kisebb töltésű, de nagyobb méretű – ionok, mint pl. a K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , Cl^- s.i.t. (lásd 2.2. táblázat).

E kétféle szóhasználat a hidratáció jelensége két fő és ma legelterjedtebben elfogadott megközelítési és értelmezési lehetőségének két szerzőtől – FRANKTÓL [241] és SZAMOJLOVTOL [208] – származó különböző útjaiból adódik.

FRANK [239] szerint a vízbe került ion maga körül az első – esetlegesen kisméretű és nagy töltésű ionok esetén a második – hidrátarétegben radiálisan erősen orientált, kvázimozdulatlan, az ionhoz kötött hidratált vízmolekulákból álló új szerkezetet alakít ki (ún. A régió). Ezt követi egy második, ún. B régió, ahol a vízmolekula-dipólusok még az ion erőtere által rendezve vannak ugyan, de már sokkal kisebb mértékben, mint az A régióban, vagy magában a vízben. Az ion körüli harmadik ún. C régióban az ion erőtere már alig hat, legfeljebb a vízmolekulákat kissé jobban polarizálja. Nyilvánvaló, hogy az egyes régiók között a határ elmosódik, ezért a régiók mérete sem adható meg pontosan. Mindenesetre szerkezetképző ionoknál az erős orientáló hatás következtében az A régió kialakulása jellemző, szerkezetetörő ionok-

2.2. táblázat

| | | Al ³⁺ | Be ²⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Li ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | NH ₄ ⁺ | Cs ⁺ | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
|-----|------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| 1. | Z | 3 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| 2. | r (nm) | 0,050 | 0,031 | 0,065 | 0,099 | 0,060 | 0,095 | 0,133 | 0,143 | 0,169 | 0,136 | 0,181 | 0,189 | 0,230 |
| 3. | $\frac{Z}{r^2}$ (nm ⁻²) | 1200 | 2081 | 473 | 204 | 278 | 111 | 57 | 49 | 35 | 54 | 31 | 28 | 38 |
| 4. | kation moláris tömege | 27 | 9 | 24 | 40 | 7 | 23 | 39 | | | | | | |
| 5. | A_m | 5,26 | 5,88 | 2,56 | 1,89 | 1,28 | 1,02 | 0,75 | | | | | | |
| 6. | A_p | 0,20 | 0,65 | 0,11 | 0,05 | 0,75 | 0,04 | 0,02 | | | | | | |
| 7. | Só moláris tömege, ha az anion klorid | 133,5 | 80 | 95 | 111 | 42,5 | 58,5 | 74,50 | | | | | | |
| 8. | $A_{M_aCl_b}$ | 0,041 | 0,073 | 0,028 | 0,018 | 0,124 | 0,016 | 0,010 | | | | | | |
| 9. | $A_{M_aCl_b}$ | 322 | 700 | 176 | 86 | 155 | 70 | 43 | | | | | | |
| 10. | $A_{M_aCl_b}$ | 2,4 | 8,7 | 1,8 | 0,8 | 3,6 | 1,2 | 0,6 | | | | | | |

nál a *B* régió dominál, ekkor tehát jóval kisebb a radiálisan orientáló kölcsönhatás, mégpedig annál kisebb, minél nagyobb az ion mérete.

SZAMOJLOV [208] aszerint osztja két részre az ionokat, hogy azokat a vízszerkezetbe az egyik vízmolekula helyébe helyezve az adott ion környezetében levő vízmolekulák mozgékonyága kisebb (pozitív hidratáció) vagy nagyobb, mint amekkorára az eredeti vízmolekula helybenmaradása esetén lenne (azaz ha a kiválasztott és középpontnak felvett ion helyén is vízmolekula lenne). SZAMOJLOV nézőpontjának előnye, hogy jobban figyelembe veszi a folyékony víznek kvázikristályos volta ellenére is valójában teljesen dinamikus jellegét.

Vizes elektrolitoldatok esetén a szerkezetet és sajátságokat determináló fő faktor az ion-oldószer és az ion-ion kölcsönhatások mértéke és természete. Ezek mellett az oldószer-oldószer kölcsönhatások csak addig játszhatnak – az oldott anyag koncentráció növekedtével egyébként is folytonosan csökkenő mértékű – szerepet, ameddig az adott anyag hozzáadása során el nem érjük az ún. „teljes hidratációs határt” jelentő oldott anyagösszetétel értékét. Ez a MISCSENKO [242] által bevezetett fogalom azt a határkoncentrációt jelenti, amikor a bekerülő elektrolit disszociált ionjainak mindegyike körül éppen kialakul a lehetséges teljes hidratációs szféra és ún. szabad, eredeti szerkezetű víz már éppen nincs jelen a rendszerben. További elektrolithozzáadás esetén ekkor új helyzet áll elő, mert az elektrolit disszociációja már nem a szabad víz rovására, hanem csakis a már hidrátburokban levő ún. kötött víz segítségével történhet meg. Ettől a ponttól kezdve az oldott anyag koncentrációjának további növelésekor az ún. *hidratációs szám* (lényegében ez az ion által a hatókörébe vont vízmolekulák száma) értéke csökken. Miután azonos ionméret esetén a vízdipólusok szerkezete miatt a kationok általában erősebben hidratáltak, mint az anionok, az anionok hidratációs száma általában kisebb, mint a kationoké.

Az elektrolit sajátságaira bizonyos mértékben ugyancsak jellemző hidratációs szám tehát maga is koncentrációfüggő. A különböző szerzők által különböző fizikai és kémiai sajátságok hőmérséklet- és koncentrációfüggése útján, ill. kémiai elméleti úton megállapított hidratációs számok eltérnek egymástól, még ha azonos koncentrációértékekhez tartoznak is. Ennek egyik oka, hogy a hidrátburok a különböző sajátságok (pl. elektromos vezetés, viszkozitás, moláris térfogat, relatív permittivitás, termodinamikai függvények) meghatározásában másként vesz részt, ill. nem azonos módon hat. Ezenkívül a hidratációs szám értékének megadásában, sőt ezen keresztül a teljes hidratáció határa koncentrációértékének determinálásában is döntő szerepe van annak, hogy mit tekintünk a hidrátburokban már valóban kötött víznek. Csak azt, ami közvetlenül mintegy geometriailag elhelyezhető módon radiálisan orientálva az ion közvetlen felületéhez kapcsolódik, tehát az *A* régiót, vagy esetleg az ezeknél sokkal kisebb mértékben kötött és orientált, így a *B* régióhoz tartozó vízmolekularétegben levő vízmolekulákat is.

Az ionok ion-oldószer kölcsönhatások révén végbemenő hidratációja tehát feltétlen tény, de a hidratáció mértékének egyértelmű megadása már problematikus, ezért sokszor csak a hidratáció által kiváltott primer hatásokkal – pl. a hidratációkor fellépő hőeffektussal, a fellépő moláris térfogatváltozással – jellemezhető.

A teljes hidratáció határának elérése után – akármelyik hidratációs modell is vesszük figyelembe – a további elektrolithozzáadás következtében a maximálisan kialakult méretű hidrátburok fokozatos leépülése megy végbe. Eközben az ionok

mindinkább közelebb kerülnek egymáshoz, növekednek az ion-ion kölcsönhatások, mindinkább túlsúlyra jut az új, már szinte csak az ionok közötti kölcsönhatások által, ill. az így létrehozott egyedek által determinált és az ion-oldószer kölcsönhatások által már legfeljebb csak modifikált szerkezet. A koncentráció további növelésével a telített oldattal egyensúlyban levő szilárd fázis szerkezete felé mutató szerkezeti előrendeződés [243] jön létre.

BERECZ vizsgálatai szerint [244] a vízhez – sőt, valamely vizes elektrolitoldathoz is – történő lineárisan növekvő mértékű elektrolithozzáadás az oldat primer vagy ezekből számított szekunder sajátságértékeit nem lineárisan változtatja meg. Az egyes – főként a számított szekunder – sajátságok koncentrációfüggésének görbéi az $m_{s0} = 0$ és $m_{s0} = m_{tel}$ koncentrációintervallumban két vagy több, gyakorlatilag lineárisan futó (vagy egyenessel plauzibilisen megközelíthető), eltérő iránytangensű szakaszra bonthatók. Ez azt mutatja, hogy a vizes elektrolitoldat szerkezetének megváltozása egyenletes mértékű sókoncentrációnövelés esetén sem egyenletesen változó mértékű. A görbéken észlelt lineáris szakaszok mindegyike egy-egy, az adott koncentrációintervallumban domináló oldatszerkezetre utal, ami azután bizonyos határkoncentrációknál egy másik domináló oldatszerkezetbe megy át.

Nagy $\frac{Z}{r^2}$ -értékű kationok – pl. a Li^+ , Mg^{2+} , – kloridjai esetén általában négy ilyen domináló szakasz lép fel [243], kisebb $\frac{Z}{r^2}$ -értékű kationok – pl. a K^+ , NH_4^+ , Cs^+ – kloridjai esetén ugyanakkor már csak két, maximum három ilyen domináló szerkezeti intervallum mutatható ki.

A gázhidrátok esetében mindez egyértelműen maga után vonja, hogy a gázhidrátképződés inhíbeálására a vízbe bejuttatott só egyenletes koncentrációnövelés esetén sem fejt ki azonos mértékben növekvő inhíbeációs hatást. Nyilvánvalóan más lesz a só hatása a teljes hidratáció határa alatt, amikor a víz szerkezeti hatása a domináló, mint az afeletti koncentrációnál, amikor már csak a hidrátburokban kötött víz van jelen.

A só hatása a nemelektrolit-oldatokra – tehát pl. a gáz vagy az alkoholok vizes oldatára is – olyan, hogy a kevésbé poláris anyag mintegy *kisózódik*, mennyisége csökken az oldatban. Ennek az az oka, hogy a só sokkal nagyobb mértékben lép hidratációs kölcsönhatásba a vízzel, mint az apoláris vagy kevésbé poláris oldott anyaggal. Így adott hőmérsékleten a telített oldat aktivitásának állandósága a kevésbé poláris anyag aktivitási koefficiensének növeléséhez, ill. koncentrációjának csökkenéséhez vezet. Ez a hatás is egyik tényezője a gázhidrátok elektrolittal történő inhíbeálása folyamatának. A végkonklúzió tehát az, hogy minél erősebben lép kölcsönhatásba az elektrolit az oldószerrel az oldott gázhidrátképzőhöz viszonyítva, annál nagyobb az inhíbeálás effektivitása adott sókoncentráció esetén.

Az elektrolitoldat valóságos szerkezete, az ott lehetséges egyedek minősége valójában még bonyolultabb, mint az eddigiekben vázoltak. A koncentráció függvényében ugyanis már nemcsak egyszerű ionos egyedek, hanem komplexebb, töltéssel rendelkező vagy töltés nélküli specicsenek is létrejönnek az oldatban.

Amint ugyanis pl. az ion-oldószer kölcsönhatás domináló szerepe gyengül, és az ion-ion kölcsönhatás elég erőssé válik, végbemehet az ionasszociáció, és ún.

ionpárok képződhetnek. Az ion-oldószer kölcsönhatás további csökkenésével az ionok kölcsönhatásba léphetnek az ionpárokkal is, így ún. hármas ionok jöhetnek létre. Ha az ion-oldószer kölcsönhatás pl. azért nagyon gyenge, mert az oldószer relatív permittivitása kicsi, az ionpárok is kölcsönhatásba léphetnek egymással, és kvadrupólus vagy még többszörösen töltött komplex vagy semleges poliionos speciestek jönnek létre.

Ha tehát tiszta szilárd elektrolithoz olyan oldószert adunk, amelynek nagy a dipólusmomentuma és nem túl nagy a részecske mérete, a nagy ion-oldószer kölcsönhatás miatt ionasszociáció általában nem megy végbe. Ha kis relatív permittivitású oldószert adunk hozzá, fellép az ionasszociáció, és ez csökkenő elektrolit-koncentrációval csak növekszik. Minél kisebb az oldószer relatív permittivitása, annál nagyobb az asszociáció adott elektrolithozáadás esetén.

Összefoglalva: az elektrolitoldatok sajátosságait főképpen az ion-ion és ion-oldószer kölcsönhatások determinálják. Ezek a kölcsönhatások az ion töltésétől, méretétől, szerkezetétől, polarizálhatóságától és az oldószer-molekulák méretétől, szerkezetétől, dipólusmomentumától, polarizálhatóságától függenek. Ez utóbbi fizikai tényezők azok — a gazdaságossági, korróziós és egyéb, a technológia számára érdekes kérdések mellett —, amelyek megszabják az gázhidrátképződés inhi-beáláshoz szükséges anyagok kiválasztását és optimális mennyiségének meghatározását.

2.4. A kristályos gázhidrátok szerkezete, összetétele és rendszerezése

A tetraéderes vízmolekulák kapcsolódásakor képződött üregek formájának és méretének vizsgálata szorosan összekapcsolódik a gázhidrátok szerkezetvizsgál-tával. CLAUSSEN kimutatta [78, 79], hogy ha a vízmolekulák úgy kapcsolódnak, hogy minden egyes molekula közelítőleg a négy szomszédos vízmolekulából képződött tetraéder középpontjában helyezkedik el, különböző méretű üregek képződhetnek, amelyek közül legegyszerűbb a szabályos pentagondodekaéder. Ennek 12 szabályos pentagonális lapja van ($F = \text{face}$), 20 csúcsa ($V = \text{vertex}$) és 30 éle ($E = \text{edge}$); EULER konvex poliéderekre vonatkozó elmélete szerint tehát:

$$12F + 20V = 30E + 2.$$

A víz szerkezetének ez egy $H_{40}O_{20}$ összetételű egységét foglalja magába, amelyben a csúcsokon oxigénatomok találhatóak, az éleken pedig egy $O-H \dots O$ hidrogén-kötés kapcsolat alakul ki. Így 40 protonból 30 lokalizálva van az éleken.


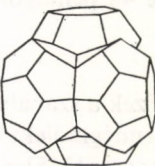


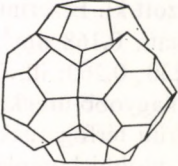

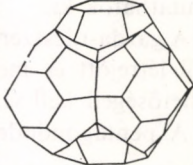
A szabályos pentagon-dodekaéderes üregek mellett kisebb torzulások hatására más üreges szerkezetek is kialakulhatnak. JEFFREY és munkatársai [106] a víz-szerkezetben előforduló üregtípusokat a következőképpen rendszerezték (2.5. ábra):

1. A szabályos pentagondodekaéder (D)

2. A tetraikaidekaéder (T)

14 lapú test, 2 hexagonális és 12 pentagonális lappal, 24 vízmolekulával:

$$14F + 24V = 36E + 2$$

| Szám | Jel | Név. | Alak | Szám | Jel | Név | Alak |
|------|-----|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------|----------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | D | Pentagondodekaéder $12F + 20V = 30E + 2$ |  | 5 | 4T | 4 Tetrakaidekaéder $44F + 70V = 112E + 2$ |  |
| 2 | T | Tetrakaidekaéder $14F + 24V = 36E + 2$ |  | | | | |
| 3 | P | Pentakaidekaéder $15F + 26V = 39E + 2$ |  | 6 | 3T 1P | 3 Tetrakaidekaéder + +1 Pentakaidekaéder $45F + 72V = 115E + 2$ |  |
| 4 | H | Hexakaidekaéder $16F + 28V = 42E + 2$ |  | | | | |
| | | | | 7 | 2T 2P | 2 Tetrakaidekaéder + +2 Pentakaidekaéder $46F + 74V = 118E + 2$ |  |
| | | | | | | | |

2.5. ábra. A vízszerkezetben előforduló üregtípusok [106]

3. A pentakaidekaéder (P) 3 hexagonális és 12 pentagonális lappal 26 vízmolekulát fog össze:

$$15F + 26V = 39E + 2.$$

4. A hexakaidekaéderben (H) 28 vízmolekula négy hexagonális és 12 pentagonális lappal kapcsolódik:

$$16F + 28V = 42E + 2.$$

A felsorolt poliéderek közös lapokkal négyféleképpen kombinálódhatnak:

5. Négy tetrakaidekaéder (4T) 40 pentagonális és 4 hexagonális lappal, 70 vízmolekula kapcsolatából:

$$44F + 70V = 112E + 2.$$

6. Három tetrakaidekaéder + egy pentakaidekaéder (3T.1P) 40 pentagonális és 5 hexagonális lappal, 72 vízmolekulával:

$$45F + 72V = 115E + 2.$$

7. Két tetrakaidekaéder + két pentakaidekaéder (2T.2P) 40 pentagonális és 6 hexagonális lappal, 74 vízmolekulával:

$$46F + 74V = 118E + 2.$$

8. Még szabálytalanabb az a poliéder, amely 96 vízmolekula kapcsolatából jön létre 48 pentagonális, 10 hexagonális és 2 rombos lappal:

$$60F + 96V = 154E + 2.$$

Ezek a szabályos vagy kevésbé szabályos üregek képesek befogadni klatrációnál a vendégmolekulákat.

ALLEN [245] a poliéderek szabályosságának megközelítésére számítási elvet dolgozott ki. Eszerint a legkisebb méretű üreg a szabályos pentagondodekaéder, térfogata $0,168 \text{ nm}^3$. A tetra-, penta-, ill. hexakaidekaéderek térfogata közelítőleg $0,230$; $0,260$; ill. $0,290 \text{ nm}^3$. A gázhidrátoknál ezek az üregek játszanak szerepet. A nagyobb üregkombinációk (4T, 3T.1P, 2T.2P) mint komplex poliéderek 1 nm^3 körüli térfogatúak; a legnagyobb irreguláris poliéder $1,600 \text{ nm}^3$ -nyi belső terű. Ez utóbbi komplex poliéderek csak a gázhidrátoktól eltérő klatrátrendszereknél mutathatók ki.

A gazda-rácsszerkezet kialakulásánál az egy-egy ilyen, adott számú vízmolekulából létrejött és meghatározott méretű üreget tartalmazó egységek kapcsolódási lehetőségeit kell vizsgálni.

A pentagondodekaéderek kapcsolódásának lehetőségei a következők:

1. Csúcsok kapcsolódása három dimenzióban.
2. Két dimenzióban közös lapok, a harmadikban csúcsok kapcsolódása.
3. Közös lapok három dimenzióban.
4. Közös lap- és csúcskapcsolatok.

A kapcsolási módok röntgenvizsgálatokkal kimutathatók az egykristály-diffrakciós spektrumok közvetlen észlelésével, mert mindegyik eloszlásnak karakterisztikus diffrakciós szimmetriája és periodicitása van.

Az első csoportba tartoznak az egységcellánként 46 vízmolekulából álló gazdaszerkezet kialakulásakor két pentagondodekaéder és 6 tetrakaidekaéder addicionálódásából létrejött $1,2 \text{ nm}$ -es rácsállandójú, köbös szerkezetek, amelyek igen jellemzőek az egyszerű gázhidrátokra.

Torzulásmentes pentagondodekaéderek nem képesek lap-lap kapcsolattal egyesülni, de ha a lapok közötti szögek torzulása eléri a 3° -ot, létrejön a második csoportba sorolható kapcsolódás útján egy hexagonális rendszer, mint pl. az $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NF} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ rendszer esetében.

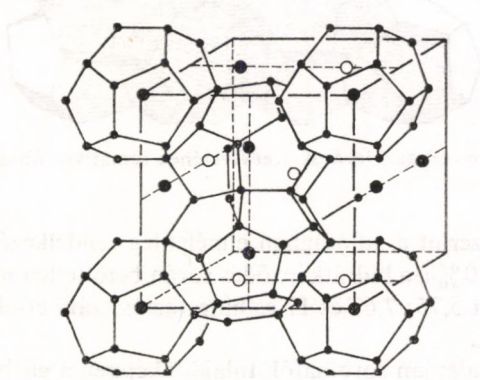
A három dimenzióban közös lapokból álló poliéder hexagonális síkjai között az addicionált vízmolekulák úgy helyezkednek el, hogy a síkok által bezárt poliéder főleg pentagondodekaédes és hexakaidekaédes. Így alakul ki az $1,7 \text{ nm}$ rácsállandójú, köbös kristályszerkezetű gázhidrátok nagy csoportja, ahol az egységcella 136 vízmolekulát tartalmaz, és 16 pentagondodekaédeerből és 8 hexakaidekaédeerből áll. E kapcsolódási csoportba a gázhidrátokon kívül más klatrátvegyületek nem tartoznak, ill. nem fordulnak elő, legfeljebb akkor, ha a szerkezet erősen torzult.

A köbös lap- és csúcskapcsolatok egyéb formája a gázhidrátokra nem jellemző gazdaszerkezet kialakításához vezet.

A háromdimenziós konvex poliéderek klatrát- és szemiklatrát-hidrát szerkezetének tanulmányozásáról KING [390] is beszámolt.

VON STACKELBERG és munkatársai [66–70] röntgenvizsgálatai alapján a gázhidrátoknak két alaptípusa ismert. Mindkettő köbös elemi rácsszerkezetet mutat.

Az első hidrát-kristályrács típus (H_I) az aránylag kis molekulájú gázok hidrátjaira jellemző. A 46 vízmolekula kapcsolatából létrejött egységcella rácsállandója kb. 1,2 nm. A két pentagon-dodekaédes üreg gömb alakú és az üregközepentől 0,42 nm távolságra levő 20 vízmolekula zárja körül (lásd 2.5 ábra 1.). Itt a vízmolekula méretét is figyelembe véve ($r = 0,13$ nm), mintegy 0,29 nm-nyi szabad üreg-rádiusz áll a vendégmolekula rendelkezésére. Ezekbe az üregekbe tehát csak olyan gázmolekulák épülhetnek be, amelyek molekulaátmérője $\leq 0,58$ nm. A hat tetra-kaidekaédes üreg (lásd 2.5. ábra 2.) koordinációs száma 24. Ezek szerkezete inkább ellipszoidnak tekinthető, mert nyolc vízmolekula középponttól való távolsága 0,37 nm, másik nyolc 0,48 nm, ismét másik nyolc 0,52 nm; a középpontból mért átlagos távolság tehát 0,46 nm. Ebből levonva a víz molekularádiusát, a szabad átlagos üregrádiusra 0,33 nm adódik. Ebbe az üregtípusba tehát $d \leq 0,66$ nm átmérőjű molekulák tudnak elrendeződni. A hidrát 8 ürege tehát geometriailag nem azonos értékű. A kétfajta üregek szerkezet kapcsolódását a 2.6. ábra mutatja be.



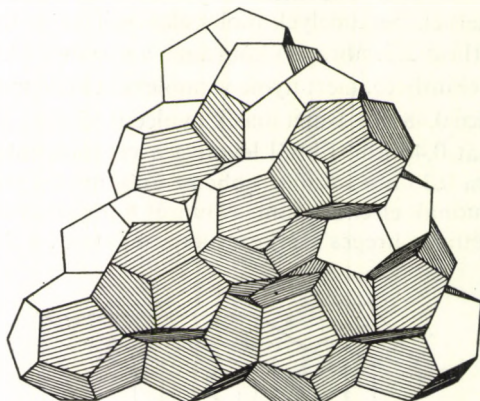
2.6. ábra. Az 1D és 2T típusú üregek szerkezet kapcsolódása H_I hidrát-kristályban [66–70]

Az üregek teljes betöltöttsége esetén a keletkező gázhidrát tapasztalati képlete: $8M \cdot 46 H_2O$, ill. $M \cdot 5,75 H_2O$ (ahol M a hidrátképző molekulát jelöli). Ez esetben két gázmolekula betölti a dodekaéderek kis üregét, hat pedig a nagyobb (T) üreget. Ha azonban a beépülő gázmolekulák átmérője nagyobb, mint a kis üregek befogadóképessége (0,58 nm), akkor csak a nagyobb üregek töltődnek be; ez esetben az összetétel $6M \cdot 46 H_2O$, vagyis $M \cdot 7,67 H_2O$ lesz. Olyan gázelegyeknél, ahol a kritikus molekulaátmérőnél kisebb és nagyobb átmérőjű molekulák is vannak a rendszerben, kettős vagy keverékhidrátok képződhetnek $6M \cdot 2Y \cdot 46 H_2O$ összetétellel.

A második hidrát-kristályrács típusban (H_{II}) az egységcella 136 vízmolekulából áll, amelyek 16 pentagondodekaédes és 8 hexakaidekaédes üreget zárnak körül. Az egyes üregek koordinációs száma 20, ill. 28. A rácsállandó kb. 1,73 nm; a szabad üregrádiusok 0,48, ill. 0,69 nm.

Ennél az előbbinél bonyolultabb szerkezetű hidrát típusnál a keletkező hidrát összetétele kis méretű vendégmolekulák esetén: $24M \cdot 13 H_2O$, azaz $M \cdot 5,66 H_2O$ lehet, ha minden üreg betöltött. Ha a reakcióba lépő molekulák csak a nagyobb üregekbe férnek be, úgy $8M \cdot 136 H_2O$, ill. $M \cdot 17 H_2O$ összetétel alakul ki. Gáz-elegekből $8M \cdot 16Y \cdot 136 H_2O$, azaz $M \cdot 2Y \cdot 17 H_2O$ összetétel is létrejöhet.

A gázhidrátok H_{II} típusának sematikus szerkezetét és egységcelláját szemlélteti az 2.7. ábra.



2.7. ábra. A H_{II} típusú gázhidrátok szerkezetének sematikus ábrázolása [66–70]

A tapasztalatok szerint a valóságban elméletileg rendelkezésre álló üregek egy része, mintegy 10–20%-a a hidrátképződés során betöltetlen marad, így az előzőekben meghatározott 5,75; 7,67 és 17-es hidratációs szám értékek csak *alsó határértéknek* tekinthetők.

E megállapítások alapján sorolhatók tulajdonképpen a gázhidrátok a *nem sztöchiometrikus klatrátvegyületek* csoportjába is, hiszen a stabilis kristályos vegyület képződéséhez nem feltétlenül szükséges, hogy valamennyi üreg be legyen töltve. BARRER és RUZICKA [100] vizsgálatai alapján azonban megfontolandó az a feltételezés, miszerint a kohéziós erők kialakulása szempontjából a stabilis klatrát létrejöttéhez az szükséges, hogy minimálisan a nagyobb üregek többsége betöltött legyen.

GLEW [246] megállapításai szerint a gázhidrátok nem sztöchiometrikus sajátosságának részben az lehet az oka, hogy vagy a nagyobb vendég-species mérete miatt elzárja a kisebb üregeket a betöltődés elől, vagy a kristályszerkezet gyorsabban kiépül, még mielőtt a gázatom vagy a molekula a bezáródáshoz alkalmas helyzetét el tudná foglalni.

Az ideális sztöchiometriájú vegyületek közül a $6M \cdot 2Y \cdot 46 H_2O$ összetételű 1,2 nm-es köbös szerkezetű kettős hidrátot eddig még nem sikerült kimutatni.

A $24M \cdot 136 H_2O$ összetételű 1,7 nm-es köbös rácsában igen különleges a szerkezet, hiszen itt olyan vendégmolekulák szükségesek a feltöltődéshez, amelyek elég kicsik ahhoz, hogy elhelyezkedjenek a dodekaéderek között is, de az ilyen típusú molekulák inkább 1,2 nm rácsállandójú köbös szerkezetet képeznek.

Az $M \cdot 5,75 \text{ H}_2\text{O}$ összetételű egyensúlyi körülmények között az Ar, Kr, Xe, CH_4 , H_2S , H_2Se , PH_3 és AsH_3 hidrátjai közelítik meg leginkább, amikor az 1,2 nm-es köbös szerkezetben valamennyi üreg betöltődik. A Cl_2 , C_2H_6 és az etilén-oxid esetében többnyire csak a H_1 hidrát típus nagyobb üregei töltődnek fel, így a gázhidrát víztartalma 5,75–7,67 H_2O érték között lesz.

A nagyobb gázmolekulákkal – pl. CO_2 , COS – képződő 1,2 nm-es köbös szerkezeteknél csak a nagy üregek töltődhetnek fel, ill. az olyan molekuláknál, amelyek molekulamérete megközelíti a hexakaidekaéder üregméretét – mint pl. a CH_3Br , CH_3CHF_2 , Br_2 esetében –, a hidratációs szám értéke változó lehet az üregek felöltöttségétől függően, de mindig nagyobb, mint 7,67.

Az 1,7 nm-es köbös szerkezetet képező vegyületek molekulamérete túl nagy ahhoz, hogy a pentagon-dodekaédereket is betöltse, ezért leginkább itt találtak változó hidratációs számokat, így erre a gázhidrát-típusra illik legjobban a nem sztöchiometrikus vegyület elnevezés.

A poliéderezes klatrát hidrátok szerkezeti felépítését és összetételét vizsgálva KLOTZ [391] három fő csoportba rendezte ezeket az anyagokat: $M_2M_6 \cdot 46 \text{ H}_2\text{O}$; $M_8M_{16} \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$ és $M \cdot (5-40)\text{H}_2\text{O}$ általános képlettel. Ez a rendszerezés csak formailag tér el a korábbiakban leírtaktól.

A gázhidrátokra vonatkozó vizsgálatoknak igen fontos feladata a különböző méretű és geometriai formájú vendégmolekulák esetében a stabilis szerkezet létrejötte sztöchiometriai határainak megállapítása. Igen sok erre vonatkozó kísérleti adat azonban ma még ellentmondásos. Ennek egyik bizonyítéka pl., hogy az etilén-oxid-hidrát egykristály esetén a vendégmolekula elektronsűrűség-vizsgálatánál a tetraikaidekaéder térkitöltési faktorát (occupancy factor) 1,0-nek, a dodekaéderekét 0,2 értékűnek találták, ami 7,2 H_2O koordinációs számnak felel meg. Pontos sűrűségmérés alapján ugyanakkor GLEW és RATH [247] számításai szerint az etilén-oxid-víz hidrátrendszer összetétele atmoszferikus nyomásnak megfelelő körülményeknél $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \cdot 6,75 \text{ H}_2\text{O}$, ill. az eutektikus összetételnél $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \cdot 7,21 \pm 0,07 \text{ H}_2\text{O}$. Ez utóbbi összetétel az alsó betöltöttségi határnak felel meg.

A vízben oldható gázok, ill. folyadékok esetében bizonyos anomáliák lépnek fel amiatt, hogy a gazdarács kialakulását az oldott anyaggal való kölcsönhatás is befolyásolja. GLEW [245] az etilén-oxid esetében azt is feltételezte, hogy hidrátja 1,2 nm-es köbös szerkezetet képezhet $6M \cdot 40 \text{ H}_2\text{O}$ ($M \cdot 6,6 \text{ H}_2\text{O}$) ideális összetétellel. Az etilén-oxid-hidrátnek McMULLAN és JEFFREY [105] által vizsgált kristályszerkezet-analízise azonban azt mutatta, hogy a vegyület guest-host kapcsolatában hidrogénkötés nem mutatható ki, ill. a hidrát klatrát-sajátságai a ciklopropán-szénhidrogének hidrátjainak sajátágaival megegyezők.

A gázhidrátok pontos összetételének meghatározása egyébként igen nehéz feladat, mivel a közvetlen analízis bizonytalan eredményekhez vezethet részben a mintavétel körülményei között történő hidrátbomlás miatt, részben pedig azért, mert anyalúgzárványok épülhetnek be a szerkezetbe. Így a legkisebb pontatlanság a vegyület nem sztöchiometrikus jellegét mutathatja. Ezt ugyanakkor még az előállítás, a mintavétel, ill. az elemzés körülményei is okozhatják. Feltehetően ez az oka annak, hogy különböző szerzők eredményei eltérőek az egyes gázhidrátok konkrét összetételét illetően.

2.3. táblázat

A hidrátok rendszerezésének alapparaméterei [66–75]

| Hidrát típus | Típusjel | Rácsállandó (nm) | Kis üregek | | Nagy üregek | | Ideális összetétel |
|-----------------------------------|-----------------|------------------|------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | száma | átmérő (nm) | száma | átmérő (nm) | |
| Gázhidrát | H _I | | 2 | 0,58 | 6 | 0,66 | 8 M . 46 H ₂ O, ill. M . 5,75 H ₂ O |
| Folyadékhidrát | H _I | 1,19– –1,23 | 2 | 0,58 | 6 | 0,66 | 6 M . 46 H ₂ O, ill. M . 7,67 H ₂ O |
| Elegy- vagy kettős hidrát | H _I | | 2 | 0,58 | 6 | 0,66 | 6M . 2Y . 46 H ₂ O |
| Folyadékhidrát | H _{II} | 1,73– –1,75 | 16 | 0,48 | 8 | 0,69 | 24 M . 136 H ₂ O, ill. M . 5,66 H ₂ O vagy 8 M . 6Y . 136 H ₂ O, ill. M . 17 H ₂ O |
| Elegy-, kettős vagy keverékhidrát | H _{II} | | 16 | 0,48 | 8 | 0,69 | 8 M . 6Y . 136 H ₂ O ill. M . 2Y . 17 H ₂ O |

VON STACKELBERG és munkatársainak [66–75] a gázhidrátok röntgendiffrakciós vizsgálatai alapján elvégzett rendszerezésének alapparamétereit a 2.3. táblázatban foglaljuk össze.

VON STACKELBERG és munkatársai szerint tehát a gázhidrátok öt alapsoportba oszthatók: Ezek

1. *Az egyszerű gázhidrátok és ezek elegykristályai.* Ebbe a csoportba a 0,58 nm átmérőnél kisebb atom-, vagy molekulaméretű gázok hidrátjai tartoznak, M . 5,75 H₂O ideális összetétellel.

2. *A folyadékhidrátok.* Ide tartoznak a 0,58–0,69 nm molekulaátmérőjű, könnyen cseppfolyósodó gázok hidrátjai, amelyek a kialakuló hidrát szerkezettől és a betöltődő üregtípustól függően 7,67, ill. 5,66 vagy 17,0 víz molekulát tartalmaznak.

3. *A kettős hidrátok.* Ezeknél H_{II} szerkezetű kialakulása esetén a nagyobb üregeket nagyobb molekulák töltik ki, a kisebbeket H₂S- vagy H₂Se-molekulák. A kialakuló vegyület összetétele M . 2 H₂S . 17 H₂O, ill. M . 2 H₂Se . 17 H₂O képlettel definiálható, és egyedi fázist képez.

4. *Az elegy- vagy keverékhidrátok.* Ezeknél a H_{II} szerkezetű gázhidrátoknál a kis üregek más gázmolekulákkal (pl. H₂, N₂, O₂, CO₂) is feltölthetnek, de a hidrát összetételét itt a gáz nyomása határozza meg, és a kettős hidrátokra felírható sztöchiometrikus formula nem feltétlenül érvényes.

5. *Keverékhidrátok elegyei.* Ezeknél a H_I és H_{II} szerkezetű hidrátok egymás közötti elegyedésével létrejövő szilárd oldatok képződnek.

VON STACKELBERG és munkatársainak pordiffrakciós, ill. röntgenografikus egykristályvizsgálat-eredményei alapján elvégzett fenti rendszerezése olyan alapvető-

nek és időtállóan bizonyult, hogy napjainkig is szinte valamennyi, e témával kapcsolatos publikáció irodalmi hivatkozásában megtalálhatók. A későbbi hidrát szerkezeti kutatások is alátámasztják ezeket az eredményeket, és valójában csak ezen alaprendszerek kisebb korrekciója, bővítése történt meg, ill. esetlegesen várható az újabb gázhidrát-vizsgálatok során.

2.4.1. Egyszerű gázhidrátok (H_1)

Egyszerű gázhidrátok leghatározottabban a 0,50 nm-nél kisebb vendégmolekulaméretnél alakulhatnak ki. Kevésbé szabályos változatuk a maximálisan 0,58 nm molekulaméretnél is előfordul. A valóságban ennél nagyobb méretű gázmolekulák ebbe a hidrát szerkezetbe nem tudnak beépülni. Ennek feltehetően az az oka, hogy a nagyobb üregeket kialakító tetrakaidekaéderek felépülése során a kisebb üregek is bizonyos mértékig torzulnak, ezért a szabad üregátmérőjük 0,52–0,58 nm közötti érték lehet, s így már a 0,50 nm-nél nagyobb gázrészecskék sem mindig férnek be a kis üregekbe.

Az üregméretek és üregszámok figyelembevételével ennél a hidrátrendszerrel — teljes üregbetöltöttség esetén — a $8M \cdot 46 H_2O$ összetételnek megfelelően, az egy hidrátképzőre jutó ideális összetétel: $M \cdot 5,75 H_2O$.

Ez az összetétel megközelíti ugyan VILLARD [252] korábbi, kísérleti úton nyert adatait, de nem éri el az általa felismert átlagos 6 H_2O vízmennyiséget. Az eltérés azonban megérthető, ha feltételezzük, hogy a kísérletek során nem biztos, hogy végbemegy valamennyi üreg egyidejű, teljes betöltődése, ezáltal tehát az egy hidrátképzőre relatíve több vízmolekula esik.

SCHEFFER [248], FORCRAND [35] és BRAUN [249] vizsgálatai szerint az igen kis méretű kripton (0,39 nm) és a kén-hidrogén (0,41 nm) mindig hatnál kevesebb vízmolekulával képez hidrátot.

A nagyobb méretű klór (0,517 nm) és a kén-dioxid (0,50 nm) hidrátjainak vizsgálata még a kutatások kezdeti időszakában megindult. FARADAY [250] 1823-ban 27,7% klórtartalmú, $Cl_2 \cdot 10 H_2O$ összetételű hidrátot állított elő, DE MAUMENÉ [10] nagy klórfeleslegben 4, majd később 6,67 mól H_2O -tartalmú klór-hidrátot nyert. FORCRAND [251] 1902-ben már termokémiai megfontolások alapján bizonyította, hogy a klór-hidrát víztartalma 6,91–7,12 mólnyi lehet. Ezek az adatok vezették el VILLARDOT [252] ahhoz a felismeréshez, hogy a gázhidrátoknak egy nagy családja azonos felépítésű, és az $M \cdot 6 H_2O$ általános képlettel jellemezhető. Ő ebbe a családba sorolta a kén-dioxidot is, annak ellenére, hogy DE LA RIVE [6], PIERRE [7], DÖPPING [253], SCHÖNFELD [8], ROOZEBOOM [254], GEUTHER [255] és FORCRAND [251] 1829 és 1902 között nyert eredményei $SO_2 \cdot 7-10 H_2O$ összetételt állapítottak meg.

TAMMANN és KRIEGE [40] vizsgálatait is megerősítve már nyilvánvaló, hogy e két hidrátra a Villard-formula nagy pontossággal érvényes, és az egy hidrátképzőre jutó 6 vízmolekula az üregek 96%-os betöltöttségének felel meg.

Több kutató foglalkozott a 0,568 nm hosszúságú bróm-hidrát összetételének a meghatározásával. LÖWIG [256], ALEXEJEFF [5], majd ROOZEBOOM [27] korai $Br_2 \cdot 10 H_2O$ hidrátösszetétele — feltehetően a kísérleti technikai lehetőségek fejlődése következtében — GIRAUD [257] szerint 8,0, MULDER [258] vizsgálatai alapján

8,4, később ZERNIKE [259] szerint 7,0 H₂O-tartalomra módosult. Ebből az összetételből arra lehet következtetni, hogy itt csak a hat nagyobb üreg van betöltve, a két kisebb üresen marad, betöltetlen. ALLEN és JEFFREY [260] bróm-hidrát egykristályokra vonatkozó röntgenfelvételei szerint a rácsszerkezet Br₂ · 8,47 ± 0,05 H₂O összetételnél telítődik, s ez az érték sűrűségméréssel is igazolható. Hasonló jelenség tapasztalható a CH₃Br (0,533 nm) esetében is, amint azt VAN DER WAALS és PLATTEEUW [261] is bizonyítják. Bizonyos sajátságok figyelembevételével ezek az anyagok már a folyadék-hidrátokhoz is sorolhatók, elsősorban a kritikus molekulaméretük és a stabilitásuk alapján, rácsszerkezetük szerint azonban még a H_I-hidráttípusba tartoznak.

2.4.2. Folyadék-hidrátok (H_{II})

Ebbe a 17 vízmolekulával kristályosodó szerkezetípusba a nagyobb hidrátképző molekulák, mint pl. a C₃H₈, az i-C₄H₁₀, a CH₃Cl és más, főleg illékonyabb folyadékok hidrátjai tartoznak, ha a hidrátképzők csak a nagy üregeket töltik be. Ennek a hidráttípusnak részletes vizsgálata főleg TAMMANN és KRIEGE [40], GIRAUD [257] és HARRIS [262] nevéhez fűződik, de a szerkezetfelderítésben különösen CLAUSSEN [79] eredményei kiemelkedőek.

VON STACKELBERG és JAHNS [70] röntgenografikus vizsgálatai azt bizonyítják, hogy a folyadék-hidrátoknál a rácsképző víz moláris térfogatának csökkenése következik be, annak ellenére, hogy a 0,17 nm-es rácsállandójú H_{II} rendszerben az üregméret nagyobb, mint a H_I rendszerben; itt ugyanis a H₂O – H₂O kötéstávolságok 0,283 nm-ről 0,275 nm-re csökkennek. Ez a kisebb üregek méretcsökkenését is eredményezi, és egyúttal a nagy üregekben egy kontrakciós feszültség jön létre.

2.4.3. Kettős hidrátok

A hidrát alapszerkezetek felsorolásánál eddig ismertetett hidrátok között különös sajátságokat mutat az ún. *kettős hidrátok* csoportja. Itt a víz vázszerkezete főleg a folyadék-hidrátokénak megfelelő H_{II}-típusú (bár ritkábban H_I hidráttípus is előfordulhat). Ha a nagy üregek nagyobb méretű gázmolekulákkal töltődnek fel, a kis üregekben pedig H₂S- vagy H₂Se-molekulák helyezkednek el, a kialakuló összetétel M · 2 H₂S · 17 H₂O vagy M · 2 H₂Se · 17 H₂O-nak felel meg, és ez a sztöchiometriai arány mindig kimutatható. Ha H₂S vagy H₂Se helyett más, a kis üregekben is elférő molekula (CO₂, N₂, O₂) van jelen, ez a konstans összetétel már nem bizonyítható, hanem a körülményektől függően változó összetételű, szilárd oldat létrejötté tapasztalható. Ez utóbbi hidrátok már keverék- vagy elegyhidrátként ismertek.

A kettős hidrátok kialakulásánál feltételezhető, hogy a H₂S-, ill. H₂Se-molekulák nagyobb energiával kötődnek a vízmolekularácsok üregeiben, mint más hidrátképző molekulák.

A kettős hidrátok létezését már 1852-ben LOIR [26] feltételezte, majd DE FORCRAND [191] 1883-ban már mintegy 30 kettős hidrátot állított elő kén-hidrogénnel, főleg alkil-halogenid hidrátképzők jelenlétében. Az ő adatait foglaljuk össze a 2.4. táblázatban, kiegészítve MÜLLER [263] rácsállandó-aadataival.

2.4. táblázat

Néhány kettős hidrát főbb adatai [66, 191, 263]

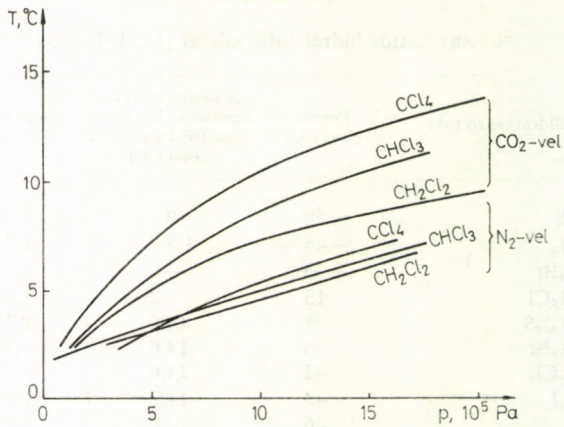
| Hidrátképző (M) | Forráspont (°C) | A kettős hidrát bomlási hőmérséklete 10 ⁶ Pa nyomásnál (°C) | Rácsállandó (nm) |
|---------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------------------------|------------------|
| COS | -50 | 0 | 1,730 |
| C ₃ H ₈ | -45 | +8 | 1,740 |
| CH ₃ Br | +5 | — | 1,731 |
| C ₂ H ₅ Cl | 13 | 7,2 | 1,726 |
| (CH ₃) ₂ S | 38 | 14,0 | 1,739 |
| C ₂ H ₅ Br | 38 | 13,0 | 1,726 |
| CH ₂ Cl ₂ | 42 | 14,0 | 1,728 |
| CH ₃ I | 43 | 14,2 | 1,737 |
| CS ₂ | 46 | 8,0 | 1,730 |
| CHCl ₃ | 61 | 16,3 | 1,729 |
| n-C ₃ H ₇ Br | 71 | — | 1,742 |
| CCl ₄ | 77 | 17,3 | 1,746 |
| C ₆ H ₆ | 80 | 3,5 | 1,748 |
| CH ₂ Cl—CH ₃ Cl | 82 | — | 1,751 |
| CCl ₃ Br | 104 | 11,3 | 1,757 |
| CCl ₃ · NO ₂ | 112 | 13,0 | 1,760 |

2.4.4. Keverék- vagy elegyhidrátok

Amennyiben a folyadékhidrátok kis üregei kis méretű gázmolekulákkal (kivéve a H₂S-t, ill. a H₂Se-t) töltődnek fel, keverék- vagy elegyhidrátok képződnek. Adott körülmények között kialakulhatnak a keverékhydrátok elegyei is, amikor már az azonos vagy a különböző — H_I és H_{II} — hidrátszerkezetek egymás közti elegyedéséről van szó. Ezek a rendszerek nem sztöchiometrikus összetételűek. A beépülő kis gázmolekulák mennyisége erősen nyomásfüggő.

Érdekes jelenség, hogy az ilyen típusú gázbeépülés általában növeli a hidrátok stabilitását, vagyis hatásukra izobár körülmények között magasabb hőmérsékletértékeknél is létezhetnek ezek az összetett hidrátrendszerek, sőt előfordulhat az is, hogy eredetileg hidrátképzésre alkalmatlan speciesek ilyen kis molekulájú gázok jelenlétében stabilis hidrátot képeznek. Pl. a jód hidrátja oxigén jelenlétében 3,34 · 10⁷ Pa nyomásnál 8 °C hőmérsékletig stabilis. Ezt a jelenséget VILLARD [37] nyomán a *segédgázok stabilizáló hatásaként* ismerjük. (VILLARD ugyan még azt állította, hogy a segédgázok közvetlenül nem vesznek részt a hidrátképzésben.) A stabilizáló hatás mértéke a segédgáz minőségétől és nyomásától függ. A nitrogén, ill. a szén-dioxid stabilizáló hatását ugyancsak VILLARD [192] mérései alapján a 2.8. ábra szemlélteti.

A keverék- vagy elegyhidrátok létrejöttét okozhatja a levegő jelenléte is, amikor a nitrogén, ill. az oxigén épül be a kis üregekbe. Minden bizonnyal ide kell azonban besorolni a különböző összetételű természetes gázelőfordulások hidrátjait, elsősorban a földgáz-hidrátokat, amelyeknek az alkotói H_I és H_{II} rendszerű hidrátokat is



2.8. ábra. A N₂ és CO₂ segédgáz stabilizáló hatása [192, 37]

képeznek, és a nagyobb méretű gázalkotók mellett jelentős mennyiségben van jelen a kis méretű metán.

Az üreges szerkezetű, inkluziós klatrátvegyületekről terjedelmes összefoglaló jelent meg a két SOLACOLU [404] tollából 1973-ban.

3. A GÁZHIDRÁTOK STABILITÁSI VISZONYAI

3.1. A gázhidrátok képződési és bomlási feltételei

A gázhidrátok képződésének, ill. létezési területének, jellemzőinek meghatározásával foglalkozó kutatók egybehangzó megállapítása és következtetése alapján a hidrátképződés kezdeti feltételeit a gáz minősége, a víz állapota, valamint a nyomás és hőmérséklet értékpárok határozzák meg. A képződési körülményeket p - t diagramon szemléltethető heterogén fázisdiagramok segítségével adják meg. ROOZEBOONNAK [264] a klór-hidrátra vonatkozó első ilyen következtetéseit, ill. módszerét számos kutató más anyagrendszerekre is alkalmazta. MAKOGONNAK és munkatársainak [158] a metán-hidrátképződésre vonatkozó kutatási eredményeit pl. a 3.1. ábra szemlélteti.

Az ábrán az $OFGH$ görbe a tiszta víz kristályosodásának nyomásfüggését, az AC görbe pedig a tiszta hidrátképző tenziógörbét, azaz gőznyomásának hőmérsékletfüggését írja le. A hidrátképződés hőmérsékletének nyomásfüggését leíró görbének több jellemző szakasza van, amelyek lefutását a komponensek termodinamikai sajátosságai és fázisállapota határozza meg. Az AB görbeszakasz a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál alacsonyabb hőmérsékleten, a gázállapotú metánból és jégből létrejövő hidrát képződési feltételeit írja le. Erre a görbeszakaszra a $dt/dp > 0$ egyenlőtlenség érvényes, tehát a hőmérséklet növekedése esetén a külső nyomást, vagyis a hidrátképző nyomását növelni kell ahhoz, hogy hidrát képződhessen. A BC görbeszakasz a folyékony vízből a gázállapotú hidrátképző jelenlétében bekövetkező hidrátképződést írja le. A görbe dőlésszöge itt is a $dt/dp > 0$ egyenlőtlenség szükségességét bizonyítja. A C pontban a hidrát tenziója egyenlővé válik a hidrátképző tenziójával. Ezt meghaladó hőmérsékleten a hidrátképző is folyékony halmazállapotúvá válik, ezért a Cd görbe hajlásszögét elsősorban a hidrátképződés során bekövetkező moláris térfogatváltozás határozza meg, amelyet termodinamikailag a

$$\frac{dt}{dp} = T \frac{\Delta V_m}{\Delta H_{m,\text{képz.}}} \quad (3.1)$$

egyenlettel írhatunk le, ahol $\Delta H_{m,\text{képz.}}$ a gázhidrátképződési hőjét jelenti az adott hőmérsékleten és

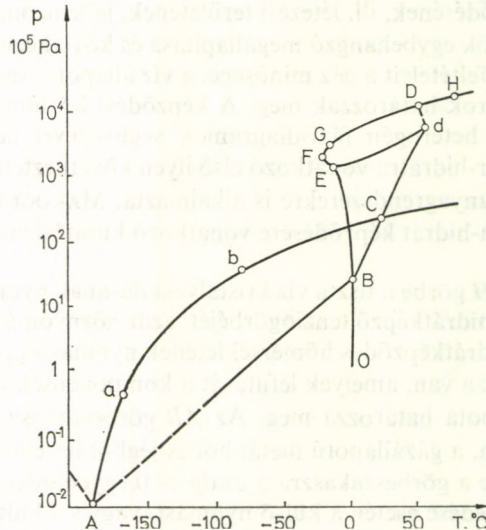
$$\Delta V_m = V_m - V_{mH}. \quad (3.2)$$

A moláris térfogat változása tehát a hidrátképző egyensúlyi p - t értékekhez tartozó V_m moláris térfogatának és a hidrátállapothoz tartozó V_{mH} moláris térfogatának a különbsége.

A (3.1) egyenletből következik, hogy minden olyan esetben, amikor a $\Delta V_m > 0$, a Cd görbeszakasz jobbra dől, $\Delta V_m < 0$ esetében pedig balra. Mindazon gázoknál, ahol a kritikus hőmérséklet magasabb, mint a hidrátképződés hőmérséklete, a gáz-

hidrát összetételének és az adott $p-t$ értékpárokhoz tartozó sűrűségének ismeretében meghatározható a hidrátállapothoz tartozó moláris térfogat, s így a ΔV értéke is.

MAKOGON és munkatársai [158] kísérleteik során úgy találták, hogy a Cd görbe nem túl nagy nyomásértékeknél CO_2 , C_2H_6 , H_2S esetén a CH_4 -hez hasonlóan jobbra, a C_3H_8 - és $CHCl_3$ -gázoknál pedig balra tartó. Ezt az állításukat a moláris térfogatváltozás számítása alapján is megerősítették.



3.1. ábra. A CH_4 -hidrát képződési egyensúlyi diagramja [158]

A 3.1. ábrán az Ed görbeszakasz azokat a $p-t$ feltételeket határozza meg, amely-nél a $dt/dp = 0$; tehát a hidrát képződésénél, a d pontnak megfelelő nyomásnál a gáz moláris térfogata szabad és hidrátállapotban megegyező.

Ha $p < p_d$ akkor $dt/dp > 0$, ill. ha $p > p_d$ akkor $dt/dp < 0$, így a d pont hőmérséklete kritikus az adott összetételű hidrátra. A különböző gázok d pontjához tartozó nyomás igen változó, $10^5 - 10^7$ Pa nagyságrendű lehet. A nyomásnak a d pont feletti értékre való növelésekor már minden gáztípusnál csökken a hidrátképződés hőmérséklete.

A különböző gáz-víz rendszerek heterogén állapotdiagramjain több *négyfázisú egyensúlynak* megfelelő ún. *négyespont* található. Azoknál a gázoknál, ahol a hidrátképződés hőmérséklete alacsonyabb a kritikus hőmérsékletnél, mint pl. a metán, etán, propán, kén-hidrogén, szén-dioxid esetén négy ilyen pont létezhet: A , B , C és D .

Az A pont helyzetét a hidrátképző és a gázhidrátképződés egyensúlyi gőznyomás-görbéinek $0^\circ C$ alatti hőmérsékleten található metszéspontja határozza meg. Ebben a pontban egyensúlyban van egymással a szilárd vagy kondenzált gáz – gáz – gázhidrát és a jég. Ennek a pontnak a különböző gázokra vonatkozó konkrét értékét a hidrátképződés egyensúlyi nyomásának, ill. a hidrátképző gőznyomásának

hőmérsékletfüggését $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatti hőmérsékletekre leíró összefüggések ismeretében lehet meghatározni. A kísérleti meghatározás igen nehézkes, sőt a meghatározás pontosságát a számításoknál felhasznált egyenletek pontossága is determinálja.

A második négyespont a B pont, amely a hidrátképződés ABC egyensúlyi görbéjének és a víz OF görbéjének metszéspontja. Ebben a pontban gáz, hidrát, jég és víz van egyensúlyban. Ennek a pontnak a helyzete a különböző gázrendszereknél már könnyebben meghatározható kísérletileg is, de számítása sem jelent gondot, ha ismertek a hidrátképződés nyomásfüggését és a víz fagyáshőmérséklete nyomásfüggését leíró egyenletek.

A harmadik négyespontot, a C pontot a hidrátképző és a hidrát tenziógörbéinek $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ feletti hőmérséklethez tartozó metszéspontja adja. Ebben a pontban gáz, kondenzált gáz, gázhidrát és víz van egyidejűleg egyensúlyban. A C pont hőmérséklete tehát azt a nyomást határozza meg, amely felett a hidrát nem gáz alakú, hanem folyékony hidrátképző jelenlétében alakul ki. Ebben a pontban a hidrát tenzióját leíró görbe menetében akkor következik be éles törés, ha a korábban elmondottak értelmében a $dt/dp < 0$ egyenlőtlenség áll fenn (mint pl. a bután és a kloroform esetében).

A negyedik négyespont a D pont, amely a hidrátképződés Cd egyensúlyi görbéjének és a víz nagynyomású GH fagyáspontgörbéjének metszéspontjában található. Ebben a pontban jég, víz, kondenzált gáz és hidrát van egyensúlyban.

Annak ellenére, hogy a különböző szerzők ezeket a négyespontokat következetesen *kritikus pontnak* nevezik, tulajdonképpen *csak a D pont a valódi kritikus pont*, mert csak az ehhez tartozó nyomásnál nagyobb nyomáson nem következhet be semmilyen hőmérsékleten hidrátképződés.

A diagram egyes görbeszakaszai mentén 3–3 fázis van egyensúlyban.

A gáz–víz rendszerek teljes heterogén fázisdiagramjainak ilyen megszerkesztésénél a szerzők általában figyelmen kívül hagyják, hogy a gázok vízbeni oldódása következtében bizonyos mértékben megváltozik a víz fagyáspontja.

Ugyancsak kevés olyan közlemény jelent meg, amely az igen kis hőmérsékleten vagy az igen nagy nyomásértékeknél bekövetkező hidrátszerkezeti változásokat értékelné. Elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt leginkább a $0\text{–}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérséklet-intervallumban bekövetkező hidrátképződési folyamatok keltették fel a kutatók és a szakemberek érdeklődését, ezért a szakirodalomban is ez a legismertebb terület.

A hidrátképződés körülményeivel kapcsolatos heterogén fázisegyensúlyi viszonyok sematikus ábrázolása a metán-hidrát $p\text{–}t$ diagramjához hasonlóan a 3.2. ábrán látható.

Az állapotdiagramon az egyes görbeszakaszok jelentése a következő:

I. a vízzel telített hidrátképző gőznyomásának hőmérsékletfüggése;

II. a hidrát tenziógörbéje $t > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál;

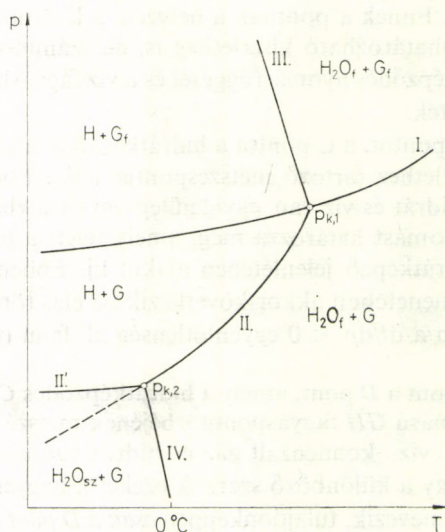
II'. a hidrát tenziógörbéje $t < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál;

III. a hidrát olvadási görbéje;

IV. a víz fagyáspontcsökkenése a hidrátképző hatására.

Az ábrából nyilvánvaló, hogy gázhidrát csakis a p_k -val jelzett — helytelenül kritikus pontként elfogadott — pontokban találkozó II', II és III görbektől *balra* eső

területekhez tartozó $p-t$ értékpároknál létezik. A $p_{k,1}$ -jelű – a gázhidrátokkal kapcsolatban gyakrabban értelmezett – felső négyespont a hidrátképző anyagi minőségétől függően ott alakul ki, ahol a hidrát és a hidrátképző tenziója egyenlővé válik. Ha a rendszer nyomása alacsonyabb a $p_{k,1}$ ponthoz tartozó nyomásnál, hő-



3.2. ábra. A hidrátképződéssel kapcsolatos heterogén fázisegyensúlyi viszonyok sematikus ábrázolása

mérsékletemelés hatására a kialakult hidrátok már a $p_{k,1}$ -hez tartozó hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleten – a II görbe átlépésénél – vízre és hidrátképző gázra bomlanak.

Aszerint, hogy a $p_{k,1}$ -hez tartozó nyomás nagyobb vagy kisebb az atmoszferikus nyomásnál, szerkezetileg is elkülöníthetők az ún. folyadékhidrátok a gázhidrátoktól. Elvi különbség e két hidráttípus között nincsen, bár a folyadékhidrátok a hidrátképző molekuláinak mérete és geometriai formája miatt a H_{II} -hidráttípusnál gyakoribbak.

Ha a hidrátképződés során a vázszerkezet üregei nem töltődnek be teljes egészében, akkor a hidrát stabilitása csökken, a $p_{k,1}$ pont helyzete az alacsonyabb $p-t$ értékpár felé tolódik el.

A hidrátok olvadásgörbéjének (III. görbe) dőlésszögét elsősorban az anyagi minőségétől függő moláris térfogatviszonyok határozzák meg a $dt/dp \geq 0$ egyenlőség alapján, de jelentős befolyást gyakorol a kialakuló szerkezet típus is. Ha ugyanis egy hidrát a bomlás pont feletti nyomáson a felmelegedés során két folyékony fázisra bomlik, akkor a H_I szerkezet típusnál az olvadási görbe térfogatnövekedés miatt általában pozitív elhajlást mutat, tehát a bomlási hőmérséklet is növekszik, míg a H_{II} szerkezet típusnál – maximálisan 2,5% – térfogatcsökkenést tapasztalható a hidrátbomlás során. Ezt a térfogatcsökkenést elsősorban a betöltetlen üregek okozzák, s ez a bomlási hőmérséklet csökkenésével jár együtt.

Az ún. kettős vagy elegy-, ill. keverékhidrátok esetében már a H_{II} hidrát szerkezet kis üregei is betöltöttek, ezért az olvadási görbe lefutása vagy független a hőmérséklettől, vagy jobbra dőlő a gázmolekulák anyagi minőségétől és a betöltöttség mértékétől függően.

E megfontolások figyelembevételével a gázhidrátok *olvadáspontja* adott nyomáson *inkongruens*, az összetételtől, ill. az üregek betöltöttségétől függő érték. A p_{k_1} -nél alacsonyabb nyomásokon a bomlás pont erősen nyomásfüggő, de felette már sokkal kevésbé. Kettős, keverék- és elegyhidrátok esetében a bomlás pont helyzetét az is befolyásolja, hogy a bomláskor két vagy több alkotó is felszabadul, amelyek vagy elegyednek egymással, vagy nem. Ez különösen fontos tényező abban az esetben, ha valamelyik gázalkotó a vizsgált körülmények között már cseppfolyós halmazállapotú.

Az elmondottak alapján a különböző gázrendszerek hidrátképződési, ill. bomlási körülményeinek összehasonlító vizsgálatánál elengedhetetlen, hogy a gázhidrátok stabilitását valamilyen abszolút vagy relatív viszonyszám segítségével jellemezzük. Ilyen viszonyszám lehet pl. a p_{k_1} és p_{k_2} négyes pontok helyzetét rögzítő $p-t$ értékpár. A p_{k_1} , az ún. „felső kritikus bomlás pont” paraméterei a *relatív stabilitást* adják, míg *abszolút stabilitásként* a 0°C -hoz tartozó hidrátdisszociációs nyomás értékét vagy azt a hőmérsékletet adják meg az irodalomban, amelynél a gázhidrát tenziója eléri a 101 325 Pa értéket.

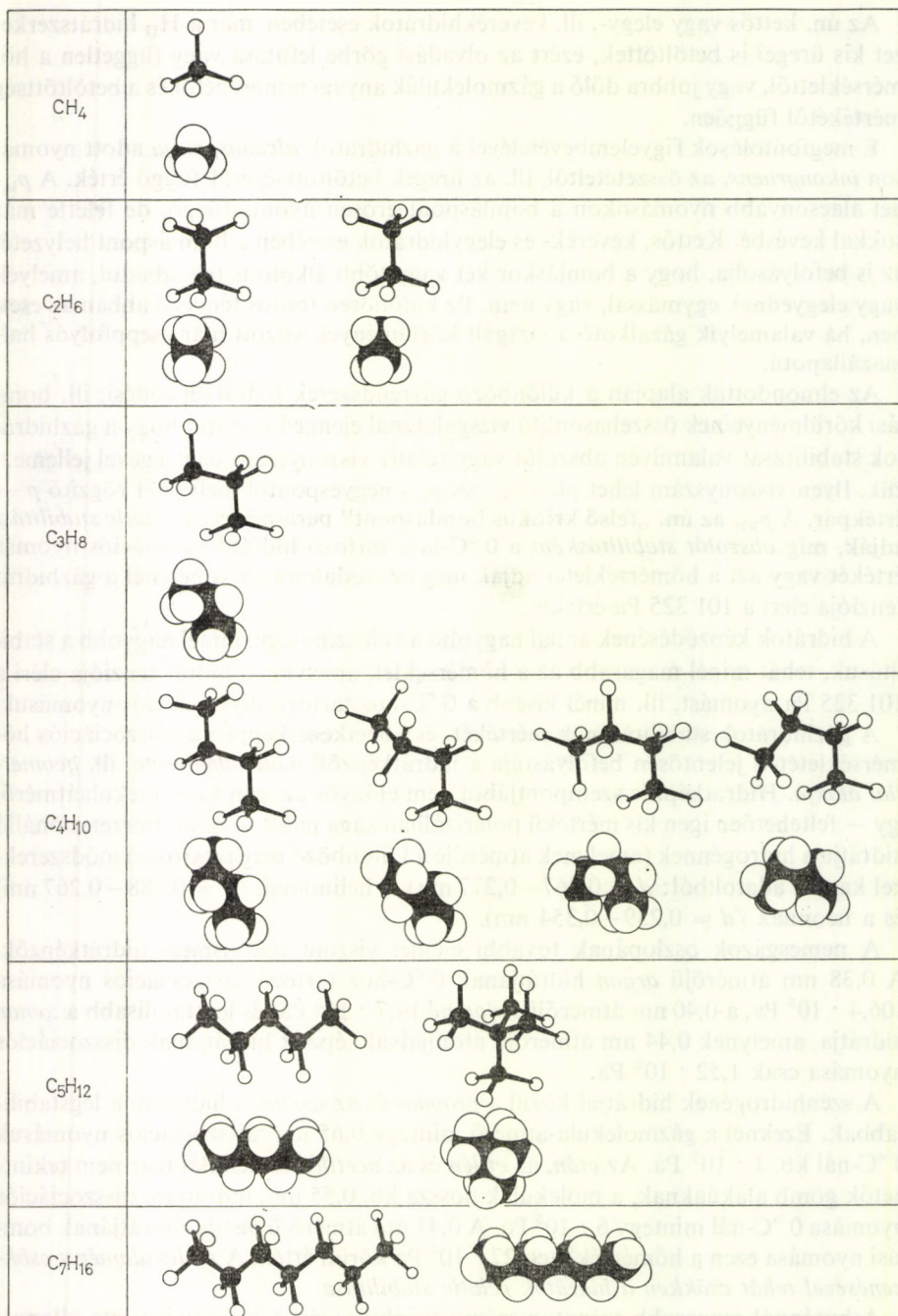
A hidrátok képződésének annál nagyobb a valószínűsége, minél nagyobb a stabilitásuk, tehát minél magasabb az a hőmérséklet, amelynél a hidrát tenziója eléri a 101 325 Pa nyomást, ill. minél kisebb a 0°C -hoz tartozó disszociációs nyomásuk.

A gázhidrátok stabilitásának mértékét, és következésképpen a disszociációs hőmérsékletét is jelentősen befolyásolja a hidrátképzők *molekulamérete*, ill. *geometriai alakja*. Hidrátképzés szempontjából nem előnyös az igen kis molekulaátmérő, így – feltehetően igen kis mértékű polarizálhatósága miatt – nem ismeretes önálló hidrátja a hidrogénnek (amelynek átmérője a különböző meghatározási módszerekkel kapott adatokból: $d = 0,267-0,277$ nm), a héliumnak ($d = 0,188-0,267$ nm) és a neonnak ($d = 0,239-0,354$ nm).

A nemesgázok oszlopának további elemei viszont már ismert hidrátképzők. A $0,38$ nm átmérőjű *argon* hidrátjának 0°C -hoz tartozó disszociációs nyomása $106,4 \cdot 10^5$ Pa, a $0,40$ nm átmérőjű *kriptoné* $14,7 \cdot 10^5$ Pa, és legstabilisabb a *xenon* hidrátja, amelynek $0,44$ nm átmérőjű atomjaival képzett hidrátjának disszociációs nyomása csak $1,52 \cdot 10^5$ Pa.

A szénhidrogének hidrátjai közül a *propán*- és az *izobután*-hidrátok a legstabilisabbak. Ezeknél a gázmolekula-átmérő mintegy $0,65$ nm, disszociációs nyomásuk 0°C -nál kb. $1 \cdot 10^5$ Pa. Az *etán*, az *etilén* és az *acetilén* molekulái már nem tekinthetők gömb alakúaknak, a molekulák hossza kb. $0,55$ nm, hidrátjaik disszociációs nyomása 0°C -nál mintegy $6 \cdot 10^5$ Pa. A $0,41$ nm átmérőjű *metán* hidrátjának bomlási nyomása ezen a hőmérsékleten $27 \cdot 10^5$ Pa körüli érték. A *molekulaméret csökkenésével tehát csökken a hidrátok relatív stabilitása*.

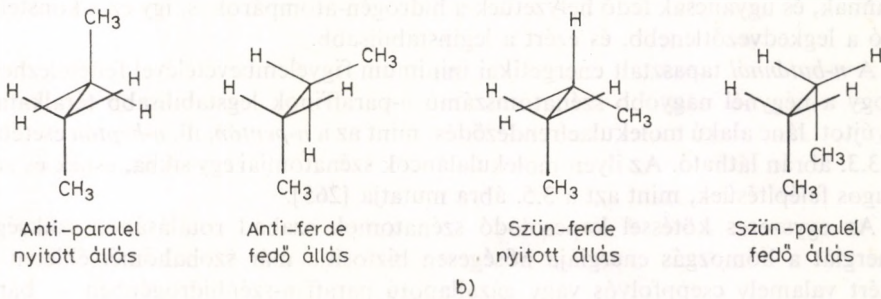
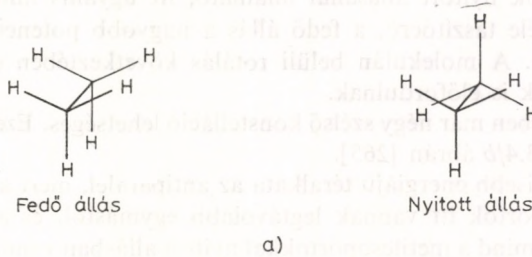
A butánnál magasabb szénatomszámú szénhidrogének hidrátjait tiszta állapotban laboratóriumi körülmények között nem sikerült még előállítani. Feltételezhetően ezek molekulamérete, ill. a molekulák térbeli elrendeződése nem teszi lehetővé, hogy ezek a molekulák a hidrátváz nagyobb üregeibe beépüljenek, és ha a föld-



3.3. ábra. A paraffin-szénhidrogének lehetséges térszerkezetének szemléltetésére szolgáló és a Stuart—Briegleb-modellek [265]

gáz-hidrátokban kimutatható is a jelenlétük, minden valószínűség szerint csak bezáródnak a kialakuló kristályszemcsék közé.

A szénatom tetraédres kötésorientációját figyelembe véve a paraffin-szénhidrogének lehetséges térszerkezetének szemléltetésére különböző modellek alkalmasak. Ilyen modelleket mutat be pl. a 3.3. ábra [265].



3.4. ábra. A lehetséges konstellációk etán és *n*-bután esetén [265]

Az ábráról is látható, hogy az etán kivételével a szénatomok középpontjai soha nem esnek egy egyenesbe, legfeljebb közös síkban vannak, de a molekulákon belüli egyszeres C–C kapcsolat tengelye körüli szabad rotáció következtében különböző téralkatok (konformációk) jöhetnek létre. A szabad rotálás energiaszükségletét a molekulák hőmozgása fedezi.

A valóságot jobban megközelítő modelleknél az atomok méretét, az ún. van der Waals rádiuszát és a kovalens kötések alkotó elektronok pályáinak a térben irányított összekapcsolódását is figyelembe kell venni. A 3.3. ábra ugyancsak tartalmazza a szóban forgó paraffin-szénhidrogének ilyen Stuart–Briegleb-modelljét (az egyes szénhidrogénekhez tartozó ábrák alsó sora [265]).

Az atomszerkezet és az atomkapcsolatok elektronelmélete szerint a molekulák energiatartalma a konformációval változik, így a különböző konformációk stabilitása is eltérő. Adott állapotú molekulahalmazban azonban a molekulák jelentős hányada rotálás útján a legkisebb energiaállapotú, tehát legstabilisabb téralkatot veszi fel. Ezt az ún. *kedvező konstellációt* a molekulában az egymással közvetlenül nem kapcsolódó atomok kölcsönhatása határozza meg.

Az *etánnál* pl. két olyan konstelláció jöhet létre, amelynél a szénatomokhoz kapcsolódó hidrogénatomok relatív helyzete a legnagyobb különbséget mutatja. Elő-

fordulhat, hogy az egyik szénatomhoz kapcsolódó hidrogénatomok a lehető legközelebb vannak a másik szénatom hidrogénatomjaihoz, a másik szélső esetben viszont a lehető legnagyobb távolság alakul ki a $-\text{CH}_3$ -csoportok hidrogénatomjai között. E két lehetőség sematikus ábrázolása látható a 3.4/a ábrán [265].

Elméleti szerves kémiai megfontolások alapján a legstabilisabb *etán*-konstelláció a hidrogénatomok nyitott állásánál található, itt ugyanis minimális mértékű a van der Waals-féle taszítóerő, a fedő állás a nagyobb potenciális energia miatt viszont instabilis. A molekulán belüli rotálás következtében e két konstelláció közötti átmenetek is előfordulnak.

A *n-bután* esetében már négy szélső konstelláció lehetséges. Ezek sematikus ábrázolása látható a 3.4/b ábrán [265].

A *n-bután* legkisebb energiájú téralkata az antiparalel, mert a relatíve nagy térigényű metilcsoportok itt vannak legtávolabb egymástól, és a hidrogénatomok mind egymással, mind a metilcsoportokkal nyitott állásban vannak. A szün-paralel konstellációnál a két metilcsoport fedőállású, így egymáshoz lehető legközelebb vannak, és ugyancsak fedő helyzetűek a hidrogén-atompárok is, így ez a konstelláció a legkedvezőtlenebb, és ezért a leginstabilisabb.

A *n-butánnál* tapasztalt energetikai minimum figyelembevételével feltételezhető, hogy a négynél nagyobb szénatomszámú *n*-paraffinok legstabilisabb téralkata a nyújtott lánc alakú molekulaelrendeződés, mint az a *n-pentán*, ill. *n-heptán* esetében a 3.3. ábrán látható. Az ilyen molekulaláncok szénatomjai egy síkba, esnek és zezugos felépítésűek, mint azt a 3.5. ábra mutatja [265].

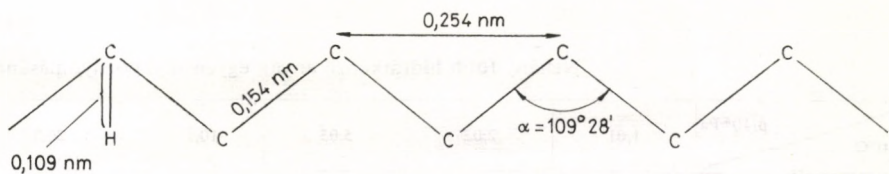
Az egyszeres kötéssel kapcsolódó szénatomok szabad rotálásához szükséges energiát a hőmozgás energiája bőségesen biztosítja már szobahőmérsékleten is, ezért valamely cseppfolyós vagy gázállapotú paraffin-szénhidrogénben – bár a molekulák a legalacsonyabb energiaszintű konstellációra törekednek – energiadúsabb térszerkezetek (rotációs izomerek) már szobahőmérsékleten is előfordulhatnak.

A rotációs izomeria mellett a négy vagy annál több szénatomot tartalmazó szénhidrogéneknél láncelágazások kialakulása miatt a szénlánc szerkezete is eltérő lehet. Az így létrejövő izomerek száma a szénatomszámmal nő: a C_4 -paraffinnak csak két szerkezeti izomerje ismert, a C_5 -nek 3; a C_6 -nak 5 és a C_7 -nek már 9 izomerje lehetséges. A szerkezeti és a rotációs izomeria természetesen a molekulaméret mellett a vegyület fizikai és kémiai sajátosságait is jelentősen befolyásolja.

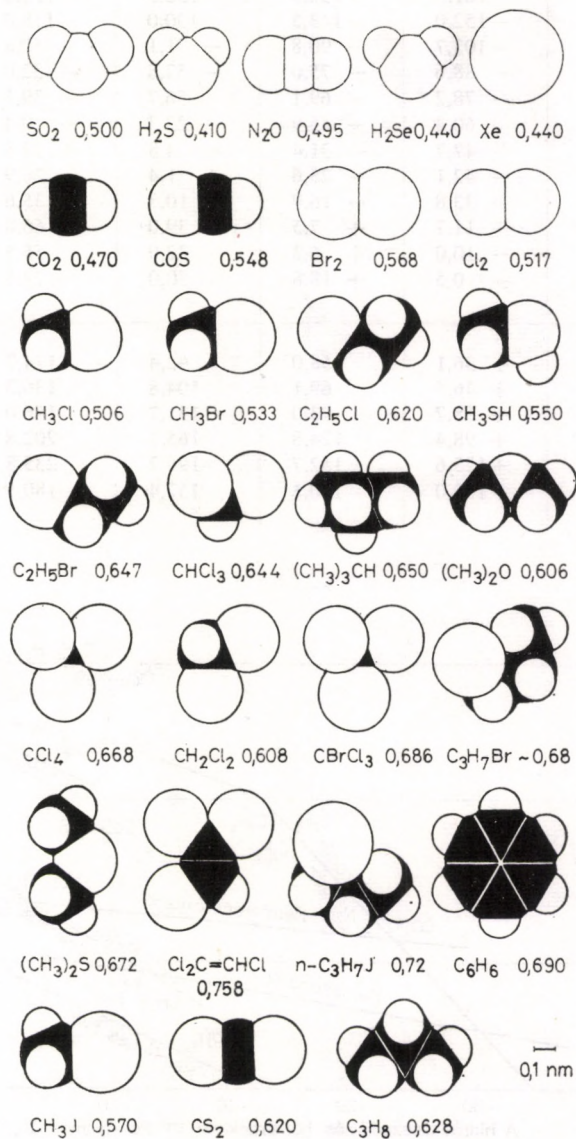
E szerkezeti megfontolásokat figyelembe véve nem valószínű, hogy a C_4 -nél magasabb szénatomszámú paraffin-szénhidrogének a gázhidrátok vázüregei közül akár a nagyobbakba is beférnének. Ezzel igazoltnak látszik az a tény, hogy a butánnál magasabb paraffinhomológok gázhidrátot nem képeznek a 0°C feletti hőmérséklet-tartományban. Alacsonyabb hőmérsékleteken, nagyobb nyomásoknál is inkább csak a rács hibák előfordulása esetén van eme szénhidrogéneknek beépülési lehetőségük.

Néhány ismert hidrátképző sematikus molekulaképét és főméretét a 3.6. ábra szemlélteti [66].

A 3.6. ábrán szerepel a $0,69\text{ nm}$ átmérőjű benzolmolekula is, ami méretét illetően még alkalmas lenne folyadék-hidrát képzésére, ennek ellenére tiszta állapotban nem képez hidrátot. Ennek valószínűleg az az oka, hogy az aromás molekula a nem



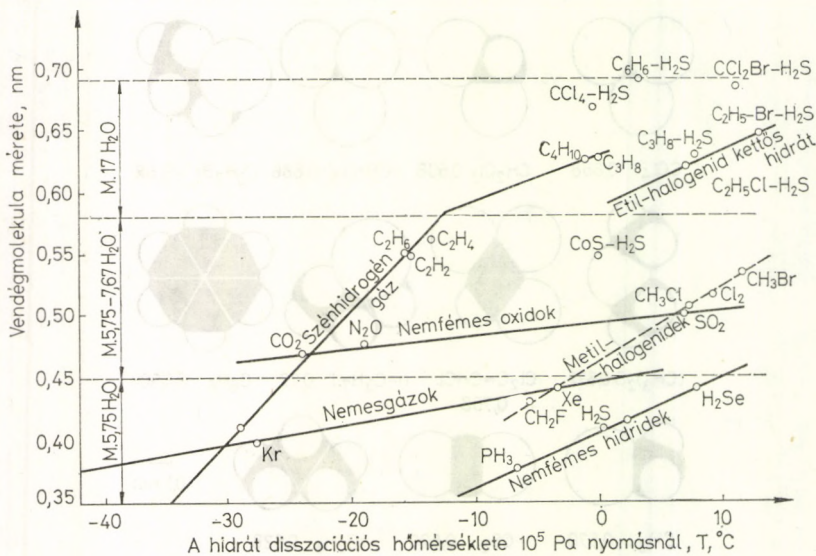
3.5. ábra. 4-nél nagyobb szénatomszámú *n*-paraffinok legstabilisabb téralakát jellemző nyújtott lánc alakú molekularendeződés [265]



3.6. ábra. Néhány főbb hidrátképző sematikus molekulaképe és fő mérete nm-ben [66]

Néhány főbb hidrátképző anyag egyensúlyi gőznyomásának

| t/°C \ p/10 ⁵ Pa | 1,01 | 2,02 | 5,05 | 10,1 | 20,2 |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| N ₂ | -195,8 | -189,2 | -179,1 | -169,8 | -157,6 |
| O ₂ | -183,1 | -176,0 | -164,5 | -153,2 | -140,0 |
| CH ₄ | -161,5 | -152,3 | -138,3 | -124,8 | -108,5 |
| Kr | -152,0 | -143,5 | -130,0 | -118,0 | -101,7 |
| C ₂ H ₄ | -103,7 | -90,8 | -71,1 | -52,8 | -29,1 |
| C ₂ H ₆ | -88,6 | -75,0 | -52,8 | -32,0 | -6,4 |
| CO ₂ | -78,2 | -69,1 | -56,7 | -39,5 | -18,9 |
| H ₂ S | -60,4 | -45,9 | -22,3 | -0,4 | +25,5 |
| C ₃ H ₆ | -47,7 | -31,4 | -4,8 | +19,8 | 49,5 |
| C ₃ H ₈ | -42,1 | -25,6 | +1,4 | 26,9 | 58,1 |
| Cl ₂ | -33,8 | -16,9 | +10,3 | 35,6 | 65,0 |
| i-C ₄ H ₁₀ | -11,7 | +7,5 | 39,0 | 66,8 | 99,5 |
| SO ₂ | -10,0 | +6,3 | 32,0 | 55,5 | 83,8 |
| n-C ₄ H ₁₀ | -0,5 | +18,8 | 50,0 | 79,5 | 116,0 |
| n-C ₅ H ₁₂ | +36,1 | 58,0 | 92,4 | 124,7 | 164,3 |
| CS ₂ | +46,5 | 69,1 | 104,8 | 136,3 | 175,5 |
| n-C ₆ H ₁₄ | +68,7 | 93,0 | 131,7 | 166,0 | 209,4 |
| n-C ₇ H ₁₆ | +98,4 | 124,8 | 165,7 | 202,8 | 247,5 |
| n-C ₈ H ₁₈ | +125,6 | 152,7 | 196,2 | 235,8 | 281,4 |
| H ₂ O | +100,0 | 120,1 | 152,4 | 180,5 | 213,1 |



3.7. ábra. A molekulaméret és a gázhidrátok stabilitása közötti összefüggés

táblázat

hőmérsékletfüggése, kritikus nyomása és hőmérséklete [266]

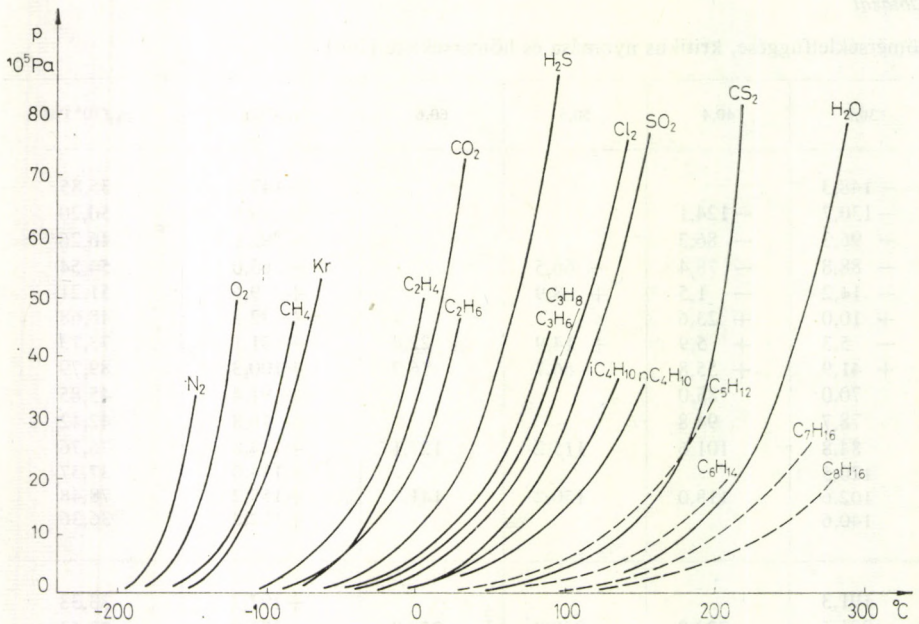
| 30,3 | 40,4 | 50,5 | 60,6 | $t_{kr}(^{\circ}\text{C})$ | $p_{kr}(10^5 \text{ Pa})$ |
|--------|--------|-------|-------|----------------------------|---------------------------|
| -148,3 | | | | -147,2 | 35,85 |
| -130,7 | -124,1 | | | -118,9 | 50,20 |
| -96,3 | -86,3 | | | -82,1 | 46,26 |
| -88,8 | -78,4 | -66,5 | | -63,0 | 54,54 |
| -14,2 | -1,5 | +8,9 | | +9,6 | 51,21 |
| +10,0 | +23,6 | | | +32,3 | 48,68 |
| -5,3 | +5,9 | +14,9 | +22,4 | +31,1 | 73,73 |
| +41,9 | +55,8 | 66,7 | 76,3 | +100,3 | 89,79 |
| 70,0 | 85,0 | | | +91,4 | 45,85 |
| 78,7 | 94,8 | | | +96,8 | 42,42 |
| 84,8 | 101,6 | 115,2 | 127,1 | +144,0 | 76,76 |
| 120,5 | | | | +134,0 | 37,37 |
| 102,6 | 118,0 | 130,2 | 141,7 | +157,2 | 78,48 |
| 140,6 | | | | +152,8 | 36,36 |
| 191,3 | | | | +197,2 | 33,33 |
| 201,5 | 222,8 | 240,0 | 256,0 | +273,0 | 73,63 |
| | | | | +234,8 | 29,90 |
| | | | | +266,8 | 27,17 |
| | | | | +296,2 | 24,95 |
| 234,6 | 251,1 | 264,7 | 276,5 | +374,2 | 220,2 |

aromához képest abnormális erőterrel rendelkezik, és folyékony állapotban a moláris térfogat is túlságosan nagy ($90 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Még ennél is nagyobb moláris térfogatú ($\sim 97 \text{ cm}^3/\text{mol}$) a CCl_4 molekulája, amelynek átmérője közel $0,67 \text{ nm}$. Tiszta állapotban ez a vegyület sem képez hidrátot, igen kevés kis méretű vendég-species – pl. levegő – jelenlétében azonban már elegyhidrát-alkotóvá válhat.

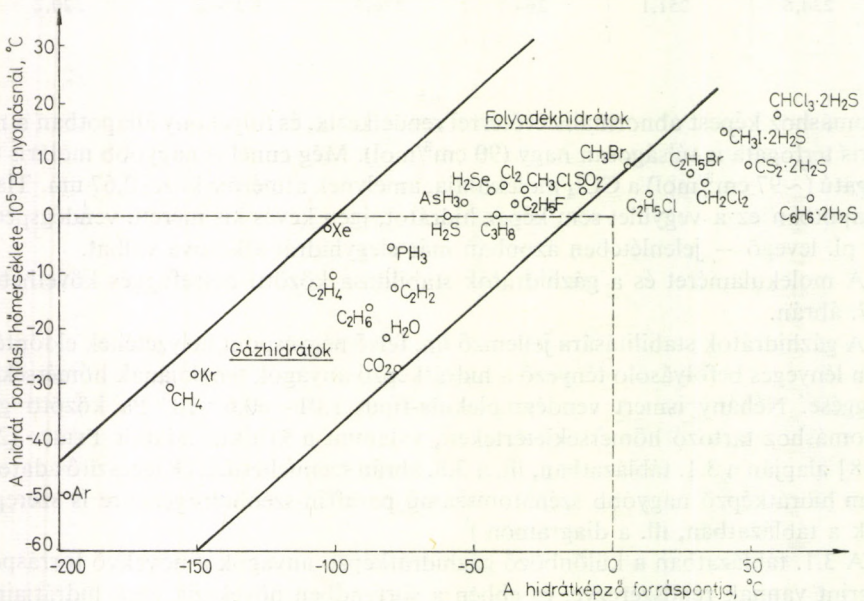
A molekulaméret és a gázhidrátok stabilitása közötti összefüggés követhető a 3.7. ábrán.

A gázhidrátok stabilitására jellemző ún. felső négyespont helyzetének eldöntésében lényeges befolyásoló tényező a hidrátképző anyagok tenziójának hőmérsékletfüggése. Néhány ismert vendégmolekula-típus $1,01 - 60,6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ közötti gőznyomáshoz tartozó hőmérsékletértékeit, valamint a kritikus adatait PERRY [266, 558] alapján a 3.1. táblázatban, ill. a 3.8. ábrán szemléltetjük. (Kiegészítő adatok a nem hidrátképző nagyobb szénatomszámú paraffin-szénhidrogénekre is szerepelnek a táblázatban, ill. a diagramon.)

A 3.1. táblázatban a különböző gázhidrátképző anyagok a növekvő forráspont szerint vannak rendszerezve, és ebben a sorrendben növekszik ezek hidrátjainak stabilitása is. A hidrátok disszociációs hőmérséklete és a hidrátképzők forráspontjai közötti összefüggés látható a 3.9. ábrán, ahol a pontok nem egy vonalon fekszenek, hanem egy jobbra felfelé irányuló sávon belül helyezkednek el. A sáv emelke-



3.8. ábra. Néhány hidrátképző anyag egyensúlyi gőznyomásának hőmérsékletfüggése [266, 558]



3.9. ábra. A hidrátok disszociációs hőmérséklete és a hidrátképzők forráspontjai közötti összefüggés [71]

3.2. táblázat

Néhány gázhidrát stabilitási adatai

| M hidrát-képző | $d = 2r$ (nm) | A hidrátképző forráspontja (°C) | A hidrát bomlási nyomása 0° C-nál (10 ⁵ Pa) | A hidrát bomlási hőmérséklete 10 ⁵ Pa nyomásnál (°C) | Az egységcella rácsállandoja (nm) |
|---------------------------------|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Ar | 0,380 | - 190 | 106,05 | - 42,8 | — |
| CH ₄ | 0,410 | - 161 | 26,26 | - 29,0 | — |
| Kr | 0,400 | - 152 | 14,64 | - 27,8 | — |
| Xe | 0,440 | - 107 | 1,51 | - 3,4 | 1,197 |
| C ₂ H ₄ | 0,560 | - 104 | 5,55 | - 13,4 | — |
| C ₂ H ₆ | 0,550 | - 93 | 5,25 | - 15,8 | — |
| N ₂ O | 0,495 | - 89 | 10,1 | - 19,3 | 1,203 |
| PH ₃ | 0,38 | - 87 | 1,61 | - 6,4 | — |
| C ₂ H ₂ | 0,550 | - 81 | 5,76 | - 15,4 | — |
| CO ₂ | 0,470 | - 79 | 12,48 | - 24,0 | 1,204 |
| CH ₃ F | 0,43 | - 78 | 2,12 | — | — |
| H ₂ S | 0,410 | - 60 | 0,97 | + 0,35 | 1,200 |
| AsH ₃ | 0,415 | - 55 | 0,81 | + 1,8 | — |
| H ₂ Se | 0,440 | - 42 | 0,46 | + 8,0 | 1,206 |
| Cl ₂ | 0,517 | - 34 | 0,33 | + 9,6 | 1,203 |
| C ₂ H ₅ F | 0,500 | - 32 | 0,70 | + 3,7 | — |
| CH ₃ Cl | 0,506 | - 24 | 0,41 | + 7,5 | 1,200 |
| SO ₂ | 0,500 | - 10 | 0,39 | + 7,0 | 1,194 |
| CH ₃ Br | 0,533 | + 4 | 0,25 | + 11,1 | 1,209 |
| Br ₂ | 0,568 | + 59 | 0,06 | — | 1,201 |

désével egy irányban nő a hidrátok stabilitása, ugyanakkor jól el is különülnek egymástól az ún. gázhidrátok és a folyadékhidrátok. A bomlási hőmérsékletnek a hidrátképző forráspontjával való növekedése a molekulák növekvő polarizálhatóságával, ill. a molekulák közötti van der Waals erőhatásokkal van összefüggésben.

A 3.2. és 3.3. táblázatban néhány egyszerű gázhidrát, ill. folyadék és kettős hidrát stabilitási adatait szemléltetjük a hidrátképző forráspontja és a molekulaméret figyelembevételével.

A gázhidrátok képződési feltételei között fontos szerepe van a gázok vízben való oldhatóságának, hiszen ezek a gázcseppkék alakítják ki azokat a göcöket, amelyek iniciálják a hidrátkiválás, ill. a kristálynövekedés folyamatát. A különböző inert vagy közelítőleg inert gázok vízben való oldhatósága a hőmérséklet csökkenésével, ill. a nyomás növelésével nő. Az oldott gáz mennyisége meghatározható az

$$RT \ln \frac{f_i}{x_i} = RT \ln k_i + \bar{V}_i(p - p_1^*) \quad (3.3.)$$

összefüggés alapján, ahol f_i az i gázkomponens fugacitása, x_i a vízben oldott gázkomponens móltörtje, k_i az abszorbeált gáz Henry-féle abszorpciós koefficiense, p a gázfázis nyomása, p_1^* a víz gőznyomása adott hőmérsékleten és \bar{V}_i a vízben oldott gázkomponens parciális moláris térfogata.

3.3. táblázat

Néhány egyszerű folyadék-, ill. kettős hidrát főbb stabilitási adata [66]

| M Hidrátképző | $d = 2r$ (nm) | A hidrát- képző forrás- pontja (°C) | Egyszerű hidrát | | Kettős hidrát | | | |
|----------------------------------|------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| | | | M. 17 H ₂ O | | M. 2 H ₂ S . 17H ₂ O | | M . 2 H ₂ Se . 17 H ₂ O | |
| | | | Bomlási nyomás 0 °C-nál (10 ⁵ Pa) | Egység- cella rácsállan- dója (nm) | Bomlási hőmér. 10 ⁵ Pa nyomásnál (°C) | Egységcella rácsállan- dója (nm) | Bomlási hőmér. 10 ⁵ Pa nyo- másmánál (°C) | Az egy- ségcella rácsállan- dója (nm) |
| COS | 0,548 | - 30 | — | 1,2 | 0 | 1,73 | — | — |
| C ₃ H ₈ | 0,628 | - 46 | 1,01 | — | + 8 | 1,74 | — | — |
| CH ₃ Br | 0,533 | + 5 | — | 1,2 | — | — | — | — |
| C ₂ H ₅ Cl | 0,62 | + 13 | 0,27 | 1,730 | + 7,2 | 1,726 | +10 | 1,741 |
| C ₂ H ₅ Br | 0,647 | + 38 | 0,21 | — | +13,0 | 1,726 | — | — |
| CHCl ₃ | 0,644 | + 61 | 0,07 | 1,73 | +16,3 | 1,729 | +15 | 1,745 |
| CCl ₄ | 0,668 | + 77 | — | — | +17,3 | 1,746 | +19 | 1,760 |
| C ₆ H ₆ | 0,69 | + 80 | — | — | + 3,5 | 1,748 | — | — |
| CCl ₃ Br | 0,686 | +104 | — | — | +11,3 | 1,757 | — | — |

A nyomás növelésével az oldhatóság azonban csak egy bizonyos határig növelhető, mert ha adott hőmérsékleten elérjük a hidrátképződés egyensúlyi összetartozó $p-t$ értékeit, a hidrátkiválás következtében a gáz vízbeni oldhatósága már csökken, ugyanakkor a hidrátkristályok gáztartalma igen gyorsan nő. A metángáz vízbeni oldhatóságának nyomás- és hőmérsékletfüggését szemlélteti a 3.10. ábra.

A kristályosodási elméletek figyelembevételével nyilvánvaló, hogy a kristályos gázhidrátok képződésének is *alapvető kinetikai feltétele*, hogy a kristályok képződése során kialakuljon egy kritikus csíraméret, mert mindaddig, amíg ezt a méretet el nem éri a szilárd szerkezet, termodinamikailag instabilis, és a hőfluktuáció következtében a kristálygócok ismét elbomlanak. A *kritikus csíraméret* nagyságát befolyásolja a kristályosodási hő (Q), a túlhűtés mértéke ($T_p - T_0$), valamint az anyag fajlagos felületi energiája (σ):

$$r_k = \frac{2\sigma T_p}{Q(T_p - T_0)} \quad (3.4)$$

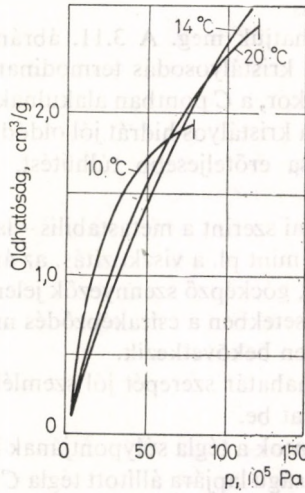
(T_p a kristályosodás egyensúlyi hőmérséklete, T_0 a kristályosodási folyamat hőmérséklete.)

A gáz-víz rendszer telítetlen állapotában adott egyensúlyi hőmérsékleten és nyomáson stabilis. Fázisváltás csak akkor következhet be, ha az oldhatóság, ill. egyéb körülmények változása miatt a rendszer az ún. *metastabilis túltelítettség* állapotába kerül. Bár a termodinamikai feltételek a metastabilis állapotban még nem biztosítják a kristálykiválást, de már megvan a lehetősége a csíráképződésnek. Ehhez ugyanis az szükséges, hogy a rendszer munkát végezzen a két fázis új határfelületének kialakítására.

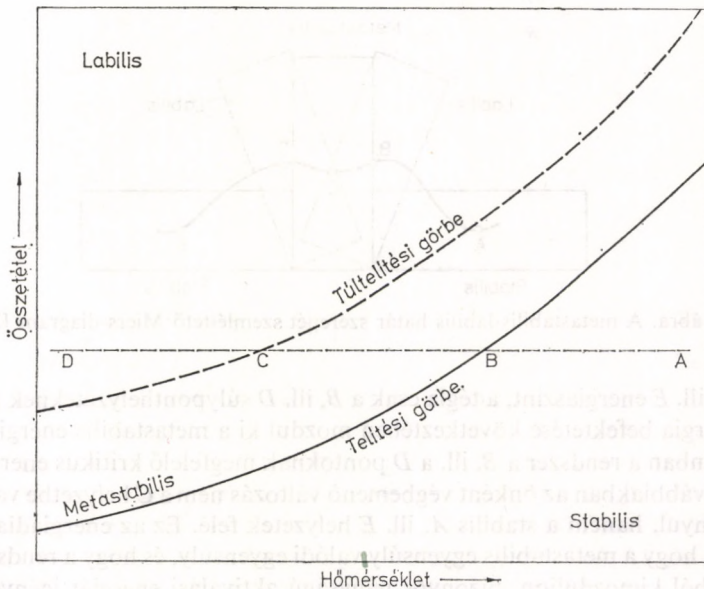
A csíráképzéshez szükséges munka nagyságát elsősorban a kritikus szemcseméret határozza meg, amely összefüggésben van a rendszer telítettségi fokával, követke-

zéképpen az oldhatósággal is. Egy *túltelítési határkoncentráció* átlépése szükséges ahhoz, hogy az oldat a metastabilis állapotból a labilis egyensúlyi állapotba jusson, ahol a csíráképződés spontán megindulása már biztosított. Az oldatokra általában jellemző telítettségi, ill. túltelítettségi koncentrációtartományokat a 3.11. ábra mutatja.

A stabilis oldattartományban sem gócképződés, sem gócnövekedés nem lehetséges. Az *A* pontnak megfelelő összetételű oldat hűtésével a rendszer a metastabilis



3.10. ábra. A metán vízbeni oldhatóságának nyomás- és hőmérsékletfüggése [158]



3.11. ábra. Sematikus diagram a túltelítettség és a gócképződés összefüggéséhez

egyensúly állapotába kerül (B pont), ahol a fázisváltás megindulhat spontán is, ha a két fázis határfelületének kialakulásához szükséges munkavégzés lehetősége biztosított. MAKOGON és munkatársainak [158] számításai szerint a csíráképződésre fordítandó eme munkának a nagysága a csíra felületi szabadenergiájának kb. $1/3$ -ával egyenlő, ill. ha a csírákat közelítőleg r sugarú gömbnek tételezzük fel, a

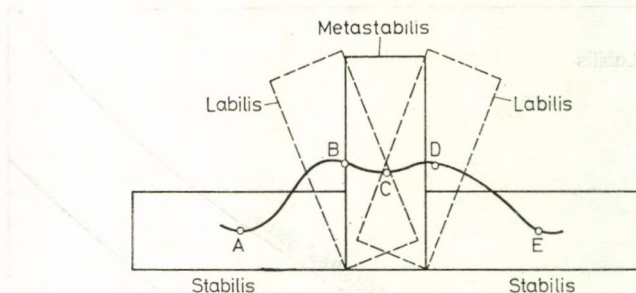
$$W = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma \quad (3.5)$$

összefüggés alapján határozhatjuk meg. A 3.11. ábrán az A pontnak megfelelő összetételű oldat hűtésével a kristályosodás termodinamikai lehetőségei csak egy bizonyos túltelítettség elérésekor, a C pontban alakulnak ki. A folyamatot azonban még tovább késleltetheti, ha a kristályos hidrát jól oldódik a vízben, így a makroszkópos csíráméret kialakulása erőteljesebb túlhűtést, ill. túltelítettséget igényel (D pont).

HOUGHTON [267] vizsgálatai szerint a metastabilis – labilis határ elhelyezkedését az ún. másodlagos tényezők, mint pl. a viszkozitás, az áramlási sebesség, a keverés intenzitása, a hűtés sebessége, gócképző szennyezők jelenléte jelentősen befolyásolják, olyannyira, hogy egyes esetekben a csíráképződés már egészen kismértékű túltelítettség elérésekor is hirtelen bekövetkezik.

A metastabilis – labilis zónahatár szerepét jól szemlélteti az ún. Miers-diagram [268], amit a 3.12. ábra mutat be.

A 3.12. ábrán az A és E pontok a téglá súlypontjának legalacsonyabb szintjét jelképezik. A rövidebb élhosszúságú lapjára állított téglá C pontja a metastabilis energiaszint, amelyből kimozdítva a téglá súlypontjának energiaszintje a CBA vagy CDE görbe szerint változik. Bár a metastabilis C energiaszint magasabb, mint a



3.12. ábra. A metastabilis-labilis határ szerepét szemléltető Miers-diagram [268]

stabilis A , ill. E energiaszint, a téglá csak a B , ill. D súlyponthelyzeteknek megfelelő többletenergia befektetése következtében mozdul ki a metastabilis energiaszintről. Amint azonban a rendszer a B , ill. a D pontoknak megfelelő kritikus energiaszintet elérte, a továbbiakban az önként végbemenő változás nem a C helyzetbe való visszatérésre irányul, hanem a stabilis A , ill. E helyzetek felé. Ez az energiadiagram azt bizonyítja, hogy a metastabilis egyensúly valódi egyensúly, és hogy a rendszer ebből az állapotból kimozduljon, bizonyos nagyságú aktiválási energiát igényel, pl. további túltelítés útján.

A kristálygóc kialakulására vonatkozó termodinamikai számítások alapján bebizonyítható, hogy a csíráképződés a vízgőzzel telített gázfázisban csak igen kis valószínűséggel jöhet létre, mert ott relatíve igen nagy a gáz moláris térfogata, és így igen kicsi a valószínűsége annak, hogy a vízmolekulák a hidrátszerkezetnek megfelelő módon csoportosuljanak. A *hidrátképződés folyamata zömmel a gáz-víz érintkezési határfelületen megy végbe*, és csak kisebb mértékben a folyadék belsejében, ahol az oldott gázrészecskék környezetében is megindulhat a kiválás. A kialakuló csírákat vastag vízréteg veszi körül. Ha a gáz-víz rendszer a kísérlet során nyugalomban van, és áramlás vagy keverés nem újítja meg az érintkező felületeket, akkor a felületen kialakuló kristálycsírák a statikus víztükör alatt csak nagyobb aktiválási energia hatására tudnak kialakulni. Ha azonban a fedőréteg záródik a kristályos gázhidráttal, a további csíráképződés sebességét már a gáznak a szilárd felületen történő áthatolása, azaz a diffúzió sebessége határozza meg.

Amíg a csíráképződés legnagyobb valószínűséggel csak a gáz/víz határfelületen történik, a kristálygócok továbbnövekedése végbemehet mind a határfelületen, mind pedig a gáz- vagy a vízfázis belsejében is. A kialakuló clusterek között helyezkednek el az abszorbeált gázmolekulák, amelyek legnagyobb koncentrációban természetesen ugyancsak a gáz-víz érintkezési határon találhatóak. A felületi vízréteg tehát túltelített a gázmolekulákkal, de ugyanakkor ez a gázréteg a vízre nézve szintén túltelített. Így a gáz-víz határfelületen egy olyan átmeneti réteg alakul ki, amelyben mind a gáz, mind a víz túltelített, tehát megvan a lehetősége annak, hogy a csírák stabilizálódjanak, és erőteljessé váljon a csíranövekedés is. A nyomás növelésével és a túlhűtés fokozásával a víz szerkezetesedése is mind erőteljesebbé válik, és ez a hidrátképződés sebességét tovább fokozza.

Amennyiben a gázrendszer pl. egy földgázvezetékben csak a művelet közben válik a vízgőzre nézve túltelítetté, tehát nincs gáz/víz érintkezési határfelület, abban az esetben a vízgőzök a kondenzálódást megelőző periódusban ugyancsak clusterekké alakulnak, a jéghez hasonló láncolatokkal. A termodinamikai feltételektől függően ezek a láncok összekapcsolódnak egymással és az üregeikben csíráként rögzítik a gázmolekulákat is. Ezeken a gócon indulhat meg a csíranövekedés, ha ennek feltételei biztosítottak.

0 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten, tehát jég jelenlétében a feltételezések szerint a jég szemcsék felületén következik be a hidrátgócok kialakulása.

Ha cseppfolyós hidrátképzők vízgőzzel telített közegben diszpergálódnak, a hidrátképződés valószínűleg a lokálisan túltelített zónákban indul meg, majd adszorpciós folyamatban növekszenek a kristályok.

Minthogy a valóságos *metastabilis* ↔ *stabilis* állapotváltozások soha nem teljesen reverzibilisek, a hidrátok képződési és bomlási folyamata sem az.

Azok a tényezők, amelyek a gázra nézve túltelített víz stabilitását meghatározzák (mint pl. az oldott komponens oldhatóságának hőmérsékletfüggése, a vízben kialakuló rácsszerkezet, az oldott gáz és az oldószer közötti kölcsönhatások, a diszpergáltság mértéke, a stabilis kristálymagot képező megfelelő számú egyedek kívánt rácsszerkezet szerinti rendeződésének a túlhűtés mértékével összefüggő feltételei, a gáz-víz érintkezési határfelület nagysága, ill. az érintkezési felületek állandó megújítását szolgáló keverés vagy áramlás okozta turbulencia), a gázhidrátok elbomlásánál már nem játszanak szerepet.

A gázhidrátok elbomlása — valójában termikus disszociációja — általában ugyancsak nem egy lépésben megy végbe, hanem az alábbi fő konszekutív részfolyamatokon keresztül:

1. a gazdarács szublimációja;
2. a gazdarács klatrátszerkezetének megbomlása;
3. a vendégmolekulának a klatrát-rácsszerkezeten keresztüli diffúziója;
4. a vendégmolekula deszorpciója a szilárd klatrát felületéről;

A folyamatokhoz szükséges aktiválási energia a kristályos klatrátok rácsenergiájának, ill. a gazdarács és a vendégmolekula között fennálló kötőerőknek a leküzdéséhez szükséges.

A képződés és bomlás kinetikailag eltérő körülményei eredményezik azt, hogy izobár körülmények között a hidrátképződés hőmérséklete 1–7 °C-kal is alacsonyabb lehet, mint a disszociációs hőmérséklet.

A két különböző típusú gázhidrát képződésének kinetikájáról MALENKOV [488] értékelése is megemlíti.

3.2. Harmadik komponens hatása a gázhidrátok stabilitására

A hidrátképző anyag és a víz kölcsönhatásából kialakuló klatrátrendszer fázis-sajátságait harmadik vagy további komponensek jelenléte nagymértékben befolyásolja. Ez a hatás döntően attól függ, hogy a harmadik komponens vagy komponensek a hidrátképző gáz-, esetlegesen folyadékalkotóval, vagy a vízzel mint klatrát-képzővel lép-e kölcsönhatásba, ill. ha mindkettővel, akkor melyikkel erősebb a kölcsönhatása. A harmadik komponens jelenléte nagyon változatos hatásokat eredményezhet, ezért a fázissajátságokban bekövetkező változásokat nem lehet egy teljesen egyértelmű és általános képpel megközelíteni, ill. leírni. Konkrét következtetéseket csak az egyedi vagy a vegyülettípusra vonatkozó vizsgálatokból lehet levonni. Ehhez az anyagi tulajdonságokon túlmenően, az állapotparaméterek változásának a hatását is számba kell venni. A felmerülő jelenségek elméleti vonatkozásai is igen érdekesek, de még nagyobb a gyakorlati jelentőségük, mert még a laboratóriumi vizsgálatoknál is mindig jelen vannak — ha kis mennyiségben is — különböző harmadik vagy további komponensnek számító szennyező anyagok, még inkább fennáll ez a gázhidrátoknak az ipari technológiai folyamatokbani előfordulásakor. Következésképpen, a *gázelegyekből* létrejövő hidrátképződés, a természetes gázok termelésénél, szállításánál felmerülő problémák, a hidrátképződésre alapozott elválasztási, frakcionálási feladatok, a hidrátképződésnek adott körülmények közötti kiküszöbölése, vagy akár a tengervíz gázhidrátos módszerrel történő sóalanítása is mind olyan folyamatok, amelyeknél az adott több komponensű rendszerek egyedi hidrát-karakteristikájának ismerete elengedhetetlenül szükséges.

Az egy- vagy több komponensű gázrendszer hidrátképződési körülményeit egy újabb „harmadik” komponens jelenléte tehát minden körülmények között kisebb vagy nagyobb mértékben megváltoztatja. Általánosságban megállapítható, hogy ez a hatás függ a gázösszetételtől, az ezt is jellemző gázszűrűségtől, a víz szerkezeti

viszonyait megváltoztató anyag minőségétől és mennyiségétől, valamint a rendszerben uralkodó nyomástól. Akár elektrolitok, akár nempoláris oldott anyagok jelenlétében ugyanis elsősorban a víznek a nyomástól, a hőmérséklettől és az oldott anyag összetételétől függő szerkezeti változásai és a molekulák közötti kölcsönhatások energiájának megváltozása azok az elsődleges tényezők, amelyek visszahatnak a hidrátképződési- és disszociációs feltételek megváltozására. Eme tényezők hatásának elvi mechanizmusát már a 2.3. fejezetben összefoglaltuk.

A gázhidrátképződés feltételeire, azaz a gázhidrátok adott körülmények közötti stabilitására – a gyakorlat számára is iránymutatóan – főképpen a gázhidrátképző gázkomponens mellett még jelenlevő egyéb gázok (ún. *segédgázok*), a vízben oldott vagy oda bevitt *elektrolitok*, a rendszerhez eleve a hidrátképződés körülményeinek megváltoztatására adagolt szerves vegyületek, főképpen az egy-, két- és háromértékű *alkoholok*, valamint a hozzáadott vagy ott lekondenzálódott apoláris fázisok, főképpen a *folyékony szénhidrogének* vannak hatással.

Az e témakörrel kapcsolatos kutatási eredmények azt bizonyítják, hogy a vízben oldott elektrolitok bármely koncentrációnál csökkentik a hidrátképződés adott nyomáshoz tartozó hőmérsékletét, míg az alkoholok kis koncentrációknál növelik, majd a koncentráció növekedésével csökkentik a hidrátképződés hőmérsékletét. Ez utóbbi esetben feltételezhető, hogy a víz szerkezeti üregei részlegesen betöltődnek pl. CH_3 -gyökökkel a metanol esetében, és ezáltal fokozódik a szerves molekulák környezetében a hidrogénláncok jéghez hasonló szerveződése. Nagyobb alkoholkoncentrációnál a klatrátképző aggregátumok szétbomlanak, ezáltal éppen úgy csökken a hidrátképződés lehetősége, mint az elektrolitok által megzavart vízszerkezet esetében. Elegyedési hő, adiabatikus kompressziós, viszkozitásmérési és más vizsgálati eredményekből is arra lehet következtetni, hogy metanol-víz rendszerek esetében a legtömörebb oldatszerkezet abban az esetben tapasztalható, ha egy mól metanolra négy mól víz jut. Ennél töményebb oldatoknál már megbomlik a szerkezet, és a lazább illeszkedés csökkenti a klatrátszerkezet kialakulásának lehetőségét.

Az elektrolitoknak és az alkoholoknak ez az inhibíciós hatása igen jelentős a földgáztermelés és szállítás folyamatában, de egyéb technológiai folyamatokban is célszerűen felhasználható.

Különösen a víz szerkezetének megzavarása útján ható hidrátinhibitorok vizsgálatával foglalkozott több szerző is, de az első részletes összefoglaló értékelés BOND és RUSSEL [82] munkájában található, akik az igen erőteljesen hidrátképző kénhidrogén-gáz esetében meghatározták, hogy a CaCl_2 , a NaCl , a metanol, az etanol, az etilén-glikol, a dietilén-glikol és a dextróz hogyan befolyásolja a hidrátképződés hőmérsékletét az inhibitor-koncentráció és a gáznyomás függvényében.

Megállapították, hogy azonos mennyiségű NaCl , CaCl_2 , valamint metil- és etil-alkohol alkalmazása esetében a H_2S -hidrát képződési hőmérsékletének csökkenése körülbelül azonos méretű, a cukor és a dextróz gyakorlatilag hatástalan, a glikolok hatása pedig a sóoldatok és cukoroldatok hatása közé esik, de a CaCl_2 relatíve nagy oldhatósága miatt az elérhető hatás nagyobb, mint a leggazdaságosabbnak tűnő NaCl alkalmazásánál.

A gázhidrátképződés elektrolitokkal és alkoholokkal való inhibeálásának részletesebb vizsgálatával kapcsolatban különösképpen MAKOGON és munkatársainak [157, 158] munkái azok, amelyek a legtöbb eredményt hozták.

LUTOSKIN és munkatársai [393] a $100 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ -nél nagyobb sótartalmú rétegvizeknek a hidrátok inhibálására való alkalmazását dolgozták ki. MILEV [394] közleményében a Szovjetunió és Bulgária közötti gáztávvezetéknel alkalmazott inhibálás módszereiről számol be. A kísérleteknél alkalmazott metil-alkohol–dietilén-glikol– CaCl_2 oldat és a folyékony szénhidrogén rendszerek összehasonlító vizsgálatai alapján itt is a metil-alkohol effektivitása volt a legnagyobb.

A szovjet kutatók az ugyancsak jó hatásfokú CaCl_2 -nak metil-alkohollal vegyese-
sen való alkalmazásával megfelelő eredményeket értek el. Egy természetes gáz esetében $20-70 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ nyomáshatárok között tiszta metil-alkohollal, $10-200 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ -nál $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ rendszerrel vizsgálta az inhibitor hatásnyomásfüggését KRASZNOV és KLIMENOK [395]. Megállapításuk megerősíti, hogy az inhibíciós jelenség a kristályos hidrátok oldódásaként értelmezhető.

Nagy hozamú gázkutaknál a Szovjetunió területén gyakran alkalmaznak 1 : 9 arányban 10 tf% metil-alkohol és 30 tf% vizes CaCl_2 oldatelegeket a hidrátképződés megakadályozására. Ilyen eljárásról számolnak be ARSINOV és munkatársai is [396–397], akik a laboratóriumi kísérleteket felhasználva az elegy sűrűségének, dinamikus viszkozitásának adott hőmérsékleten való meghatározására, ill. a szükséges inhibitor mennyisége és koncentrációja eldöntésére matematikai összefüggéseket is kidolgoztak, amelyek ismeretében a hidrátmentes üzemeltetési időszakokra vonatkozóan is következtetni lehetett. Ez az inhibitorösszetétel a meszójaki jégzóna közelében is optimális segédanyaga volt a gáztermelésnek, mint arról SZUMEC is [398] beszámolt.

A só-alkohol inhibitor alkalmazásának elterjedésével figyelmet fordítottak az elegyek a kőzetekre, ill. a kúttalp cementgyűrűjére gyakorolt hatására is. Ilyen vizsgálatok alapján a kútba történő inhibitoradagolás esetén CAREV és MORDOVKAJA [399] a 10% CH_3OH -20% CaCl_2 -70% H_2O + HCl nyomokat tartalmazó elegyet találta legjobbnak.

Az inhibitorveszteségek csökkentése szempontjából az alkoholelegyek, mint pl. etilén-glikol–metanol, ill. izopropil-alkohol–metanol elegyek különböző arányú alkalmazásával BURNÜH és munkatársai [400] értek el jó eredményeket.

Nem hagyható figyelmen kívül, hogy a sótartalmú rétegvizek vagy sóoldatok és metanol elegyének a csővezetékbe való betáplálása esetén a kisózási effektus miatt sókiválás és lerakódás történik. 80°C -nál, vagy ennél alacsonyabb gázhőmérsékletek esetében ez a kristálykiválás megakadályozható, ha a vezetékbe a rétegvíz 10–15%-ának megfelelő mennyiségű 0,5%-os vizes Na_3PO_4 -ot adagolnak. Az erre vonatkozó kutatások KOLESZNYIKOVA [401] nevéhez fűződnek. További keverék-inhibitorok alkalmazási körülményeiről is jelent meg tájékoztatás, pl. KOSELEV és munkatársai [402] 5–20% éter-aldehyd eleggyel kísérleteztek. $0,7-12^\circ\text{C}$ hőmérséklet és $6-80 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ nyomáshatárok között a hidrát disszociációs hőmérsékletének csökkenésére a

$$\Delta Z = kw^n$$

összefüggést találták érvényesnek. Az etán, az etilén és a természetes gázok esetében k értéke a felsorolás sorrendjében 0,53; 0,37 és 0,47, és $n = 1,04; 1,14$, ill. 1,06 értékűnek adódott (Z és w jelentését l. később).

A formaldehidnek a természetes gázok hidrátbontására gyakorolt hatását GAV-^RIJA és munkatársai [403] kísérletezték ki és értelmezték.

A gázkutak termelését zavaró hidrátképződés és egyben a korróziós hatások in-hibeálására HOROSILOV és munkatársai [405] 1 : 1 arányú elektrolit–szénhidrogén emulzióval végzett kísérletei jelentősek. Elektrolitként $250 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ metil-alkohol-lal elegyített 0,5%-os NaCl-oldatot, szénhidrogénként pedig petróleumot használtak. A gázkutak fémalapanyagának korróziós viselkedését $30-80 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet-határok között vizsgálták olyan inhibitoroldatokban, amelyekben a koncentrációt 50 és $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ érték között változtatták. A 95–98%-os korrózió elleni védel-met $300-500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ inhibitor-koncentráció között tapasztalták. Az oldat hid-rátinhibíciós hatását természetes gáznál vizsgálták és megállapították, hogy a tiszta metanolos in-hibeáláshoz képest csak jelentéktelen eltérés tapasztalható. A vizsgált gázrendszer esetében $50-150 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ nyomáshatárok között a hidrát egyensúlyi hőmérsékletének csökkenésében a két módszer közötti eltérés $1 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$ volt. A laboratóriumi eredményeket terepi vizsgálatok is megerősítik.

A permafrost réteg átfűrésével nyert gázkutak hidrátmentes működtetésénél HOROSILOV és munkatársai [406] poliuretán permetként felhordott $1,5-2,5 \text{ cm}$ vastag csőszigeteléssel elérték, hogy alkoholinjektálás nélkül sem képződött gáz-hidrát, noha $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ külső hőmérsékleten dolgoztak a gázgyűjtők. Az alkalmazott poliuretán hőátadási tényezője $0,05 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h}$ értéknél kisebb volt. Ez a módszer csak folyamatosan működő kútnál alkalmazható. A kút hosszabb lezárása vagy újrainyítása esetén a hidrátinhibíciós hatást metil-alkohol beadagolásával biztosították.

Eme rövid általános bevezető után vizsgáljuk meg részletesebben az egyes említett adalékfajtáknak a gázhidrátok stabilitási viszonyaira gyakorolt hatását.

3.2.1. Gázok hatása a stabilitásra

Az ún. *segédgázok* jelenlétében megváltozó hidrátstabilitás kérdésével foglalkozó irodalmi hivatkozások segédgázként elsősorban a nitrogénnek, az oxigénnek és igen csekély mértékben a szén-dioxidnak a hidrátstabilizáló hatását emelik ki, amint azt VON STACKELBERG [67] munkássága alapján már ismertettük.

A Nehézipari Műszaki Egyetemen BEREZC és B. ACHS [269] szisztematikus vizsgálatokat folytattak annak tisztázására, hogy a metán-hidrát stabilitását hogyan befolyásolja a földgázokban előforduló szén-dioxid, ill. mellette a nitrogéntartalom. A vizsgálatokat $0-100 \text{ tf}\%$ CO_2 és $0-70 \text{ tf}\%$ N_2 jelenlétében végezték.

A $\text{CH}_4-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ rendszerben kialakuló gázhidrátok disszociációs nyomására nyert adatokat a 3.4. táblázat tartalmazza. A mérések eredményei a teljes vizsgált nyomásintervallumban igazolják a szén-dioxid stabilizáló hatását a metán-hidrátra. Ez a hatás az $50-70 \text{ tf}\%$ CO_2 -tartalomnál a legintenzívebb. $5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ alatti nyomásoknál a szén-dioxid mennyiségétől függően fokozatosan növekszik a stabilizáló hatás, de $5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ feletti nyomásoknál $5-30 \text{ tf}\%$ CO_2 -koncentrációk között a hidrát stabilitása gyakorlatilag nem változik. Sőt, kismértékben csökken is, és csak ennél nagyobb szén-dioxid-tartalomnál nő meg olymértékben a hidrát stabilitása, hogy a disszociációs hőmérséklet meghaladja mindkét tiszta gázalkotó hidrátjának disszociációs hőmérsékletét. A 70% -nál nagyobb szén-dioxid-tartalmú elegyek-

3.4. táblázat

A $\text{CH}_4\text{--CO}_2$ gázelegy hidrátjainak disszociációs hőmérséklete az összetétel és nyomás függésében [269]

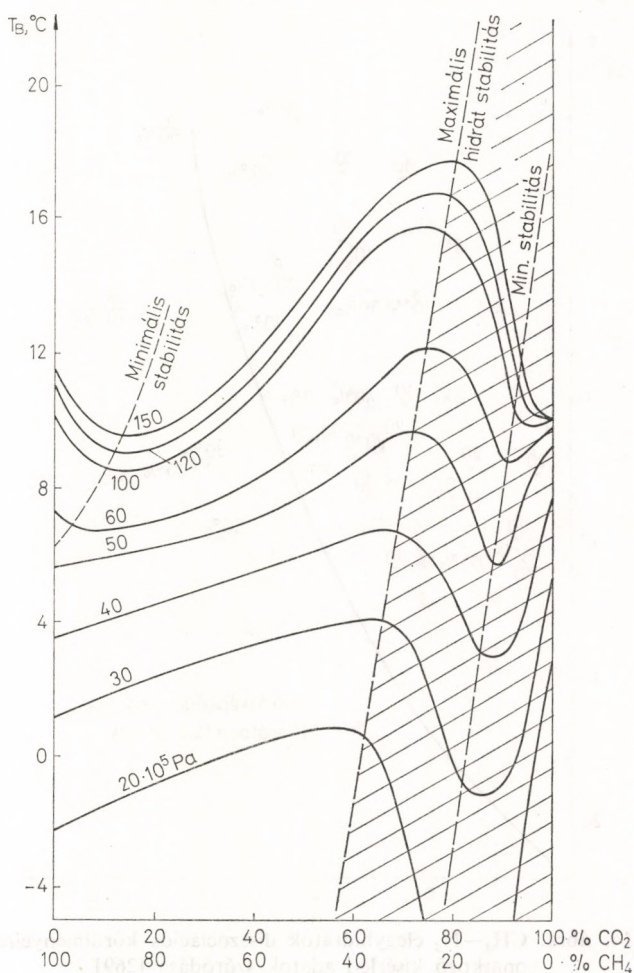
| Gázösszetétel | | Hidrátbomlás hőmérséklete (°C) | | | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| | | $p_{\text{bomlás}}(10^5 \text{ Pa})$ | | | | | | | | | |
| tf % CH_4 | tf % CO_2 | 20,2 | 30,3 | 40,4 | 50,5 | 60,6 | 70,7 | 80,8 | 101 | 121,2 | 151,5 |
| 100 | — | -2,7 | 1,3 | 3,8 | 5,8 | 7,5 | 8,4 | 9,2 | 10,3 | 11,0 | 11,6 |
| 90 | 10 | -2,0 | 1,8 | 4,3 | 6,0 | 6,9 | 7,4 | 7,9 | 8,6 | 9,2 | 9,7 |
| 80 | 20 | -1,5 | 2,3 | 4,6 | 6,1 | 7,1 | 7,7 | 8,2 | 8,8 | 9,4 | 9,9 |
| 70 | 30 | -0,8 | 2,8 | 4,8 | 6,4 | 7,3 | 8,2 | 8,7 | 9,7 | 10,1 | 10,5 |
| 60 | 40 | -0,3 | 3,4 | 5,4 | 6,9 | 8,2 | 9,3 | 9,8 | 10,8 | 11,5 | 11,9 |
| 50 | 50 | +0,2 | 3,7 | 6,1 | 7,8 | 9,3 | 10,5 | 11,4 | 12,7 | 13,4 | 13,8 |
| 40 | 60 | +0,8 | 4,0 | 6,7 | 9,1 | 9,8 | 11,2 | 13,0 | 14,7 | 15,3 | 15,7 |
| 30 | 70 | +4,5 | 3,0 | 7,0 | 9,8 | 11,8 | 13,3 | 14,1 | 15,6 | 16,5 | 17,4 |
| 20 | 80 | -5,0 | -1,8 | 4,4 | 8,3 | 10,4 | 11,8 | 12,7 | 15,1 | 16,3 | 17,7 |
| 10 | 90 | -5,0 | -0,3 | 3,2 | 5,9 | 7,8 | 9,2 | 10,3 | 11,7 | 12,5 | 13,1 |
| — | 100 | 3,8 | 6,6 | 9,0 | 9,7 | 9,85 | 9,95 | 10,0 | 10,2 | 10,4 | 10,5 |

nél a retrográd kondenzáció következtében létrejövő kondenzált fázis már erőteljesen csökkenti az elegyhidrátok stabilitását. A hidrátok stabilitásának az összetétellel való változását jellemző izobárok láthatók a 3.13. ábrán.

A szerzők [269] ugyancsak szisztematikus vizsgálatsorozattal igyekeztek feltárni a $\text{CH}_4\text{--N}_2\text{--H}_2\text{O}$ rendszer hidrátjainak képződési és disszociációs körülményeit a gázelegy összetételének és nyomásának függésében. Az 1–20% N_2 -tartalmú metán hidrátjainál egyáltalán nem tapasztaltak stabilizáló hatást, a nitrogéntartalom kismértékű növelése fokozatosan csökkentette az elegyhidrát disszociációs hőmérsékletét, tehát instabilisabbá tette a hidrátot. A 20%-nál több nitrogént tartalmazó $\text{CH}_4\text{--N}_2$ elegyhidrátoknál a hidrát disszociációs körülményeire vonatkozó kísérleti adatok csak nagy hibával voltak reprodukálhatók, ill. sok esetben erőteljes szóródást mutattak. Ez a jelenség látható a 3.14. ábrán, igazolva, hogy a nitrogénnek a metán-hidrátra gyakorolt stabilizáló hatása nem egyértelmű.

A vizsgálatok során megállapítható volt, hogy a képződő elegyhidrátok nem egységes összetételűek, a felmelegítés során a hidrát bomlási folyamatában a $p\text{--}t$ értékpárok összetartozó értékeiben szakaszos változások (töréspontok) észlelhetők. Több esetben tiszta metán-hidrát létezését is ki lehetett mutatni, sőt, többször előfordult, hogy a szilárd hidrát teljes elbomlásakor a rendszer össznyomása meghaladta a kiindulási nyomás értékét. Ez a jelenség csak úgy érthető meg, ha figyelembe vesszük a jelenlevő gázkomponensek vízbeni oldhatóságát. Kísérletileg bizonyítható, hogy a szénhidrogének vízoldhatóságát a szén-dioxid, a kén-hidrogén és a telítetlen szénhidrogének fokozzák, a nitrogén, a hidrogén és a hélium jelenléte ellenben ezt a hatást csökkenti. A $\text{CH}_4\text{--N}_2\text{--H}_2\text{O}$ rendszerben létrehozott hidrát-képződési folyamatban a hőmérséklet csökkenésével fokozódott a nitrogénnek a vízben való oldódása, eközben folyamatosan kiszorította a már korábban oldott

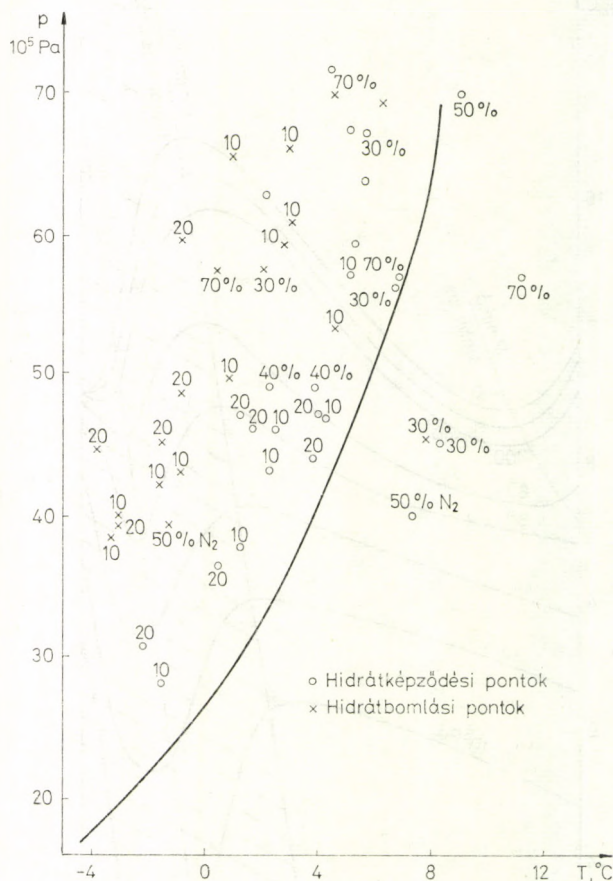
metángázt. A művelet során ható másodlagos tényezők (hűtési sebesség, a víz felületének keverés útján történő megújítása stb.) hatásától függően a kialakuló kristály-hidrátgócok környezetében az oldott gázrészecskék elrendeződése, ill. a gázeleggyel érintkező alapszerkezet eltérő volta miatt a kialakuló hidrát összetétele



3.13. ábra. CH_4 – CO_2 – H_2O rendszerben keletkező hidrátok stabilitásának izobár változása az összetétel függvényében [269]

nem lehetett egységes. A 3.14. ábráról azonban megállapítható, hogy – egyrészt – a nitrogén jelenlétében a metán-hidrát *képződése* mindig alacsonyabb hőmérsékleten következik be, mint tiszta állapotban, – másrészt – a *disszociációs* hőmérséklet növekedése is csak a 20 tf%-nál nagyobb nitrogéntartalomnál fordulhat elő, és pedig annál nagyobb valószínűséggel, minél alacsonyabb nyomáson következik be a hidrát disszociációja. $70 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ nyomás felett azonban ez a stabilizáló hatás már nem mutatható ki.

A kísérletsorozatnak ez az eredménye ellentétben van azzal az irodalmi tapasztalattal, hogy a nitrogén mint igen kis méretű molekulákkal rendelkező gáz, stabilizálja a gázhidrátokat. Ez a tény újból csak megerősíti, hogy a kölcsönhatások egyedi vizsgálata, ill. sokirányú tájékozottság szükséges annak egyértelmű eldöntésére,



3.14. ábra. $\text{CH}_4\text{-N}_2$ elegyhidrátok disszociációs körülményeire vonatkozó kísérleti adatok szóródása [269]

hogy adott gázrendszer milyen körülmények között alkalmas gázhidrát képzésére. A nitrogén önmagában igen instabilis hidrátot képez, és nagy koncentrációban minden valószínűség szerint az elegyhidrátoknál is ez a hatása érvényesül. A stabilizáló hatása azonban mégis csak olyan gázrendszereknél lehet egyértelmű, ahol a domináló komponens H_{II} típusú, tehát csak a klatrátszerkezet nagy üregeiben elrendeződő molekulákat tartalmaz, s így a nitrogén azáltal fokozza a rácson belüli összetartó erőhatásokat, hogy az egyébként üresen maradó kis üregeket tudja betölteni.

3.5. táblázat

H₂S-hidrát kialakulása inhibitoros befolyásolásának főbb adatai BOND és RUSSELL alapján [82]

| Inhibitor | | Hidrátképződés | | Maximális hőmérséklet, ahol még van H ₂ S-hidrát az adott oldatban T _m (°C) |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| anyaga | tömeg % | t(°C) | p(10 ⁵ Pa) | |
| — | — | 10,0 18,0 26,5 29,5 15,0 20,8 28,3 | 3,13 7,27 15,35 22,93 4,85 9,89 22,32 | 29,5 |
| NaCl | 10,0 10,0 10,0 26,4 (tel) 26,4 26,4 26,4 26,4 | 1,7 13,9 21,7 -4,0 3,0 5,0 7,0 7,0 | 2,12 6,67 19,19 4,34 6,87 10,50 13,33 14,85 | 21,7 6,8 |
| CaCl ₂ | 10,0 10,0 10,0 21,1 21,1 21,1 21,1 21,1 36,0 (tel) | 1,7 15,3 22,2 -2,0 4,0 8,0 11,0 11,1 -7,8 | 1,72 7,47 19,39 3,74 6,66 10,40 15,15 16,06 9,09 | 22,2 10,8 - 7,8 |
| metil-alkohol | 16,5 16,5 16,5 | 0,0 10,0 16,9 | 2,83 7,47 15,35 | 17,2 |
| etil-alkohol | 16,5 16,5 16,5 | 7,5 14,7 18,6 | 4,04 9,09 15,15 | 19,3 |
| etilénglikol | 48,5 72,8 | | | 3,3 - 35,0 |
| dietilénglikol | 47,5 71,2 85,5 95,0 | | | 14,4 - 1,1 - 9,0 - 40,0 |
| dextróz | 50,0 50,0 50,0 | 11,7 16,1 19,4 | 7,07 10,20 17,97 | 19,4 |

3.2.2. Elektrolitok hatása a stabilitásra

Mint már említettük, BOND és RUSSELL [82] volt az első, aki részletesen vizsgálta a H_2S -gázhidrát inhibícióját különböző kondenzált fázisú adalékokkal. A kén-hidrogén-hidrát felső négyfázisú egyensúlyi pontja $29,4^\circ C$ -nál található. Ezen a hőmérsékleten a H_2S gőznyomása — amely a hidrátrendszer nyomásával majdnem megegyező — $23,3 \cdot 10^5$ Pa.

Kísérleti eredményeik a 3.5. táblázatban foglalhatók össze.

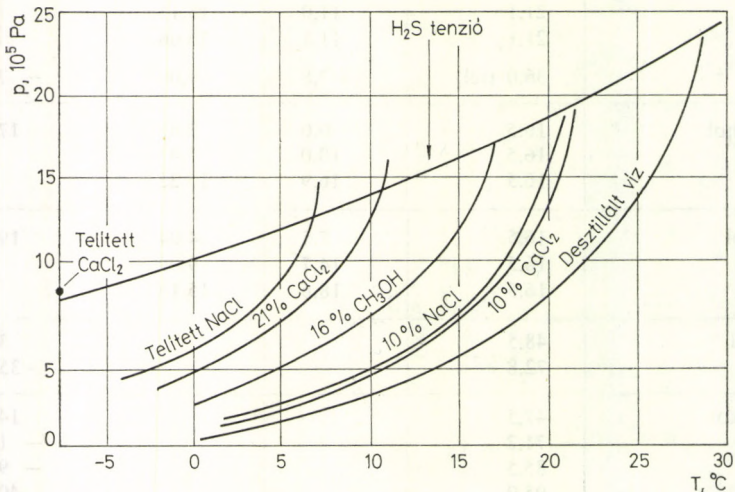
3.6. táblázat

A T_m pont hőmérsékletének csökkenése H_2S -hidrát kialakulásának inhíbeálása esetén [82]

| Inhibitor | T_m absz($^\circ C$) | T_m rel($^\circ C$) | T_m absz($^\circ C$) | T_m rel($^\circ C$) |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| | mól·dm ⁻³ oldatra vonatkoztatva | | tömegalpra vonatkoztatva | |
| NaCl | 4,3 | 1,00 | 8,8 | 1,00 |
| CaCl ₂ | 7,4 | 1,71 | 8,0 | 0,91 |
| CH ₃ OH | 2,5 | 0,57 | 9,5 | 1,08 |
| C ₂ H ₅ OH | 2,9 | 0,68 | 7,8 | 0,89 |
| C ₂ H ₆ O ₂ | 3,1 | 0,73 | 6,1 | 0,69 |
| C ₄ H ₁₀ O ₃ | 3,1 | 0,73 | 3,6 | 0,41 |
| dextróz | 3,1 | 0,71 | 2,0 | 0,23 |

A vizsgálatok alapján a szerzők megállapították, hogy inhibitor nélküli rendszerknél a mérés pontosságát nem befolyásolta a víz és a hidrát relatív mennyisége. A vizsgálati eredmények grafikus ábrázolása a 3.15. ábrán látható.

Az egyensúlyi $p-t$ görbék valamennyi oldatnál metszik a folyékony H_2S gőznyomásgörbéjét. A metszéspont helyzetének eltolódása (T_m) az inhibitor anyagi



3.15. ábra. H_2S -hidrát kialakulásának inhibitoros befolyásolhatósága [82]

SPE-AIME engedélyével

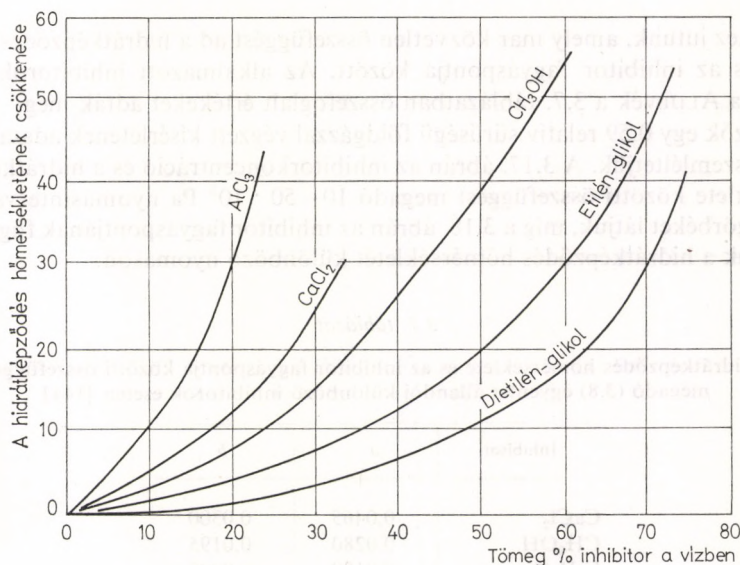
minőségétől és koncentrációjától függ. Ha T_m az a maximális hőmérséklet, amelyenél a szilárd hidrát az adott oldattal egyensúlyban lehet, akkor a kísérleti adatokból meghatározható a T_m csökkenése az oldat $\text{mól} \cdot \text{dm}^{-3}$, ill. tömeg %-os értékeire vonatkoztatva. Ezeket az adatokat foglalja össze a 3.6. táblázat.

Mint hogy a felsorolt anyagok közül legolcsóbb a nátrium-klorid, a szerzők ezt választották összehasonlítási alapul az inhibíciós hatások értékelésére. A sók közül a NaCl és a CaCl_2 mutatta a legerőteljesebb inhíbeáló hatást, és jelenlétükben relatíve kb. azonos mértékben csökkent a H_2S -hidrát képződési hőmérséklete.

MAKOGON és munkatársai [157] gázvezetéki gázokra vonatkozó hidrátinhibíciós kísérleteinek eredményeit – vagyis azt, hogy az alkalmazott adalékanyagok a koncentrációjuktól függően milyen mértékben csökkentik a hidrátképződés hőmérsékletét – mutatja be a 3.16. ábra.

A 3.16. ábra alapján is megállapítható, hogy az egyik leghatásosabb hidrát-inhibitor a kalcium-klorid lenne, korrozív hatása miatt azonban a földgáztermelés és szállítás gyakorlatában nem alkalmazható. Figyelemre méltó ezzel kapcsolatban MAKOGON [157] azon megállapítása, hogy az igen hatásos 30–35% CaCl_2 -tartalmú oldat korróziós hatása pl. 0,5% NaNO_2 adagolásával mintegy 15-ször; 1,5% NaNO_2 jelenlétében pedig 40-szer kisebb mértékűvé tehető.

KOSZTYUK és munkatársai [270] a propán-hidrát-képződés „kritikus pontjának” (felső négyfázisú egyensúlypont) 0–30 tömeg % NaCl jelenlétében való változását vizsgálták és értékelték. Megállapításaik szerint összefüggés áll fenn a sóoldatok fagyáspontja és a propán-hidrát képződésére gyakorolt inhibíciós hatás mértéke között. Az eredményeket úgy összegezték, hogy a sókoncentrációtól függetlenül az oldat fagyáspontja és a hidrátképződés hőmérséklete között a különbség mindig 4,5–6,5 °C.



3.16. ábra. Az inhíbeáló adalékanyagok hidrátképződést csökkentő hatása az összetétel függvényében [157]

A különböző hidrátinhibitorok hatásmechanizmusának összefüggésben kell lennie a víz gőznyomását csökkentő hatásukkal, és így közvetve az oldat fagyáspontjával is.

ALIJEV és munkatársai [144] a természetes gázokkal végzett kísérleteik során az inhibitor fagyáspontja és a hidrátképződés hőmérséklete közötti összefüggések tisztázására törekedtek. Inhibitorként CaCl_2 -ot, metanolt, etilén-glikolt és dietilén-glikolt alkalmaztak, és ezek koncentrációja és fagyáspontja között a következő összefüggést állították fel:

$$t_f = -ak^2, \quad (3.6)$$

ahol t_f az oldat fagyáspontja °C-ban, k az inhibitor tömeg %-os koncentrációja, az a pedig anyagi minőségtől függő állandó.

A hidrátképződés hőmérséklete és az inhibitor koncentrációja között ugyanakkor a

$$t_H = -bk^2 + c \quad (3.7)$$

összefüggést találtak érvényesnek, ahol t_H a hidrátképződés hőmérséklete °C-ban, k az inhibitor tömeg %-os koncentrációja, b pedig egy olyan koefficiens, amely az inhibitor anyagi sajátosságait veszi számításba, és az egyenletből következően c a hidrátképződés $k = 0$, azaz inhibitormentes közegben jellemző – nyomástól függő – hőmérsékletét fejezi ki.

A (3.6) és (3.7) egyenlet összevonásával a

$$t_H = \frac{b}{a} t_f + c \quad (3.8)$$

egyenlethez jutunk, amely már közvetlen összefüggést ad a hidrátképződés hőmérséklete és az inhibitor fagyáspontja között. Az alkalmazott inhibitorok anyagi állandóira ALIJEVÉK a 3.7. táblázatban összefoglalt értékeket adták meg.

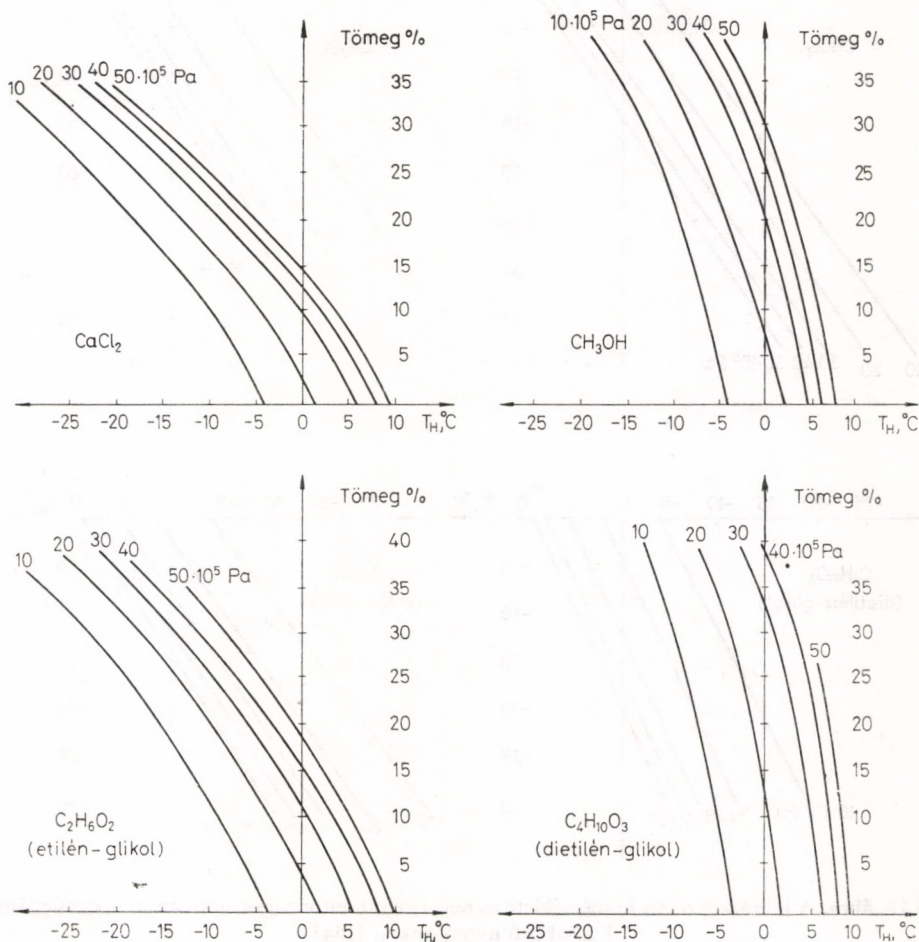
A szerzők egy 0,59 relatív sűrűségű földgázzal végzett kísérletének adatait grafikusán is szemléltetjük. A 3.17. ábrán az inhibitor koncentráció és a hidrátképződés hőmérséklete közötti összefüggést megadó $10 - 50 \cdot 10^5$ Pa nyomásintervallumba tartozó görbéket látjuk, míg a 3.18. ábrán az inhibitor fagyáspontjának függésében ábrázoljuk a hidrátképződés hőmérsékletét különböző nyomáson.

3.7. táblázat

A hidrátképződés hőmérséklete és az inhibitor fagyáspontja közötti összefüggést megadó (3.8) egyenlet állandói különböző inhibitorok esetén [144]

| Inhibitor | a | b |
|-------------------------------------|--------|--------|
| CaCl_2 | 0,0465 | 0,0300 |
| CH_3OH | 0,0280 | 0,0195 |
| $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ | 0,0150 | 0,0090 |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ | 0,0100 | 0,0050 |

ANDRJUSCSENKO és VASZILCSENKO [145] a gyakorlatban leginkább elterjedt hidrátinhibitorokat olcsóbb, de nem kevésbé hatásos adalékanyagok alkalmazásával igyekezett kiküszöbölni, elsősorban az elektrolitoldatoknak a víz szerkezetére gyakorolt fellazító hatását véve figyelembe. Termodinamikai számítások alapján bebizonyították, hogy a leghatásosabb inhibitorok az alkáli-, és alkáliföldfémek, az

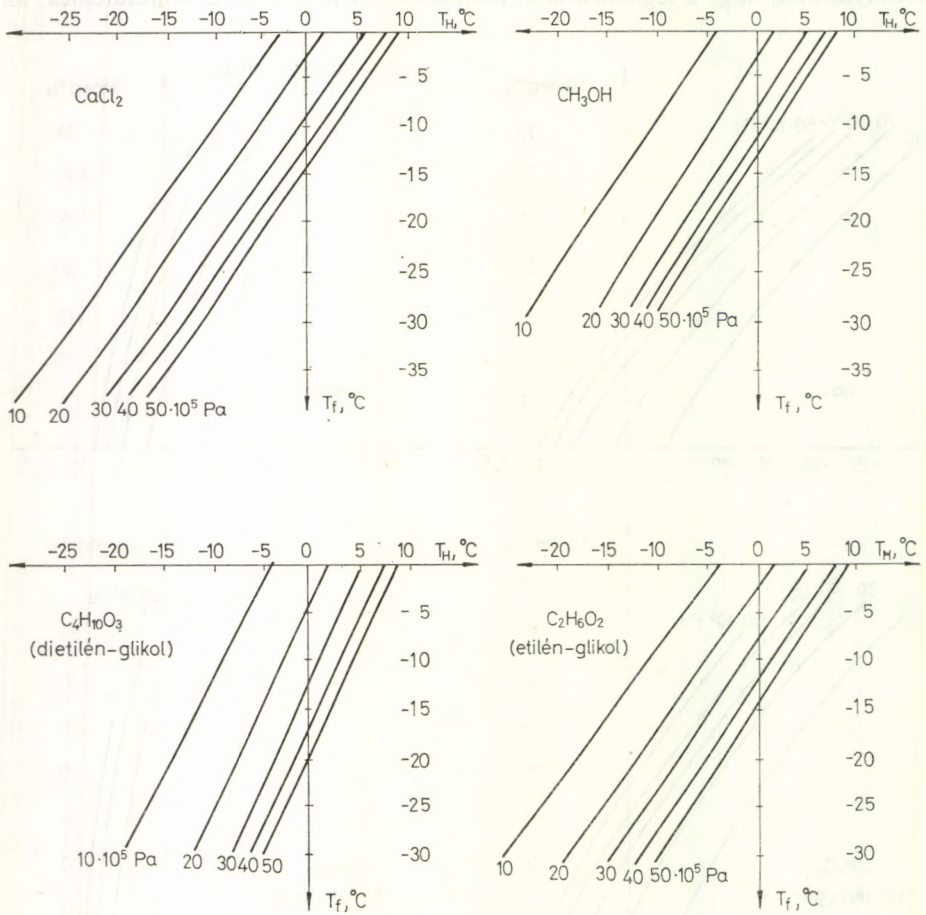


3.17. ábra. Az inhibitor-koncentráció és a hidrátképződés hőmérséklete közötti összefüggés különböző nyomásoknál négy különböző inhibitor esetén 0,59 relatív sűrűségű földgázra [144]

ammónium, valamint a cinkcsoport fémjeinek *kloridjai* és *bromidjai*. Egyszerű gáz-hidrátoknál felhasználhatók az alkálifémek, a vas, ill. a nikkell *sulfátjai* is. A kloridokhoz hasonlóan jó eredményeket értek el a kalcium, a magnézium és az alumínium *nitrátjaival* is. Ezek közül a sók közül relatíve olcsón beszerezhetők a nátrium, az ammónium, a kalcium és a magnézium kloridjai. Az ammónium-kloridot, mivel korróziós szempontból igen agresszív, üzemi körülmények között nem célszerű fel-

használni, a többi vegyület azonban szénacél vezetékeknél, természetes gázok jelenlétében veszélyes korróziót nem eredményezett.

Az ammóniumsók általában igen jó inhibitorok, de alkalmazhatóságukat az is korlátozza, hogy a gázközegben igen gyakran előforduló szén-dioxiddal képződő



3.18. ábra. A hidrátképződés hőmérséklete és négyféle inhibitor fagyáspontjának összefüggése különböző nyomásokon [144]

karbonátjaik, ill. hidrogén-karbonátjaik a gázvezetékek eltömődését eredményezhetik.

A szerzők megállapították, hogy valamennyi sóoldatnál meghatározható egy olyan kritikus koncentráció, amelynél megszűnik a hidrátképződés lehetősége, bármilyen nagy nyomáson vagy alacsony hőmérsékleten végezzék is a kísérletet. Ez olyan koncentrációt jelent – az ún. „teljes hidratáció határát” (lásd. 2.3.2 fejezet) – amelynél az elektrolitoldatban már minden vízmolekula lekötődik a só ionjainak hidrátburkában, ezáltal teljesen megszűnik a klatrátszerkezet kialakulásának

3.8. táblázat

Néhány elektrolit kritikus összetételértékei [145]

| Só | krit. konc. (tömeg %) | $n_{H_2O}/n_{só}$ | n_{H_2O}/n_{ion} |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------------|--------------------|
| CaCl ₂ | 26,0 | 17,8 | 5,93 |
| MgCl ₂ | 23,0 | 13,7 | 4,56 |
| Ca(NO ₃) ₂ | 34,0 | 17,4 | 5,80 |
| LiCl | 17,0 | 11,5 | 5,75 |
| NaCl | 22,0 | 11,8 | 5,90 |

lehetősége. Néhány vizsgált elektrolit általuk megadott kritikus koncentráció értékei a 3.8. táblázatban láthatók.

A kisózás – ill. ami ezzel szorosan kapcsolatos, az oldhatóság – és a hidrat-képződés inhibeálása közötti kvantitatív kapcsolattal MAKOGON [158] foglalkozott behatóan, és bevezette a kisózási aktivitás fogalmát, amelyet 1 grammnyi kationra (A_p), ill. 1 mólnyi kationra (A_m) vonatkoztatott. A számításai alapján kapott értékeket a 2.2. táblázat 4., 5. és 6 sora adja meg.

Ha adott azonos anionú sókra el akarjuk végezni a kisózási aktivitás összehasonlítását, akkor módszerével a megfelelő K_aX_b sók 1 grammra vonatkoztatott $A_{K_aX_b}$ kisózási aktivitását a

$$A_{K_aX_b} = A_p \frac{a \cdot M_K}{a \cdot M_k + b \cdot M_x} = A_p \frac{a \cdot \text{a kation moláris tömege}}{\text{a só moláris tömege}} \quad (3.9)$$

képlet alapján kell számolnunk.

Az így nyert értékeket a különböző fém-kloridokra a 2.2. táblázat 8. sora tartalmazza. Eszerint a vízmentes fém-kloridok kisózási aktivitásának és ezzel együtt az inhibeálási effektivitásának sorrendje:



Kissé más sorrendet mutat BEREZC-nek [282] a kationok és az anionok $\frac{z}{r^2}$ értékeit felhasználó és egy mólra vonatkozó:

$$A'_{K_aX_b} = \frac{n_K \frac{z_K}{r_K^2} + n_X \frac{z_X}{r_X^2}}{(n_L + n_X)} \quad (3.10)$$

$$A''_{K_aX_b} = \frac{n_K \frac{z_K}{r_K^2} + n_X \frac{z_X}{r_X^2}}{(n_K + n_X) M_{só}} \quad (3.11)$$

egyenlete alapján történő számítása. ($M_{só}$ a só moláris tömege grammokban.)

Eszerint (lásd a 2.2. táblázat 10. sorát) $\text{BeCl}_2 > \text{LiCl} > \text{AlCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{KCl}$ az inhibálás effektivitásának sorrendje.

Az ezúton végzett számítás értékei, ill. sorrendje azért tűnik valószínűbbnek, mert az egyenlet jobban figyelembe veszi az ionok felületi töltéssűrűségét, ill. térerejét, ami végeredményben az egyik fő tényezője a pozitív hidratációs, ill. más szóhasználatlaltal a „structure maker”, szerkezetképző effektusnak és ezen keresztül a vízszerkezet elektrolit általi perturbálásának.

A CaCl_2 pozitív hidratációs hatásának tulajdonítható, hogy alacsony nyomású gázvezetékekben a CaCl_2 sokkal hatásosabb a jég- és hidrátképződés megakadályozására, mint az alkoholok. ATONOV és SZOLDATOV [407] egy nomogramot is szerkesztettek, amelyen a 30%-os CaCl_2 -oldat fagyáspontja T és p függésében meghatározható.

3.2.3. Alkoholok hatása a stabilitásra

Az alkoholokat – elsősorban a metil-alkoholt és a glikolokat – főként a földgáziparban alkalmazzák inhibitoroként a hidrátképződés megakadályozására. Az ezzel kapcsolatos első számítások HAMMERSCHMIDT [271, 272], POLDERMAN [273] és PIEROEN [95] nevéhez fűződnek, akiknek munkái alapján a gázhidrátok képződési hőmérsékletének az inhibitor koncentrációjától függően bekövetkező csökkenése a

$$\Delta t = \frac{K \cdot s}{M(100 - s)} \quad (3.12)$$

egyenlet alapján jó közelítéssel meghatározható.

Az egyenletben Δt a gázhidrát képződési hőmérsékletének csökkenése °C-ban, K az inhibitor anyagi minőségétől és a hidrát képződéshőjétől függő állandó, s az inhibitor tömeg%-os összetétele a folyadékfázisban és M az inhibitor moláris tömege. A K konstans értékeit HAMMERSCHMIDT és MAKOGON [158, 271, 272] számítási adataira a 3.9. táblázat tartalmazza. Az eltérések oka a szerzők adataiban – legalábbis nagyrésztben – abból adódhat, hogy HAMMERSCHMIDT °F-ben, MAKOGON pedig °C-ban számolt.

A gázvezetékbe adagolandó alkoholmennyiség meghatározásához nem elegendő csak a folyadékfázisra vonatkozó számításokat elvégezni, hanem arra is figyelemmel kell lenni, hogy pl. a metanolnak egy bizonyos hányada a gázfázisba jut, mert

3.9. táblázat

A (3.12) egyenlet K konstansának értékei különböző inhibitorok esetén

| Inhibitor | K [271,272] | K [158] |
|--------------------------------|---------------|-----------|
| metanol, etanol és izopropanol | 2335 | 1228 |
| etilénglikol | 2700 | 2195 |
| dietilénglikol | 4000 | 2425 |
| trietilénglikol | 5400 | 2195 |

relatív nagy a gőznyomása. S minthogy az inhibíciós hatás — főleg az alkoholoknál — erősen nyomásfüggő, az alkoholinjektálás tervezéséhez ismerni kell az áramló gáz hidrát karakterisztikáját is.

HAMMERSCHMIDT [272] nyomán egy ilyen számítás menete egy 0,675 relatív sűrűségű földgázra a 3.10. táblázattal szemléltethető.

A 3.10. táblázat értékei közül az első három a kiindulási adatokat adja meg; a 4. az 1. és 2. adat alapján a 3.19/d ábrából, az 5. az 1. és a 3. adat alapján ugyancsak a 3.19/d ábrából számítható; a 6. adat a 4. és az 5. adat különbsége; a 7. adat, az 1. adatból és a 3.19/a ábrából számítható; a 8. adat a 7. és a 3. adat különbsége; a 9. adat a 8. adat alapján a 3.19/b ábrából, a 10. adat az 1. és 3. adat alapján a 3.19/c ábrából számítható; a 11. adatot a 9. és 10. adat szorzata, a 12. adatot a 6. és 9. adat szorzatának 100-al való osztása után kapott eredményből kivont 9. adat, a 13. adatot pedig a 11. és 12. adat összege szolgáltatja.

HAMMERSCHMIDT munkáját továbbfejlesztve MAKOGON és SZARKISZJANC [157] olyan összefüggést is közöl, amelynek alapján az adott körülmények között szükséges alkohol mennyisége számítható az

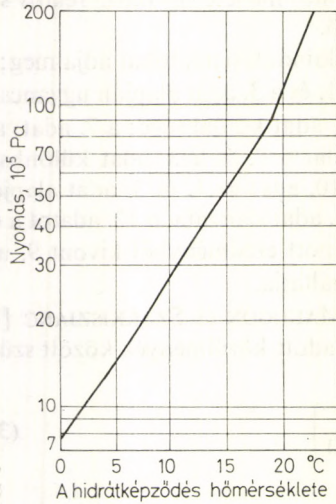
$$e_M = x \left(\alpha + \frac{\Delta e}{100} \right) \quad (3.13)$$

3.10. táblázat

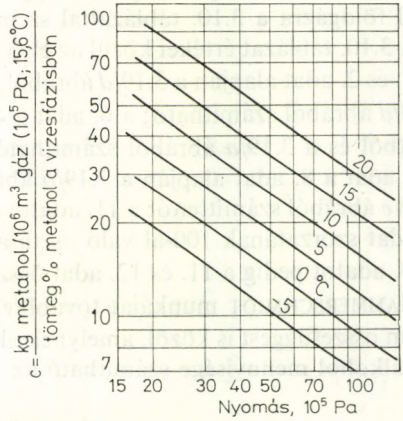
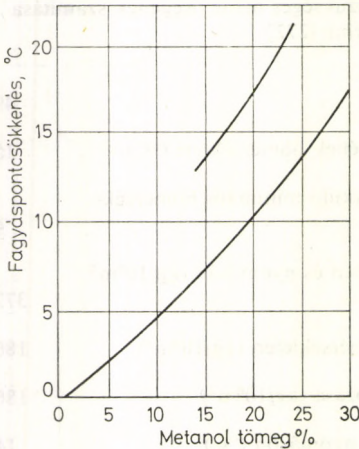
A gázvezetékbe adagolandó alkoholinhibitor szükséges mennyiségének számítása
HAMMERSCHMIDT szerint [272]

| | | |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. | a gáz üzemi nyomása (10^5Pa) | 49,69 |
| 2. | a gáz harmatpontja, ill. vízzel való telítődésének hőmérséklete ($^{\circ}\text{C}$) | 15,6 |
| 3. | a termelési vagy szállítási folyamatban kialakuló minimális hőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$) | 4,4 |
| 4. | a gáz vízgőztartalma a telítődés hőmérsékletén és nyomásán ($\text{kg}/10^6 \text{m}^3$ gáz) | 372 |
| 5. | a gáz vízgőztartalma a minimális üzemi hőmérsékleten ($\text{kg}/10^6 \text{m}^3$) | 186 |
| 6. | az előbbi két adatból a vízgőztartalom változása ($\text{kg}/10^6 \text{m}^3$) | 186 |
| 7. | a gázhidrátképződés hőmérséklete az üzemi nyomáson ($^{\circ}\text{C}$) | 14,4 |
| 8. | az oldat kívánt mértékű fagyáspontcsökkentése ($^{\circ}\text{C}$) | 10,0 |
| 9. | az előbbihez szükséges metanolkoncentráció a foly. fázisban (tömeg %) | 19,9 |
| 10. | a metanol fázisegyensúlyi viszonya a p és t függésében | 18,7 |
| 11. | a metanol koncentrációja a gázfázisban ($\text{kg}/10^6 \text{m}^3$) | 373 |
| 12. | a metanolkoncentráció a vizes fázisban ($\text{kg}/10^6 \text{m}^3$) | 46,2 |
| 13. | a metanolinjektálás sebessége ($\text{kg}/10^6 \text{m}^3$) | 419 |

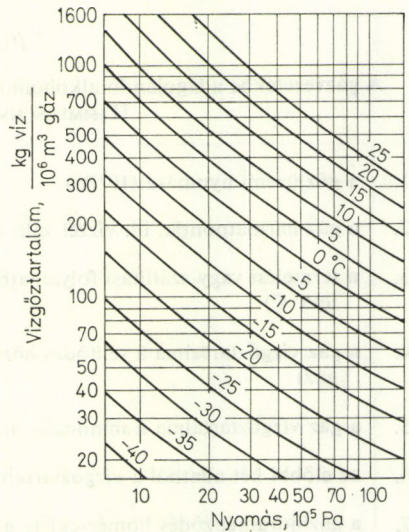
egyenlet szerint, ahol e_M a fajlagos metanolszükséglet, ($\text{kg}/1000 \text{ m}^3$), x a metanol tömeg %-os összetétele a vizes fázisban (grafikus adatok alapján), $\alpha = e_{MG}/x$ a gáz telítéséhez szükséges metanolkoncentráció és az x hányadosa (grafikus meghatáro-



a)



b)

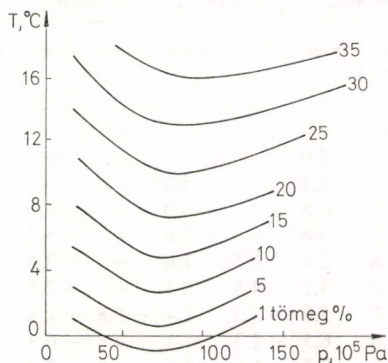


3.19. ábra. Hidrátinhibeáló alkohol adagolásának megtervezéséhez szükséges egyes alapadatok kiszámítására szolgáló segéddiagramok HAMMERSCHMIDT alapján [272]

zással); $\Delta e = e_n - e_k$, ahol e_n a gáz kezdeti, e_k pedig a metanolinjektálás helyénél a gáz nedvességtartalma; így Δe tehát a gázáramban a folyadék nedvességtartalma a metanol bevezetési helyénél $\text{kg}/1000 \text{ m}^3$ egységben kifejezve. A hidrátképződés megakadályozására a napi metanolszükségletet a

$$Q_M = Q_{MG} + Q_{MF} = e_M Q \quad (3.14)$$

összefüggéssel adják meg [157], ahol Q a gázhozam nagysága $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{nap}^{-1}$ egységben, $Q_{MG} = Qx\alpha$ a gázfázis telítéséhez szükséges metanolmennyiség ($\text{kg} \cdot \text{nap}^{-1}$); $Q_{MF} = Q\Delta e_{x/100}$ a folyadékfázist telítő metanol mennyisége ($\text{kg} \cdot \text{nap}^{-1}$), és ezek összegzéseként nyerik a Q_M értékét, amely a gázáramba bevezetendő összes metanol mennyiségének felel meg $\text{kg} \cdot \text{nap}^{-1}$ egységekben.



3.20. ábra. A metanoltartalom és a nyomás hatása a metán-hidrát képződési hőmérsékletére [158]

A gázhidrátképződés fázissajátosságainak az alacsonyabb szénatomszámú alkoholok jelenlétében bekövetkező változásairól KRASZNOV és KLIMENYUK [410] jelentetett meg közleményt. Egy korábbi munkájukban [408] már konkrét kísérleti eredményeiket is közölték a $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ hidrátrendszernek metanollal történő inhibíálásával kapcsolatban. Megállapították, hogy a kivált hidrát mennyisége (263 K és $3,5 \text{ bar}$ gáznyomásnál) $0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ metanolkoncentrációig növekszik, $0,4 - 1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ alkoholtartalom között csökken, és $1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -esnél töményebb alkohololdatokban a propán hidrátja már teljes mértékben feloldódik.

A természetes gázok jég jelenlétében bekövetkező hidrátképződését vizsgálva [409] arra a megállapításra jutottak, hogy kis mólszázalékú alkoholos oldatok alkalmazásánál itt is fokozódik a hidrátképződés, és jó inhibíciós hatást $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ -nál csak $27 \text{ mól}\%$ -nál töményebb metanololdattal tudtak elérni.

MAKOGON egy későbbi munkájában [158] részletesen vizsgálta a metanol inhibeáló képességének a gáznyomással való változását is. A 3.20. ábrán látható a metanoltartalom és a nyomás hatása a metán-hidrát képződési hőmérsékletére, azaz a megfelelő Δt $^\circ\text{C}$ értékre. Az ábráról nyilvánvaló, hogy kis metanolösszetételnél ($\leq 3\%$) fellép az a jelenség – és nemcsak metán, hanem földgáz esetében is –, hogy a gáz hidrátképződési hőmérséklete a $37,5 - 116,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ nyomáshatárok között nemhogy csökkenne, hanem éppen hogy növekszik (azaz a Δt kisebb, mint nulla), tehát a hidrát itt stabilizálódik. MAKOGON [158] ezekkel a kísérletekkel is azt kívánta bizonyítani, hogy az inhibitor hatása függ a gáz vízbeni oldhatóságától, ill. a gáz-víz rendszer kölcsönhatásából kialakuló oldatszerkezet megváltoztatásával értelmezhető.

BERECZ és B. ACHS [274] mérési adatai is azt bizonyítják, hogy a nyomás növekedésével a metanol inhibíciós hatása egy határig csökken. Kísérleteiket egy $98,0\%$

3.11. táblázat

A metanolkoncentráció hatása a CH₄-hidrát képződési és bomlási hőmérsékletére [274]

| A gáz nyomása (10 ⁵ Pa) | Metanolkoncentráció | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| | 0% | | 5 tf% = = 4t% | | 10 tf% = = 8,14 t% | | 15 tf% = = 12,13t% | | 20 tf% = = 16,3t% | | 25 tf% = = 20,3t% | |
| | t _{képz.} | t _{boml.} | t _{képz.} | t _{boml.} | t _{képz.} | t _{boml.} | t _{képz.} | t _{boml.} | t _{képz.} | t _{boml.} | t _{képz.} | t _{boml.} |
| 15,15 | — | -6,0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 20,20 | — | -2,7 | — | -7,7 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 25,25 | — | -0,5 | — | -5,0 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 30,30 | -5,8 | +1,3 | — | -2,7 | — | -5,8 | — | — | — | — | — | — |
| 35,35 | -4,3 | 2,6 | — | -0,8 | — | -4,0 | — | -6,8 | — | — | — | — |
| 40,40 | -3,0 | 3,8 | — | 0,8 | — | -2,6 | — | -5,2 | — | — | — | — |
| 45,45 | -1,8 | 5,0 | -4,8 | 2,4 | -6,5 | -1,0 | — | -3,6 | — | -6,5 | — | — |
| 50,50 | -0,8 | 5,8 | -3,0 | 3,7 | -4,5 | +0,1 | — | -2,5 | — | -5,3 | — | — |
| 55,55 | ±0,0 | 6,7 | -1,7 | 5,0 | -3,3 | 1,4 | -5,8 | -1,4 | — | -4,1 | — | — |
| 60,60 | 0,9 | 7,5 | -0,6 | 6,3 | -2,3 | 2,4 | -4,8 | -0,3 | — | -3,1 | — | -5,9 |
| 65,65 | 1,7 | 8,0 | +0,5 | 7,3 | -1,5 | 3,2 | -4,0 | 0,4 | — | -2,3 | — | -5,1 |
| 70,70 | 2,2 | 8,4 | 1,7 | 8,0 | -0,7 | 3,9 | -3,2 | 1,0 | — | -1,7 | — | -4,4 |
| 80,80 | 3,2 | 9,2 | 3,7 | 9,3 | 1,2 | 5,1 | -1,8 | 2,2 | — | -0,7 | — | -3,2 |
| 90,90 | 3,8 | 9,8 | 5,1 | 9,9 | 2,5 | 5,8 | -0,7 | 2,9 | — | 0,1 | — | -2,3 |
| 101,00 | 4,3 | 10,3 | 5,8 | 10,0 | 3,2 | 6,3 | 0,1 | 3,4 | — | 0,6 | — | -1,9 |
| Az oldatok fagyáspontja | 0°C | | -2,5°C | | -4,9°C | | -7,8°C | | -11°C | | -16°C | |

metán tartalmú száraz földgáz és a tiszta szén-dioxid-gáz hidrátképződési és disszociációs körülményeire vonatkozólag végezték el. Mérési adataikat a 3.11., ill. a 3.12. táblázatban mutatjuk be. A gázok hidrátjainak disszociációjára jellemző hőmérsékletcsökkenés a 3.21., ill. a 3.22. ábrákon látható.

Az ábrákból ugyancsak nyilvánvaló, hogy a főleg metánból álló földgáznál is a 4 tömeg%-nál kisebb metanolkoncentráció esetén a 70–100 · 10⁵ Pa nyomáshatárok között legkisebb az inhibíciós hatás, sőt itt még kismértékű stabilizáció is fel lép, ami még szembetűnőbb a 3.23. ábrán.

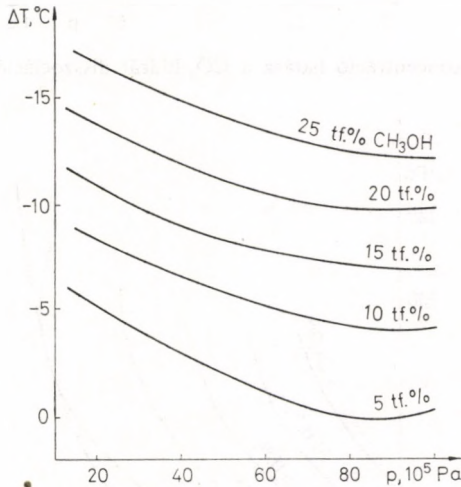
A szén-dioxid-hidrátok metanos inhiválásánál azt tapasztalták [274], hogy ennél a gáznál a metanol hatására bekövetkező hidrátképződési, ill. bomlási hőmérsékletcsökkenés kisebb mértékű, mint a metán-hidrátnál, de 20–30 · 10⁵ Pa nyomáshatárok között itt is minimális ez a hatás. A CO₂-gáznál a hőmérsékletcsökkenés következtében lekondenzálódó CO₂-fázis megjelenése miatt meghatározott nyomásértéknél a különböző koncentrációjú metanololdatok inhibíciós hatása már függetlenné válik a nyomástól.

MAKOGON [158] a metanol – és a CaCl₂ – inhibíciós hatásának mértékére a metán és a 0,6 relatív sűrűségű földgázok esetére általánosított diagramokat is szerkesztett (lásd 3.24/a – d ábrák), ahol felhasználva a statisztikus termodinamikai

3.12. táblázat

A metanolkoncentráció hatása a CO₂-hidrát képződési és bomlási hőmérsékletére [274]

| Gáznomás pCO ₂ (10 ⁵ Pa) | Metanolösszetétel | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| | 0% | | 5 tf% = = 4t% | | 10 tf% = = 8,1t% | | 15 tf% = = 12,1t% | | 20 tf% = = 16,3t% | | 25 tf% = = 20,3t% | |
| | t _{képz.} | t _{boml.} | t _{krpz.} | t _{boml.} | t _{képz.} | t _{boml.} | t _{képz.} | t _{boml.} | t _{képz.} | t _{boml.} | t _{képz.} | t _{boml.} |
| 15,15 | -4,2 | 2,0 | — | -3,0 | — | -5,4 | — | — | — | — | — | — |
| 20,20 | -2,6 | 3,8 | — | -0,8 | — | -2,8 | — | -5,2 | — | -7,6 | — | — |
| 25,25 | -1,4 | 5,0 | — | 0,9 | — | -1,3 | — | -3,8 | — | -6,4 | — | -9,0 |
| 30,30 | -0,5 | 6,6 | -3,9 | 2,4 | -5,6 | 0,1 | — | -2,4 | — | -4,7 | — | -7,1 |
| 35,35 | 0,4 | 7,7 | -2,8 | 3,2 | -4,2 | 0,8 | — | -1,6 | — | -3,8 | — | -6,0 |
| 40,40 | 1,0 | 9,0 | -2,1 | 3,9 | -3,5 | 1,4 | — | -0,4 | — | -2,5 | — | -4,7 |
| 45,45 | 1,4 | 9,6 | -1,6 | 4,3 | -2,9 | 1,5 | — | 0,2 | — | -1,9 | — | -4,1 |
| 50,50 | 1,5 | 9,7 | -1,3 | 4,5 | -2,6 | 1,6 | — | 0,3 | — | — | — | — |
| 55,55 | 1,6 | 9,8 | -1,6 | 4,6 | -2,5 | 1,6 | — | 0,4 | — | — | — | — |
| 60,60 | 1,65 | 9,83 | -1,7 | 4,7 | -2,4 | 1,6 | — | 0,5 | — | — | — | — |
| Az oldat fagyás- pontja | 0,0 °C | | -2,5 °C | | -4,9 °C | | -4,9 °C | | -11,0 °C | | -16 °C | |



3.21. ábra. A metanolkoncentráció hatása a metán-hidrát disszociációs hőmérsékletére [274]

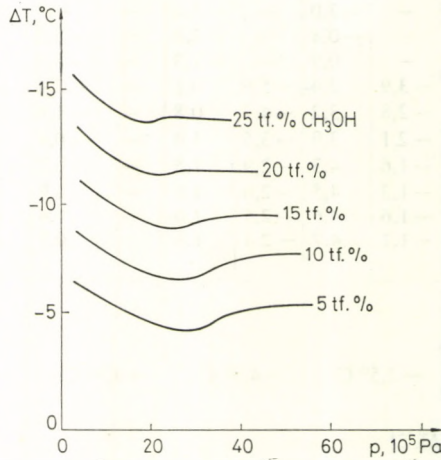
számításokból kapott eredményeket, két függvény – a lnz és az y – hőmérséklet-függését vette fel az inhibitor koncentrációk, ill. a nyomás állandósága mellett. Az ábrákon a z vonalak mutatják be a ln z hőmérsékletfüggését különböző állandó inhibitor összetétel mellett, és az y vonalak mutatják be az y hőmérsékletfüggését különböző nyomások mellett. Lévéen a statisztikus termodinamikai számítások

szerint a hidrátképződés kezdeti feltétele

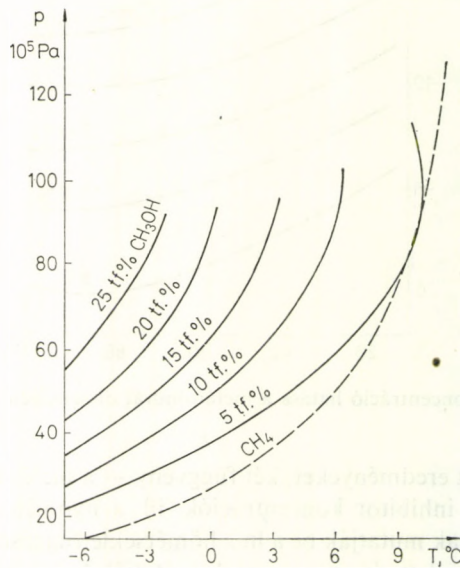
$$\ln z = y, \quad (3.15)$$

a z görbék és y görbék metszéspontjának abszcisszaértékei adják meg adott inhibitor-koncentráció és nyomás esetén a hidrátképződés kezdeti hőmérsékletét.

A 3.24/a és c ábra a metán, a 3.24/b és d ábra pedig egy 0,6 relatív sűrűségű földgáz CaCl_2 elektrolittal, ill. metanollal történő inhibálásának esetére vonatkozik.

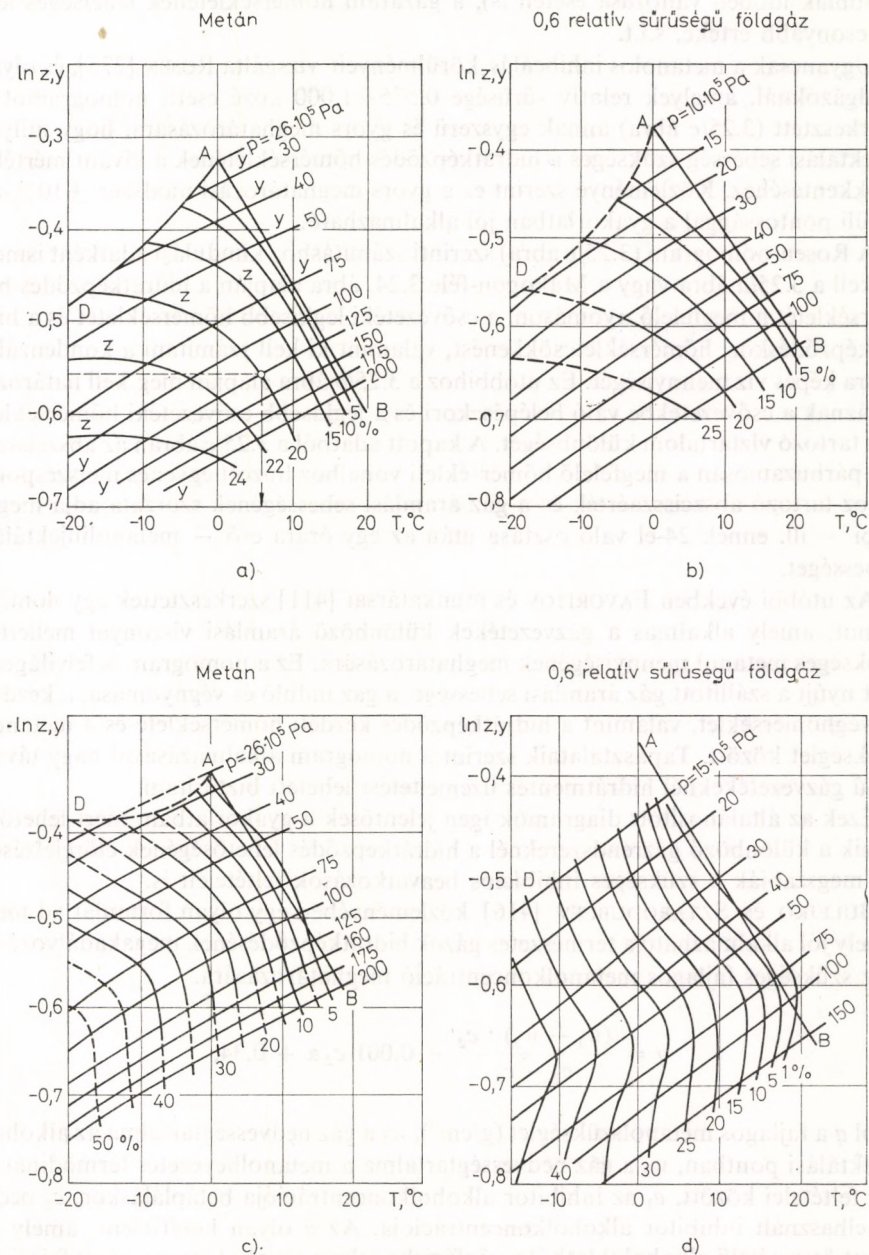


3.22. ábra. A metanolkoncentráció hatása a CO_2 -hidrát disszociációs hőmérsékletére [274]



3.23. ábra. A metanolkoncentráció hatása a metán-hidrát disszociációs egyensúlyára [274]

Az ábrákon az *AB* görbe a tiszta vízhez tartozó hidrátképződési hőmérsékleteket adja meg különböző nyomásokon, az *AD* görbe pedig nem más, mint az inhibitor oldat fagyáshőmérsékletének nyomásfüggése.



3.24. ábra. A rendszerben fellépő gázhidrátképződés kezdeti feltételeinek meghatározására szolgáló diagramok MAKOGON [158] alapján; a) CaCl_2 , b) metanol, c) metanol, d) CaCl_2 inhibitor

A 3.24. ábrák segítségével tehát meghatározhatók a rendszerbeni gázhidrátképződés kezdeti feltételei adott nyomáson és hőmérsékleten, a szükséges inhibitorösszetétel és annak változása a paraméterek változásának függvényében (akár utóbbiak időbeli változása esetén is), a gázáram hőmérsékletének lehetséges legalacsonyabb értéke, s.i.t.

Ugyancsak a metanolos inhibeálás körülményeit vizsgálta ROSEN [275], és olyan földgázoknál, amelyek relatív sűrűsége 0,575–1,000 közé esett, nomogramot is szerkesztett (3.25/c ábra) annak egyszerű és gyors meghatározására, hogy milyen injektálási sebesség szükséges a hidrátképződés hőmérsékletének a kívánt mértékű csökkentéséhez. Közleménye szerint ez a gyors meghatározási módszer $\pm 10\%$ -on belüli pontossággal a gyakorlatban jól alkalmazható.

A Rosen-nomogram (3.25/c ábra) szerinti számításhoz kiindulási adatként ismereni kell a 3.25/a ábra vagy a Makogon-féle 3.24. ábra alapján a hidrátképződés hőmérsékletét a megfelelő nyomáson, a csővezetéki legkisebb hőmérsékletet és a hidrátképződéskori hőmérsékletcsökkenést, valamint ki kell számítani a kondenzálódásra képes víz mennyiségét. Ez utóbbihoz a 3.25/b ábra alapján meg kell határozni a gáznak a csővezetékbe való belépésekor és a legkisebb csővezetéki hőmérséklet-hez tartozó víztartalom különbségét. A kapott adatból a 3.25/c ábrán az abszcisszával párhuzamosan a megfelelő hőmérsékleti vonalhoz húzott egyenes metszéspontjához tartozó abszcisszaérték és a gáz áramlási sebességének szorzata adja meg a napi – ill. ennek 24-el való osztása után az egy órára eső – metanolinjektálási sebességet.

Az utóbbi években FAVORITOV és munkatársai [411] szerkesztettek egy nomogramot, amely alkalmas a gázvezetékek különböző áramlási viszonyai mellett a szükséges metanol mennyiségének meghatározására. Ez a nomogram is felvilágosítást nyújt a szállított gáz áramlási sebessége, a gáz induló és végnyomása, a kezdeti és véghőmérséklet, valamint a hidrátképződés kezdeti hőmérséklete és a metanol-szükséglet között. Tapasztalataik szerint a nomogram alkalmazásával nagy távolságú gázvezetékknél hidrátmentes üzemeltetést lehetett biztosítani.

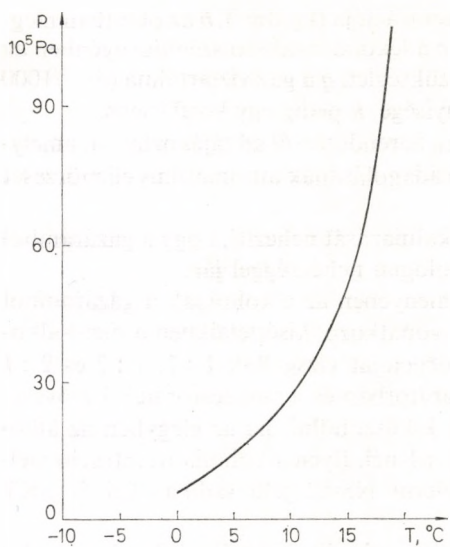
Ezek az általánosított diagramok igen jelentősek a gyakorlatban, mert lehetővé teszik a különböző gázrendszereknél a hidrátképződés lehetőségének előrejelzését, ill. megszbaják a szükséges inibíciós beavatkozások feltételeit is.

BULEJKO és SZTARODUBCEV [416] közleményében egy olyan formulát ad meg, amely jól alkalmazható a természetes gázok hidrátképződésének megakadályozásához szükséges fajlagos metanolkoncentráció meghatározására.

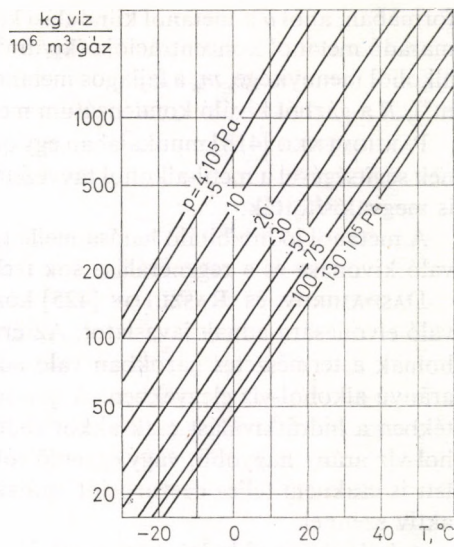
$$q = \frac{(w_1 - w_2) \cdot c_2}{c_1 - c_2} + 0,001 c_2 \alpha + 0,34,$$

ahol q a fajlagos metanolszükséglet (g/cm^3), w_1 a gáz nedvességtartalma az alkoholinjektálási pontban, w_2 a gáz nedvességtartalma a metanolbevezetés termodinamikai feltételei között, c_1 az inhibitor alkoholkoncentrációja betápláláskor, c_2 pedig az elhasznált inhibitor alkoholkoncentrációja. Az α olyan koefficiens, amely az adott összetételű alkohololdatból a gőzfázisba átlépő alkohol mennyiségét fejezi ki.

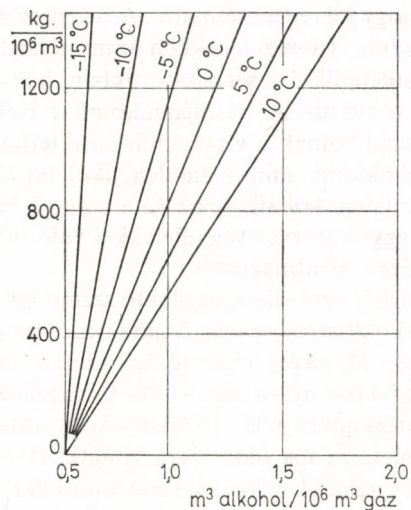
BONDAR és GUSZEINOV [417] ugyancsak matematikai összefüggést dolgozott ki a gázáramba adagolt metil-alkohol áramlási sebességének, a gázáramban való el-



a)



b)



c)

3.25. ábra. A metanolos hidrátinhibeálás esetén szükséges injektálási sebesség meghatározására szolgáló diagram (c) és segéd diagramok (a,b) 0,575–1,000 relatív sűrűségű földgázokra ROSEN [275] alapján

oszlásának és koncentrációjának technológiai számítására. Összefüggésüket arra az esetre is alkalmassá tették, ha a gázrendszer már eredetileg tartalmazott egy bizonyos mennyiségű metanolt:

$$m_a = bk + \frac{b}{a-b}(aq + bk - 1,25 abk) + Rc$$

formában, ahol a a metanol kiindulási koncentrációja (kg/dm^3), b az oldatban megmaradó metanol koncentrációja (kg/dm^3), c a lekondenzálódó szénhidrogénben az alkohol mennyisége, m_a a fajlagos metanolszükséglet, q a gáz víztartalma ($\text{dm}^3/1000 \text{ m}^3$), R a gázból kiváló kondenzátum mennyisége, k pedig egy koefficiens.

PARHOMENKO [418] munkájában egy olyan berendezésről ad tájékoztatást, amelynek segítségével a metil-alkohol távvezetési adagolásának automatikus ellenőrzését is megvalósították.

A metanol jó inhibáló hatása mellett alkalmazását nehezíti, hogy a gázáramból való kivonása és a regenerálása sok technológiai nehézséggel jár.

DASDAMIROV és RASZULOV [425] közleményében az alkoholnak a gázáramból való elvonására adnak javaslatot. Az erre vonatkozó kísérleteikben a metil-alkoholnak a természetes gázokban való adszorpcióját vizsgálták 1 : 1, 1 : 2 és 2 : 1 arányú alkohol-víz elegyekben. A gázszeparátorban és a szeparátor utáni csővezetékben a hidrátkiválást csak akkor tudták kiküszöbölni, ha az elegyen az alkohol-víz arány nagyobb, vagy egyenlő volt 2 : 1-nél. Ilyen alkoholkoncentráció mellett is csaknem teljes deszorpciót tudtak elérni NS-62 jelű szilikagéllal és SKT aktív szénnel.

A különböző glikolok ugyancsak jó inhibitorok, de szerepük elsősorban a gázszárítás folyamatában jelentős. Bár drágábbak az előbbieken kiemelt inhibitoroknál, igen nagy előnyük, hogy jól regenerálhatók. A regenerálás technológiája ismert és széles körben alkalmazott. Távvezetékben áramoltatott földgázok inhiheálására legalkalmasabb az etilén-glikol, a szeparátorokban, hőcserélőkben viszont gazdaságosabban használhatók a di-, ill. trietilén-glikolok, mivel ezeknek alacsonyabb a gőznyomásuk. Az etilén-glikolnak a viszkozitáskarakterisztikája is jobb, a szénhidrogénekben is kevésbé oldódik, mint a dietilén-glikol, így a hidrátinhibíciós folyamatokban általában az etilén-glikol alkalmazása a legjobb hatásfokú.

Az alkoholokkal, ill. egyéb szerves vegyületekkel való inhiheálás nyilvánvalóan nemcsak földgázok esetében alkalmazható.

Az alkoholos inhiheálásnál nem elhanyagolható szempont a különböző gázoknak az alkoholban való eltérő oldhatósága sem. YORIZANE és munkatársai [446] a CO_2 , H_2S , H_2 , valamint a $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$ gázok oldhatósági adatait termodinamikailag értékelték és meghatározták 50 bar nyomásig, $-30 - 0^\circ \text{C}$ hőmérsékletváltozások között a metanolban való oldhatóságukra jellemző Henry-konstansokat és más termodinamikai adataikat, pl. a végtelen híg oldataikra vonatkoztatott oldáshő értékét is.

BOND és RUSSELL [82] például nemcsak elektrolitokkal, hanem alkoholokkal, cukorral, glikolokkal és dextrózzal is próbálta inhiheálni a H_2S -gáz hidrátképződési folyamatát. Tapasztalataik szerint az alkohol inhibitor nehezítette a vizsgálatokat, mert a hidrátképződés közben a folyadékfázisból jelentős vízmennyiség lekötődött, így a folyamat közben az alkohol koncentrációja állandóan változott, így a hidráttal egyensúlyt tartó alkohol koncentrációja pontosan nem volt meghatározható. Vizsgálataik eredményeképpen mégis sikerült megállapítaniuk, hogy a metil- és etil-alkohol jelenlétében kb. azonos mértékben csökken a H_2S -hidrát képződési hőmérséklete, a dextróz gyakorlatilag hatástalan, cukoroldat esetén a meghatározások pontosságát pedig az oldat relatíve nagy viszkozitása befolyásolja.

Etilén-glikolok esetében a valós hidrátképződési pontok csak nagy szórással voltak meghatározhatók, ezért nem is közlik az adatokat. Annyit azonban megállapí-

tanak, hogy a glikolok közepes mértékben befolyásolják a H_2S -hidrátképződést.

A glikolok könnyebb regenerálhatóságát figyelembe véve a földgázok és kísérőgázaik hidrátképződésének megelőzésére jó hatásfokú és kisebb inhibitorvesztéssel járó műveletként említik BURNÜH és munkatársai [445] az olyan inhibitorok alkalmazását, amikor 70–80% etilén-glikol (esetleg propanol) és 20–30% metanol elegyét juttatják be a gázvezetékbe.

3.2.4. Kondenzált apoláris fázis és egyéb vegyületek hatása a stabilitásra.

Folyékony szénhidrogének hidrátjai. Elegyhidrátok stabilitása

A gázhidrátok képződési és bomlási paramétereinek alakulását jelentősen befolyásolja, ha valamelyik *gázkomponens* a képződés körülményei között *kondenzált fázist képez*.

KEDZIERSKI és KRZYKANOWSKI [415], amikor a földgázok hidrátképződésének megakadályozásához szükséges inhibitor mennyiségének számítására alkalmas képletet dolgozott ki, már számításba vette, hogy az injektálandó alkoholmennyiséget nemcsak a gáz nedvességtartalma, hanem a kísérőként jelenlevő kén-hidrogén és különösen a nehéz szénhidrogének mennyisége is igen jelentősen befolyásolja.

A cseppfolyós szénhidrogének jelenléte több szerző vizsgálata alapján is egyértelműen csökkenti a képződő hidrát stabilitását. Ennek oka feltehetően az lehet, hogy a kondenzált gáz a vízzel egy viszkózus, habos folyadéktömeget képez, amelyben a gázáram folytonossága megakadályozza, ill. lassítja a zárt klatrátszerkezet kialakulását. Ilyen vizsgálati eredményekről számol be MUSZAJEV [129], ill. MUSZAJEV és CSERNYIHIN [128], majd FOMINA [134] is.

KULIJEV, MUSZAJEV és ISZKENDEROV [426] víz-földgáz és különböző petróleumfrakciók (gázkondenzátum, szolárolaj, ligroin stb.) elegyének hidrátképződési körülményeit 7–11 °C-on és 45–50 bar közötti nyomásokon vizsgálták. A víz/folyékony szénhidrogén arányát 1 : 0,57–1 : 1,50 között változtatva megállapították, hogy pl. a folyékony szénhidrogént tartalmazó gázrendszerek hidrátstabilitása 3–3,5-ször kisebb, mint a tiszta gáz hidrátjáé volt.

DZSAVADOV [138] és munkatársai gázkondenzátum és a kísérlethez külön beadagolt könnyűpetróleumok együttes hatását vizsgálták a hidrátképződés és bomlás körülményeinek megváltoztatásában.

Megállapították, hogy a petróleum jelenlétében képződő hidrátok lazább szerkezetűek, kevésbé tapadnak a vezeték felületéhez. A gázkondenzátum és a petróleum egyaránt filmet képez a víz felületén, amely megakadályozza a víz–gáz érintkezést, elzárja a gázdifúzió útját, ezáltal csökkenti a hidrátgócok növekedési lehetőségét.

MUSZAJEV és KULIJEV [427] az alacsony hőmérsékletű szeparátoroknál ellenőrizte a hidrátképződés feltételeit. Megállapították, hogy ha a gázt nempoláris folyadékrendszeren (kondenzátum, kőolaj, szolár-olaj) buborékoltatják át, akkor a gázhidrát- és jégkiválás egyaránt megakadályozható, ha megfelelő üzemi paramétereket alkalmaznak. Ezek között legfontosabb a folyadékoszlop magassága, a folyadék maximális gáztartalma, sűrűsége, betáplálásának és elvezetésének módja, a gáz áramlási sebessége és az üzemi nyomás optimális értékeinek megválasztása. Egyik kísérletüknél a kondenzátummal töltött szeparátort 50 bar üzemi nyomá-

son tartva, $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$ induló sebességű gázzal csatlakoztatták, amelynek eredményeként a szeparátorban egy $0,25 \text{ ms}^{-1}$ lineáris gázáramlási sebesség alakult ki. Ameddig a gázsebesség nem haladta meg a $0,6 \text{ ms}^{-1}$ értéket, gyakorlatilag nem mutatkozott habképződés. E fölötti sebességnél már rohamosan megindult a habzás, olyannyira, hogy $0,8 \text{ ms}^{-1}$ -nál a gáz és a folyadék közötti határfelület gyakorlatilag teljesen eltűnt, és hidrátképződés ezután már nem volt tapasztalható.

A folyékony szénhidrogéneknek hidrátinhibíciós hatása az üzemi körülmények között igen jelentős, és minthogy kizárólag a kondenzált szénhidrogénfázis jelenléte nem minden esetben elegendő a hidrátképződés megakadályozására, szükségszerűen olyan tanulmányokról is jelentek meg közlemények, amelyek az alkoholok, ill. a glikolok és a kondenzátum együttes hatását értékelik. Igen részletes tájékoztatás található pl. SCANZILLO [276] munkájában arról a laboratóriumi munkáról, amelynek során a szerző három különböző szénhidrogéngáz hidrátképződési körülményeit vizsgálta rétegvíz, desztillált víz, abszorber-olaj adalék, ill. dietilén-glikolok jelenlétében külön-külön és együttesen is.

A szerző megállapította, hogy a rétegvíz a vizsgált földgázok hidrátképződési hőmérsékletét a desztillált víz jelenlétében mért értékhez képest átlagosan $1,7 \text{ }^\circ\text{C}$ -kal csökkentette. Tovább növelték az eltérést a különböző koncentrációjú etilén-glikol-adalékok. A fagyáspontcsökkenés mértéke mintegy 42% glikoltartalomig jól követte a HAMMERSCHMIDT által megadott empirikus összefüggés alapján számított értékeket. Folyékony szénhidrogének hatására még további hőmérséklet-csökkenés volt tapasztalható a hidrátképződésben, és ez relatíve annál nagyobb mértékű volt, minél nagyobb mennyiségben volt jelen az olaj, tehát minél kisebb volt a gáz/olaj viszonyszám. Tendenciájában ugyan nem, de a konkrét Δt értékeket illetően a glikol jelenléte megváltoztatta a folyékony szénhidrogének inhibíciós hatását, amit a szerző a glikolnak az olajban történő oldódásával indokolt. Feltételezte, hogy az olaj jelenléte csökkenti a glikol effektív koncentrációját a vizes fázisban, ezért a kondenzált szénhidrogén és a glikol hatása nem tud additíve érvényesülni.

A folyékony szénhidrogén-származékok lehetséges hidrátjai bonyolultabb szerkezetűek, mint a szénhidrogén-gázokéi, így a „harmadik” komponensek hatása az előbb leírtaknál még kevésbé értelmezhető egyértelműen.

LIPPERT, PALMER és BLANKENSHIP [87] ilyen rendszerek vizsgálatáról számolnak be összefoglaló közleményükben. A *folyadék-hidrátok* sajátosságait befolyásoló harmadik komponenseket három fő csoportba rendszerezik.

1. Nem hidrátképző anyagok, beleértve azokat, amelyek túl nagy méretű molekulákból állnak ahhoz, hogy a gazdarács üregeibe beférjenek, vagy nagyon jól oldódnak a vízben.

2. Olyan hidrátképző anyagok, amelyek hidrátjai 1 atm nyomáson $0 \text{ }^\circ\text{C}$ közelében képződnek.

3. Olyan potenciális hidrátképzők, amelyek az atmoszferikusnál nagyobb nyomásnál képeznek hidrátokat.

Már SAMPSON [277] tanulmányozta az etil-alkohol hatását a kloroform hidrátjára. Ezeket a vizsgálatokat kiterjesztette LIPPERT [278] izopropil-alkohol és aceton alkalmazására is, és a kloroform-hidrátnál a harmadik komponens egy móljára vonatkozó átlagos bomlási hőmérsékletcsökkenés értékét etil-alkoholnál $6,7 \text{ }^\circ\text{C}$ -nak, izopropil-alkoholnál $7,5 \text{ }^\circ\text{C}$ -nak, acetonnál pedig $8,7 \text{ }^\circ\text{C}$ -nak adta meg. Az at-

moszferikus nyomásnál $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ közelében hidrátot képező adalékok szempontjából olyan rendszert vizsgáltak, amely csak a nemvizes komponensben oldódik, pl. a kloroform–metil-jodid elegyhidrátjait. Ennél a rendszernél a bomlási hőmérséklet mindig a két tiszta alkotó által képzett hidrát bomlási hőmérséklete közé eső érték volt, és ennek alapján feltételezték, hogy itt szilárd oldatot képező elegyhidrát jöhet létre.

Szilárd oldat képződésének a szerzők szerint az a feltétele, hogy az elegyedő és a hidrátképző komponensek molekulamérete között lényeges eltérés ne legyen.

Az ilyen elegyhidrátok vagy keverékhydrátok bomlási körülményeinek vizsgálatánál a szerzők a ciklopentánt választották referenciavegyületnek. A ciklopentánhidrát bomlási hőmérséklete atmoszferikus körülmények között $7,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, ez a folyadékhydrátok között a legmagasabb érték. Ebben a ciklopentán-víz rendszerben harmadik komponensként hidrátképző metil-jodidot, ill. nem hidrátképző metil-ciklopentánt és izopentánt alkalmaztak. A kísérletek a várt eredményeket adták, tehát a hidrátképző metil-jodid jelenlétében olyan elegyhidrát képződött, amelynek a bomláspontja a két tiszta alkotó bomláspontja közé esett. A nem hidrátképző izopentán és metil-ciklopentán – amelyek a ciklopentánban oldódnak, de a vízben nem – adagolása esetében a ciklopentán-hidrát bomlási hőmérséklete mintegy $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$ -kal csökkent az 1 mólszázaléknyi harmadik komponens hatására.

A kísérletek konklúziójaként megállapították, hogy az elegyhidrátok képződésekor a tulajdonságok meghatározásánál domináló tényező a rendszerben jelenlevő alkotók molekuláris mérete. Ha valamennyi alkotó hidrátképzésre alkalmas, akkor a keverési arálynak megfelelő szilárd oldatok képződnek, amelyek bomláspontja a két tiszta alkotó bomláspontja közé eső érték.

Ha az egyik molekula túl nagy ahhoz, hogy önmagában hidrátot képezzen, a másik azonban alkalmas erre, a hidrátképződés, ill. bomlás hőmérsékletének jellegzetes csökkenése észlelhető. Kettős hidrátok csak akkor képződhetnek, ha az egyik molekula nagy (van der Waals-átmérője $0,55\text{--}0,70\text{ nm}$ közötti), a másik pedig igen kicsiny (pl. H_2S). Ez utóbbi esetek megközelítésére a ciklopentánnak a nem hidrátképzőkkel alkotott elegyénél mól%-onként egységesen $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$, kismértékű bomláspontdépressziót vélték megfelelőnek.

Az etilén-oxid MAASS és BOOMER [279] vizsgálatai szerint különösen nagy affinitású a vízzel szemben, és szénhidrogén-típusú hidrátot képez 6 vagy több vízmolekulával, amely $10,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál olvad meg. LIPPERT is megvizsgálta [278], hogy ez a potenciális hidrátképző anyag, amely a vizes és nemvizes fázisban egyaránt oldódik, hogyan hat a kloroform hidrátjára.

Szisztematikus vizsgálata azt igazolta, hogy az etilén-oxid és a kloroform hidrátjai nem azonos típusúak, és a harmadik komponensként adagolt etilén-oxid csökkenti a kloroform-hidrát stabilitását.

Az Oklahomai Egyetemen érdekes kiegészítő kísérleteket is terveztek a hidrátképződés alkalmazására a nehézvíz-frakcionálás megoldásában. A nehézvízben a hidrogénkötések hosszabbak és erősebbek, mint a közönséges vízben, következésképpen nagyobb és erősebb üregek alakulhatnak ki a hidrátszerkezetben. Annak ellenére, hogy GODCHOT, CAUGIL és CALAS [280] közleményében a kripton- és xenon-deuterátok stabilitásának vizsgálatánál nem találtak lényeges eltérést a hidrátokhoz viszonyítva, LIPPERT és munkatársai feltételezték, hogy kevésbé illékony

hidrátképzők, például folyadékhidrátok esetében jóval nagyobb eltérés várható a hidrátok, ill. deuterátok stabilitási és egyéb jellemző sajátságai között. Erre vonatkozó eredményeik nem ismertek.

SCHÖLLER [281] viszont a természetes gázok hidrátképződési körülményeinek vizsgálata során arra a megállapításra jutott, hogy a deuterátok itt is kisebb stabilitásúak, mint a hidrátok, noha a gáz mintegy 1% propánt, ill. ennél több szénatomos, tehát kevésbé illékony szénhidrogén-komponenst is tartalmazott. A szénhidrogén-hidrátok stabilitásának csökkentésére eredményesen alkalmazta inhibitorként a karbamidot és az etilén-diamin-tetraecetsavat is; sőt, acetyl-aceton adagolásával a gázhidrát képződését teljes mértékben megakadályozta.

A hidrátok és a deuterátok stabilitása közötti eltérés vizsgálatával IVANOV és CAREV [489] is foglalkozott. A vízmolekula hidrogénkötéseinek felszakításához szükséges energia az ő vizsgálataik szerint a $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{D}_2\text{O}$ -nál ($147,6 \text{ cal mol}^{-1}$) $618,00 \text{ J mol}^{-1}$ -al nagyobb, mint a $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ esetében, a $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 8 \text{D}_2\text{O}$ -nál pedig ($113,3 \text{ cal mol}^{-1}$) $474,40 \text{ J mol}^{-1}$ -értékkel haladja meg a $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ -hoz tartozó értéket. A hidrátok és a deuterátok közötti energiakülönbséget irodalmi adatok alapján a disszociációs nyomásból még több hidrátra, ill. deuterátra is meghatározták.

DAVIDSON és munkatársai [457] a klatrát- és deuterohidrátok NMR és alacsony hőmérsékletű dielektromos abszorpciós vizsgálata alapján a dipólus jellegű vendégmolekulák (C_1 , C_2 , C_3 és $i\text{-C}_4$, a H_2S , valamint a neopentán- H_2S) reorientációs sajátságait hasonlították össze.

4. GÁZHIDRÁTOK TERMODINAMIKÁJA

4.1. Gázhidrátok kémiai termodinamikai vizsgálata

A gázhidrátok felfedezésétől eltelt első néhány évtizedben a különböző hidrátrendszerek összetételének megállapítása, azaz elsősorban a gáz/víz molarányának meghatározása jelentette a feladatokat. Minthogy ez nem egyszerűen csak analitikai kémiai feladatot jelent, ezeket a munkákat össze kellett kapcsolni olyan fizikai kémiai jellegű megfontolásokkal és a kémiai termodinamika által lehetővé tett számítási módszerekkel, amelyekből a problémákra a lehető legegzaktabb feleletet lehetett kapni.

A Trouton-szabályt már felismerését követően DE FORCRAND alkalmazta ugyancsak a

$$\frac{Q}{T} = K \quad (4.1)$$

általános alakban (ahol a Q megfelelő fázisátmeneti hő jelentett) a gázhidrátok molekulatömegének [283], párolgáshőjének és olvadáshőjének [284], ill. a minimális kötési energiának a meghatározására [285, 286]. Ez utóbbi vizsgálatainál konkrétan megadta néhány gázhidrát Q' képződési hőjét gáz-víz rendszer esetére, és megállapította, hogy ettől eltérő képződési hő érték (Q'') nyerhető a gáz-jég egyensúly kialakulásakor.

Számításai alapján egyértelművé vált, hogy a két képződési hő közötti különbség megfelel ama n mólnyi víz fagyáshőjének, amelyek a hidrátképződés során megkötődnek a gázmolekulákkal. Minthogy mólnyi mennyiségű víz fagyáshőjének DE FORCRAND által meghatározott értéke 1430 cal volt, a hidrátban kötött víz kémiai anyagmennyiségének meghatározására a

$$\frac{Q'' - Q'}{1430} = n \quad (4.2)$$

összefüggést javasolta. A Q'' érték direkt meghatározásával vagy a disszociációs nyomásból a Clausius–Clapeyron-egyenlet felhasználásával számított érték figyelembevételével, ill. a $Q = 30 T'$ összefüggés felhasználásával (ahol T' azt a hőmérsékletet jelentette, ahol a hidrát tenziója elérte az $1,01325 \cdot 10^5$ Pa nyomást) minden adat rendelkezésére állt a gázhidrátok indirekt analíziséhez.

DE FORCRAND eredményeit a 4.1. táblázatban foglaljuk össze, ahol T a gáz forráspontja, T' az a hőmérséklet, ahol a hidrát tenziója eléri az $1,01325 \cdot 10^5$ Pa-t, Q' a hidrát képződési hője a víz-gáz rendszerben, míg Q'' ugyanaz a jég-gáz rendszer esetében.

A táblázatban szereplő hidrátképzők adatainak sorrendje egyben a hidrátok stabilitási sorrendjét is jelenti.

4.1. táblázat

| Gáz | T(K) | T'(K) | Q'(kJ) | Q''(kJ) | Számított összetétel (DE FORCRAND szerint) [285, 286] | Valószínű képlet (VILLARD szerint) [32] |
|---------------------------------|-------|-------|--------|---------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Ar | 86,0 | 229,2 | 55,59 | 28,71 | Ar . 4,5 H ₂ O | Ar 4 . H ₂ O vagy Ar . 5 H ₂ O |
| CH ₄ | 109,0 | 244 | 68,34 | 30,59 | CH ₄ . 6,3 H ₂ O | CH ₄ . 6 H ₂ O |
| CO ₂ | 194,8 | 251,8 | 67,55 | 31,56 | CO ₂ . 6 H ₂ O | CO ₂ . 6 H ₂ O |
| N ₂ O | 185,0 | 253,7 | 68,09 | 31,81 | N ₂ O . 6 H ₂ O | N ₂ O . 6 H ₂ O |
| C ₂ H ₂ | 188,0 | 257,6 | 66,54 | 32,31 | C ₂ H ₂ . 5,7 H ₂ O | C ₂ H ₂ . 6 H ₂ O |
| C ₂ H ₆ | 188,0 | 257,2 | 74,03 | 32,23 | C ₂ H ₆ . 7 H ₂ O | C ₂ H ₆ . 7 H ₂ O |
| C ₂ H ₄ | 169,0 | 259,6 | 76,66 | 32,43 | C ₂ H ₄ . 7,4 H ₂ O | C ₂ H ₄ . 7 H ₂ O |
| H ₂ S | 211,0 | 273,3 | 68,30 | 34,27 | H ₂ S . 5,7 H ₂ O | H ₂ S . 6 H ₂ O |
| C ₂ H ₅ F | 241,0 | 276,7 | 84,10 | 34,69 | C ₂ H ₅ F . 8,27 H ₂ O | C ₂ H ₅ F . 8 H ₂ O |
| SO ₂ | 263,0 | 280,0 | 82,89 | 35,11 | SO ₂ . 8 H ₂ O | SO ₂ . 8 H ₂ O |
| CH ₃ Cl | 250,0 | 280,5 | 78,71 | 35,15 | CH ₃ Cl . 7,2 H ₂ O | CH ₃ Cl . 7 H ₂ O |
| Cl ₂ | 283,4 | 282,6 | 76,74 | 35,44 | Cl ₂ . 6,91 H ₂ O | Cl ₂ . 7 H ₂ O |
| Br ₂ | 332,0 | > 273 | (?) | (?) | Br ₂ . 10 H ₂ O | Br ₂ . 10 H ₂ O |

Eme első alapvető számítási módszer hosszabb időre a képződési, ill. disszociációs hőkh meghatározási módjának finomítása felé irányította a kutatók figyelmét. Ennek során a különböző számítási módszerek szinte kivétel nélkül mind alkalmazták a gőznyomás hőmérsékletfüggésére vonatkozó Clausius – Clapeyron-összefüggést. A hidrátképződési vagy bomlási paraméterek ismeretében a konkrét nyomás-hőmérséklet adatpárokat a $\lg p - 1/T$ alakban ábrázolva ugyanis lineáris összefüggés adódik, amely a

$$\lg p = A - \frac{B}{T} \quad (4.3)$$

egyenlettel írható le, ahol B az egyenes iránytangensét jelenti.

A Clausius – Clapeyron-egyenlet értelmében

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad (4.4)$$

ahol ΔH a folyamatban elnyelt, ill. felszabadult hőmennyiség, ΔV a reakcióban felépő térfogatváltozás és $\frac{dp}{dT}$ az egyensúlyi nyomás hőmérséklet szerinti változása.

A (4.4) egyenlet ΔH -ra megoldva a

$$\Delta H = T\Delta V \cdot \frac{dp}{dT} \quad (4.5)$$

alakra írható.

A (4.3) összefüggés differenciálásával a

$$0,4343 \frac{dp}{p} = - \frac{B}{T^2} dT \quad (4.6)$$

összefüggést kapjuk, ahonnan

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{Bp}{0,4343 T^2} \quad (4.7)$$

Ezt behelyettesítve (4.5)-be

$$\Delta H = - \frac{T \Delta V \cdot Bp}{0,4343 T^2} = - \frac{B \cdot \Delta V \cdot p}{0,4343 T} \quad (4.8)$$

egyenlethez jutunk, amelynek segítségével, bármilyen összetartozó mértékegységekkel végezzük is el a számításokat, a reakció folyamatát kísérő hőváltozás kiszámítható.

FROST és DEATONNAK [51] a természetes gázokat alkotó tiszta komponensek és a földgázok hidrátképződési, ill. bomláshőjének meghatározására irányuló törekvései is főképpen a hidrátok tényleges összetételének meghatározását célozták. Vizsgálataik adatait mutatja be a 4.2. táblázat. Eredményeik igen jól egyeztek a közvetlen analízissel nyert összetételadatokkal.

ROBERTS és munkatársai [287] felhívták a figyelmet arra, hogy a Clausius – Clapeyron-egyenletben szereplő ΔV – vagyis a fázisváltozást kísérő térfogatváltozás – gyakorlatilag megegyezik a gáz moláris térfogatával (az eltérés maximálisan 2,5%, ha a kondenzált gázfázis mennyisége elhanyagolható). Ekkor felírhatjuk, hogy

$$\Delta V = \Delta V' = zRT/p, \quad (4.9)$$

ahol z a kompresszibilitási, ill. eltérítési tényező, amelynek meghatározását a CH_4 , ill. a C_2H_6 esetében kísérletileg el is végezték. A kompresszibilitási tényező ismeretében mindkét gázhidrát összetételét heptahidrátoknak találták.

Ezeknek az alapvető, és a hidrátösszetételre vonatkozólag igen jelentős kutatási eredményeknek hiányosságául felróható azonban, hogy sem a hidrátképzőnek a vízben való oldhatóságát, sem a vízgőzöknek a gázban való jelenlétét nem veszik számításba.

Egy ilyen korrekciós adatnak a megállapítása kétségkívül igen nehézkes, de mindenképpen az oldhatósági, ill. oldáshő adatok figyelembevételén kell, hogy alapul-

4.2. táblázat

| | $V_m(\text{dm}^3 \cdot \text{mól}^{-1})$ (0 °C, és $1,01325 \cdot 10^5$ Pa) | Képződési hő | | | | Számított hidrát- összetétel |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------|
| | | 0 °C felett | | 0 °C alatt | | |
| | | J · mól ⁻¹ | cal · mól ⁻¹ | J · mól ⁻¹ | cal · mól ⁻¹ | |
| Metán | 22,21 | 63,54 | 15,17 | 20,44 | 4,88 | $\text{CH}_4 \cdot 7,18 \text{H}_2\text{O}$ |
| Etán | 21,99 | 75,19 | 17,95 | 25,64 | 6,12 | $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 8,25 \text{H}_2\text{O}$ |
| Propán | 21,66 | 134,29 | 32,07 | 26,54 | 8,34 | $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17,95 \text{H}_2\text{O}$ |
| Földgáz | 22,13 | 78,55 | 18,76 | 24,40 | 5,83 | $\text{F} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ |

jon. A számítások ilyen irányú finomítása csak később, GLEW [114] munkássága, majd a hatvanas években a statisztikus termodinamikai számítások felhasználásával vált lehetővé.

A gázhidrátok kristályos állapotban történő kiválása a komponensek megszilárdulási folyamatával jár együtt, a képződési hőjük ezzel a megszilárdulási hővel van összefüggésben. VON STACKELBERG [69], feltételezve, hogy a víz és a hidrát-képző között specifikus kémiai kötőerők nem lépnek fel, a képződő hidrátok tenzióját a hidrátképző forráspontjának felhasználásával számította ki.

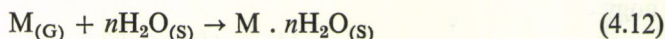
Számításainál – minthogy a hidrátképződés felületi jelenség is, lévén két fázis határfelületén meginduló folyamat – a kötési energia meghatározásához EUCKEN [288] fizikai adszorpcióra alkalmazott alapösszefüggéséből indult ki:

$$W_{\text{adsz}} = \sqrt{L_1 \cdot L_2}, \quad (4.10)$$

ahol L_1 az adszorptívum (gáz), L_2 pedig az adszorbens (víz) párolgáshőjét jelenti. A 4.11. egyenletben EUCKEN adatai alapján $L_2 = 800 \text{ cal mol}^{-1} = 33494 \text{ J mol}^{-1}$, és a Trouton-szabály alapján $L_1 = 21 \cdot T_f$ értékeket felhasználva:

$$W_{\text{adsz}} = -400 \sqrt{T_{\text{fp}}} \text{ cal mol}^{-1} = -1674,7 \cdot \sqrt{T_{\text{fp}}} \cdot \text{J mol}^{-1}. \quad (4.11)$$

Megállapítása szerint ez a W_{adsz} érték megfelel a



folyamat ΔH reakcióhőjének, ha feltételezzük, hogy a gázhidrát víz-vázszerkezete energetikailag nem különbözik a jégétől, valamint azt is, hogy entrópiakülönbség sem lép fel a kétféle szilárd vízszerkezet között. E feltételezésekkel a (4.12) egyenletnek megfelelő reakcióentrópia egyenlő az egy mól gáz megszilárdulásához szükséges entrópiával. Minthogy a Trouton-szabály alapján a gázok cseppfolyósodási entrópiája: $\Delta S_1 = 21 \text{ cal} = 87,92 \text{ J}$; a megszilárdulásra $\Delta S = -21 \text{ cal} = -87,92 \text{ J}$ adódik, de ezt VON STACKELBERG $\Delta S_2 = 1 \text{ cal} = 4,187 \text{ J}$ értékkel csökkentette, minthogy a gázalkotók a hidrát szerkezeten belül is még jelentős entrópiával rendelkeznek, ami rotációs mozgásukat is biztosítja:

$$\Delta S = -(21 + 1) = -22 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ ill.} \quad (4.13)$$

$$\Delta S = -(87,92 + 4,19) = -92,11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

A hidrátképződési reakció szabadentalpiájára tehát 0°C -on

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.14)$$

alapján az előbbi értékeket behelyettesítve

$$\begin{aligned} \Delta G &= -400 \sqrt{T_{\text{fp}}} + 273 \cdot 22 = -400 \sqrt{T_{\text{fp}}} + 6000 \text{ cal mol}^{-1} = \\ &= -1675 \cdot \sqrt{T_{\text{fp}}} + 273 \cdot 92,1 = -1675 \cdot \sqrt{T_{\text{fp}}} + 25142 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned} \quad (4.15)$$

érték adódik, ha $1 \cdot 10^5$ Pa gáznyomásból indultunk ki. Igaz azonban az is, hogy

$$\Delta G = RT \ln p_H = 1250 \lg p_H, \quad (4.16)$$

ahol p_H a hidrát tenziója 0°C -nál.

A két egyenlet összevonásával így a

$$-400 \sqrt{T_{fp}} + 6000 = 1250 \lg p_H \quad (4.17)$$

összefüggéshez jutunk, amelyből

$$\lg p_H = 4,8 - 0,32 \sqrt{T_{fp}}. \quad (4.18)$$

A $J \text{ mól}^{-1}$ egységben meghatározott ΔG érték alapján a (4.18) egyenlet

$$\lg p_H = 20,11 - 1,34 \sqrt{T_{fp}} \quad (4.18/a)$$

alakot ölt.

(4.18) tehát a kiindulási feltételek mellett alkalmas arra, hogy a hidrátképző forráspontjának ismeretében *számítás útján meghatározzuk a várható hidráttenziót.*

0°C -tól eltérő hőmérsékletekre a fizikai adszorpció jelenségét figyelembe véve ugyancsak VON STACKELBERG alapján a

$$4,57 T \lg p_H = -400 \sqrt{T_{fp}} - n \cdot 1437 + 22 T - n \cdot 1437 T/273 \quad (4.19)$$

összefüggés alkalmazható, ahol n az egy mólnyi hidrátképzővel kötődő víz kémiai anyagmennyisége mólokban.

A felírt összefüggés alapján végzett számítások eredményei 0°C hőmérsékletre vonatkozólag a 4.3. táblázatban láthatók. A táblázat 5. oszlopában levő hányados azt bizonyítja, hogy a mért és számított tenzióértékek közötti eltérés elsősorban a hidrátképző molekulák méretétől és alakjától, ezzel összefüggésben a vázüregek betöltődési lehetőségétől függ.

A 4.3. táblázat adatai mutatják, hogy a korábban részletezett számítási módszer jó közelítéssel alkalmas a várható hidráttenzió meghatározására, de azt is bizonyítják, hogy a gázhidrátok abszolút stabilitása egyszerű összefüggésben van a hidrátképző forráspontjával.

Ha a hidráttenzió (p_H) és a hidrátképző gőznyomása (p_g) egyenlővé válik, a gázhidrátok fázisdiagramjának felső négyespontjához (kritikus pont) jutunk, ami a hidrátok relatív stabilitásának meghatározására alkalmas, hiszen ha $p_g < p_H$, akkor általában nem képződhet hidrát, csak folyékony hidrátképző jön létre. A hidrátképzők gőznyomása 0°C -ra a Clausius – Clapeyron-egyenlet, ill. a Trouton-szabály alkalmazásával a

$$\lg p_g = 4,60 - 0,0169 T_{fp} \quad (4.20)$$

egyenlettel írható le. A gőznyomás a forráspont növekedésével tehát gyorsabban csökken, mint a hidráttenzió, amely a (4.18) egyenlet szerint csak $\sqrt{T_{fp}}$ értékével függ össze.

4.3. táblázat

| Hidrátképző | Forráspont (K) | p_H számított (10 ⁵ Pa) | p_H mért (10 ⁵ Pa) | $\frac{p_H, \text{mért}}{p_H, \text{számított}}$ |
|----------------------------------|-------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Ar | 87 | 66,66 | 106,05 | 1,6 |
| CH ₄ | 112 | 26,26 | 26,26 | 1,0 |
| Kr | 122 | 19,19 | 14,64 | 0,7 |
| Xe | 165 | 4,85 | 1,51 | 0,3 |
| C ₂ H ₄ | 171 | 4,24 | 5,55 | 1,3 |
| C ₂ H ₆ | 180 | 3,23 | 5,25 | 1,6 |
| N ₂ O | 184 | 2,93 | 10,10 | 3,4 |
| C ₂ H ₂ | 189 | 2,52 | 5,75 | 2,3 |
| CO ₂ | 194 | 2,22 | 12,42 | 5,6 |
| H ₂ S | 213 | 1,31 | 0,91 | 0,7 |
| C ₃ H ₈ | 228 | 0,91 | 1,01 | 1,1 |
| Cl ₂ | 239 | 0,72 | 0,33 | 0,5 |
| CH ₃ Cl | 249 | 0,57 | 0,41 | 0,7 |
| SO ₂ | 263 | 0,41 | 0,39 | 1,0 |
| CH ₃ Br | 277 | 0,30 | 0,25 | 0,8 |
| C ₂ H ₅ Cl | 286 | 0,25 | 0,26 | 1,0 |
| Br ₂ | 332 | 0,09 | 0,06 | 0,7 |
| CHCl ₃ | 334 | 0,09 | 0,06 | 0,7 |

A hidrátok kritikus pontjának meghatározásánál a

$$\lg p_H = \lg p_g \quad (4.21)$$

feltételnek kell teljesülnie, tehát a

$$4,8 - 0,32 \sqrt{T_{fp}} = 4,60 - 0,0169 T_f \quad (4.22)$$

egyenlőség $T_{fp} = 333 \text{ K} = 60 \text{ °C}$ mellett áll fenn. Így bizonyítást nyert az a – már korábban említett – gyakorlati tapasztalat, hogy *gázhidrát képzésére csak azok a gázok alkalmasak, amelyeknek a forráspontja atmoszferikus körülmények között a 60 °C értéket nem haladja meg.*

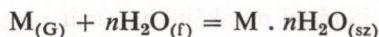
Az előbbieket figyelembevételével a H_I hidráttípus kialakításánál legmagasabb forráspontú anyag a bróm ($t_{fp} = 59 \text{ °C}$), a H_{II} típusnál pedig a kloroform ($t_{fp} = 61 \text{ °C}$). Az előbbi gondolatmenettel értelmezhető, hogy a jód molekulamérete alapján (0,63 nm) ugyan alkalmas lenne hidrátképzésre, ennek ellenére nem képezhet hidrátot, mert a forráspontja 183 °C!

A számítási adatokból nyert konklúzióktól eltérően azonban mégis ismert hidrátképzők a CCl_4 ($t_f = 77 \text{ °C}$), a $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ($t_f = 84 \text{ °C}$), $\text{CH}_3\text{—CCl}_3$ ($t_f = 114 \text{ °C}$) és a $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ($t_f = 72 \text{ °C}$). Ezeknek molekulamérete 0,67–0,68 nm, és ez az érték még éppen megfelelő az üregekbe való beépüléshez. Feltehetően itt más olyan erőhatások játszanak szerepet a hidrátképződés során, amelyeket az előbbi számítások során nem vettek figyelembe, ill. az ellenkező irányból kiindulva bizonyítja azt, hogy ilyen speciális erőhatásoknak létezniök kell.

4.4. táblázat

| | $n = 6$ | $n = 8$ | $n = 17$ |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|-------------|
| H ₂ O olvadáshő ($n \cdot 6,006 \text{ kJ} \cdot \text{mól}^{-2}$) | 35,95 | 48,07 | 102,0 |
| M olvadáshő ($\sim 4,2 \text{ kJ} \cdot$ $\cdot \text{mól}^{-1}$) | 4,2 | 4,2 | 4,2 |
| M párolgáshő ($\text{kJ} \cdot \text{mól}^{-1}$) | 12,5–20,9 | 25,08 | 20,9–29,26 |
| Összes hőváltozás | 52,6–61,0 | 77,33 | 127,1–135,4 |

VON STACKELBERG kalorimetrikus és gőznyomásmérési adatai alapján végzett rendszerezésének megfelelően a gázhidrátoknak az



egyenlet szerinti képződési hője a megkötött víz kémiai anyagmennyiségétől függően a következő lehet:

ha $n \approx 6$ (ideális H₁ típus) $\Delta H = -14,0 - -17,0 \text{ kcal} = -58,5 - -71,2 \text{ kJ}$;

ha $n \approx 8$ (pl. Br₂, CH₃Br) $\Delta H = -19,0 - -20,0 \text{ kcal} = -79,5 - -83,7 \text{ kJ}$;

ha $n \approx 17$ (folyadékhydrát) $\Delta H = -29,0 - -32,0 \text{ kcal} = -121,4 - -134,0 \text{ kJ}$.

Ezek az értékek az egyenlet kiinduló anyagainak megszilárdulási hőjéből tevődnek össze, mint az a 4.4. táblázatból látható.

Hasonló megfontolások alapján VON STACKELBERG a kén-hidrogén jelenlétében képződő kettős hidrátok képződési hőjére 65–75 kcal = 272–314 kJ értéket határozott meg, és úgy tapasztalta, hogy H₂S-molekulák beépülése fokozza a hidrátképződéssel járó entrópiacsökkenést, aminek következtében a *hidrátképződnek a klatrátszerkezetbe való beépülése* – ha a molekulaméret ezt lehetővé teszi – a $T_f = 383 \text{ K} = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ *felső forráspontértékig lehetséges*.

Tovább bonyolódik a képződési folyamatot kísérő hőváltozás értelmezése elegy-hidrátok esetében, és – noha több irodalmi hivatkozás található ebben a vonatkozásban is, főleg VON STACKELBERG és MEINHOLD [67] munkája alapján – el kell fogadni PARENTNAK [289] azt a véleményét, hogy a különböző szerzők konkrét képződéshő adatait mindig fenntartással kell fogadni, mert a kísérleti $p-t$ adatpárok – amelyek a számítás során a legjelentősebb alapadatok – pontossága nagymértékben függ a felhasznált anyag tisztaságától, a kísérleti körülményektől, a vizsgálat során felvett pontok számától, a $\lg p - 1/T$ diagramban a szóródást mutató eredmények között az egyenes megszerkesztési módjától, ill. a számításoknál felhasznált z kompresszibilitási tényező pontosságától.

Az irodalmi képződési hő adatok természetesen az üregek teljes betöltöttségét veszik figyelembe, ami a laboratóriumi gyakorlatban is csak igen gondos munkával

valósítható meg, de semmi bizonyíték nincs arra, hogy technológiai műveletek során ilyen teljes térkitöltődést valóban el lehet érni. Ekkor pedig a gázhidrátok az elméletihez képest vízben gazdagabb formában képződnek, és a képződéshő adatok számításánál ez nem elhanyagolható körülmény.

Éppen az ezen zavaró tényezők kiküszöbölésére irányuló törekvés, valamint a képződéshőnek mint a gázhidrátok egyik igen jellemző fizikai-kémiai paraméterének meghatározása az, ami ma is állandóan foglalkoztatja a témakörrel foglalkozó kutatókat, és így majd minden olyan közleményben, amelyben az egyensúlyi $p-t$ adatpárok ismertetésén túlmenően elméleti kérdéseket is tárgyalnak a szerzők, megtalálhatók a képződéshőre vonatkozó utalások.

Az 1950-es évektől napjainkig ugyanakkor számos statisztikus termodinamikai számítással foglalkozó elméleti fejtegetés is jelent meg a gázhidrátok vonatkozásában. Ezek a korábbi, csak a klasszikus termodinamikai alapon történő számításoknál már mélyebbre képesek hatolni, természetesen egyáltalán nem téve haszontalanná a klasszikus kémiai termodinamikai alapon történő további próbálkozásokat és elméleti vizsgálatokat.

BÜK és FOMINA [120] korábbi munkájukban már megállapították, hogy a gázhidrátok képződési folyamatában a fázisegyensúlyra jellemző dT/dp viszony meghatározása a Clausius–Clapeyron-egyenlet alapján csak akkor lehetséges, ha a vizsgált gáz vízbeni oldhatósága elhanyagolható. Később KOSELEVVEL együttműködve [441] megadják a természetes gázok alkotóinak disszociációs nyomását a bomlási hőmérséklet függésében a

$$\lg p = A - \frac{B}{T}$$

általános egyenletet figyelembe véve. A különböző gázalkotók hidrátjainak disszociációs nyomását a víz–hidrát–gáz, ill. jég–hidrát–gáz egyensúlyi körülmények között írják le. Egyenleteiket a 4.4/a táblázat tartalmazza.

Vizsgálataik szerint [430] az $M_{(g)} + nH_2O_{(f \text{ vagy } sz)} \rightarrow M \cdot nH_2O_{(sz)}$ folyamatot kísérő hőváltozások három részlépésre bonthatók:

1. a víz vagy a jég elpárolgása,
 2. metastabilis H_2O -kristályrács kialakulása,
 3. stabilis hidrátképződés a hidrátképző bezáródásával.
- A hidrátképződés hőeffektusa ennek figyelembevételével

$$Q_1 = -\lambda_{H_2O(f)} + L^\circ + Q_{adsz}, \text{ ill.}$$

$$Q_2 = \lambda_{H_2O(sz)} + L^\circ + Q_{adsz},$$

ahol a λ_{H_2O} -k a víz és jég megfelelő olvadáshője, Q_1 és Q_2 a hidrát vízből vagy jégből és gázból való képződéshője, L° a metastabilis H_2O rács képződését kísérő szublimációs hő (függvénye a rács típusnak) és Q_{adsz} a hidrátképző gáz adszorpciós hője. Az irodalomból ismert hidrátképződési hőik alapján, valamint $L_I^\circ = 12,3$, ill. $L_{II}^\circ = 12,18 \text{ kcalmol}^{-1}$ alapadatokkal és a víz és a jég párolgáshőjének figyelembevételével a különböző hidrátképzők adszorpciós hőjét határozták meg. A 0°C -nál stabilisnak talált $CH_4 \cdot 6,54 H_2O$, ill. $C_3H_8 \cdot 17,95 H_2O$ esetében az adszorp-

4.4/a táblázat

| Komponens | $\lg p$ (a p bar-ban) | Hőmérséklet határköz (°C) |
|-----------------------|------------------------------------|---------------------------|
| <i>víz-hidrát-gáz</i> | | |
| Metán | $14,7068 - 3630,7849 \cdot T^{-1}$ | 0–17 |
| | $18,3221 - 4678,7140 \cdot T^{-1}$ | 17–34 |
| Etán | $16,6345 - 4348,3 \cdot T^{-1}$ | 0–14,5 |
| Etilén | $14,5531 - 3772,882 \cdot T^{-1}$ | 0–9 |
| Propán | $26,4081 - 7149,1062 \cdot T^{-1}$ | 0–4 |
| Propilén | $27,9057 - 7446 \cdot T^{-1}$ | 0–2 |
| Izobután | $29,3300 - 7240 \cdot T^{-1}$ | 0–1,8 |
| Izobutilén | $27,9298 - 7629 \cdot T^{-1}$ | 0–4,2 |
| Kén-hidrogén | $13,9648 - 3826,3495 \cdot T^{-1}$ | 0–29,5 |
| Szén-dioxid | $16,8885 - 4323,5675 \cdot T^{-1}$ | 0–10 |
| Nitrogén | $14,1293 - 3257 \cdot T^{-1}$ | 0–18 |
| <i>jég-hidrát-gáz</i> | | |
| Metán | $5,6414 - 1154,6078 \cdot T^{-1}$ | 0–11 |
| Etán | $6,9206 - 1694,8599 \cdot T^{-1}$ | 0–10 |
| Etilén | $5,9703 - 1425,8209 \cdot T^{-1}$ | 0–30 |
| Propán | $5,4242 - 1417,93 \cdot T^{-1}$ | 0–12 |
| Propilén | $4,9627 - 1168 \cdot T^{-1}$ | 0–15 |
| Izobután | $9,1060 - 1688 \cdot T^{-1}$ | 0–11 |
| Kén-hidrogén | $4,8592 - 1334,1919 \cdot T^{-1}$ | 0–23 |
| Szén-dioxid | $13,4238 - 3369,1245 \cdot T^{-1}$ | 0–6 |
| Nitrogén | $5,5598 - 927 \cdot T^{-1}$ | 0–4,5 |

ciós hő 4,5 és 4,6, ill. 6,5 és 6,6 kcal mol⁻¹ értékűek voltak, azaz az előbbi két egyenletből számított értékek 2,5%-nál nem nagyobb eltéréssel voltak megegyezők. Az adszorpciós hő számszerű értékei pedig azt erősítik meg, hogy a hidrátképzők a vízáccsal van der Waals erők útján kötődnek meg.

GRICENKO, NAGAJEV, VOLOGYINA és PLJUSCSEV [447, 448] vizsgálatai arra az eredményre vezettek, hogy a Clausius–Clapeyron-egyenlet több fázisú, többkomponensű termodinamikai rendszerekre nem alkalmazható. Állításukat azzal indokolják, hogy a $\Delta H = f(T)$ változás jellege a Clausius–Clapeyron-egyenlet szerint a hőmérséklet csökkenése esetén egy maximumos jellegű változást eredményez, ami fizikailag nem értelmezhető. A hidrátok képződési hőjének meghatározására ezért új egyenletet szerkesztettek, amely szerint az egyenlet az alábbi alakot ölti:

$$Q^{1,2} = \left[n(V^2 - V^1) - \frac{n}{n+1} \left(\frac{\partial V}{\partial x_1} \right)^1 + x_2^1 \left(\frac{\partial V}{\partial x_2} \right)^2 - \frac{n}{n+1} \times \right. \\ \left. \times RT \left(\frac{\partial \ln x}{\partial p} \right)^1 - \frac{n}{n+1} RT \left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial p} \right)^1 \right] \cdot T \frac{dP}{dT}.$$

Az egyenletben az 1, ill. 2. jelzés a folyadék, ill. szilárd oldat (hidrát) fázisokra vonatkozik.

ISZKENDEROV és MUSZAJEV [431] munkája arra hívja fel a figyelmet, hogy a szénhidrogén-hidrátok képződésének latens hője a moláris tömeg növekedésével növekszik, ezért a természetes gázok képződési hője függvénye a gázösszetételnek.

Vizsgáljuk most tovább klasszikus termodinamikai módszerekkel a gázhidrátok sajátságait főként a termodinamikai egyensúly aspektusából.

A gázfázisban levő komponensek parciális nyomásai — ha a gázt tökéletes gáznak, ill. ideális gázelegynek és a vele esetlegesen egyensúlyban levő folyadékelegyet ugyancsak ideális viselkedésű elegynek tételezzük fel — izoterm körülmények között a Dalton-törvény szerint

$$p_i = y_i p \quad (4.23)$$

alakban függenek az oldott komponens gázfázisbani y_i móltörtjétől, ill. a gáztérbeni összes p nyomástól, és a Raoult-törvény szerint

$$p_i = x_i p_i^* \quad (4.24)$$

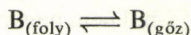
alakban függenek az adott komponens folyadékfázisbani x_i móltörtjétől, ill. a tiszta komponens p_i^* gőznyomásától. Nyilvánvaló, hogy adott hőmérsékleten az adott komponens parciális gőznyomására mindkét törvénynek teljesülnie kell, így

$$x_i p_i^* = y_i p,$$

amelyből felírható az

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^*}{p} = K \quad (4.25)$$

arányosság. Ez az arány az ún. *elpárologtatási arány*, amely megegyezik a

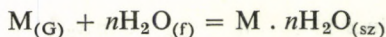


folyamat egyensúlyi állandójával (folyadék – gőz egyensúly), ahol is ideális viselkedést feltételezve:

$$K = \frac{a_{i(\text{gőz})}}{a_{i(\text{foly})}} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^*}{p}. \quad (4.26)$$

Ez a K egyensúlyi állandó a hidrátrendszer fizikai-kémiai értékelésénél igen fontos szerepet nyer, mert a folyamatok leírásánál ismerni kell, hogy adott nyomásértéknél hogyan függ a gázfázis összetétele a vele egyensúlyban levő kondenzált fázis összetételétől.

A gázhidrátképződés általános



reakciójánál az egyensúlyi állandó

$$K = \frac{a_H}{a_G \cdot a_{H_2O}^n}, \quad (4.27)$$

ahol a_H a hidrát aktivitását, a_G a gázfázis aktivitását és a_{H_2O} a víz aktivitását jelenti. A kérdéses hőmérsékleten a szilárd és folyékony fázis aktivitása egységnyi-nek vehető ($a_H = a_{H_2O} = 1$), lévén mindkettő tiszta kondenzált fázis, így a folyamat egyensúlyi állandója a gáz aktivitásának a reciproka. Miután azonban a gáz aktivitása számszerűleg megegyezik a fugacitásával, ha f_G° referenciaállapotnak az 1 bart választjuk,

$$a_G = f_G, \quad (4.28)$$

és a_{H_2O} csak akkor egységnyi, ha a vizes fázis tiszta fázis, de nem egységnyi, ha elegyfázis pl. olyan oldat, ami hidrátinhibítort tartalmaz. Az utóbbi esetre (4.27) az

$$a_{H_2O}^n = \frac{1}{K \cdot f_G} \quad (4.29)$$

alakban írható, amelynek alapján több szerző a hidrátképződési folyamatoknál a víz aktivitásváltozására próbált következtetni, elsősorban az inhibitorok jelenlétében bekövetkező termodinamikai változások leírásánál, ill. a különböző körülmények között képződő hidrátok összetételének meghatározásánál. Ez utóbbi adatot a következő megfontolás alapján lehet kiszámítani.

Ismerve a gáz egyensúlyi nyomását víz, ill. valamely vizes oldat jelenlétében, meghatározható a fugacitása a rendszer hőmérsékletén és össznyomásán. Ha ezt a számítást pl. két kísérleti pontra elvégezzük, ahol

$$a_{H_2O,1}^n = \frac{1}{K \cdot f_{G,1}}, \quad (4.30)$$

és

$$a_{H_2O,2}^n = \frac{1}{K \cdot f_{G,2}}, \quad (4.31)$$

az

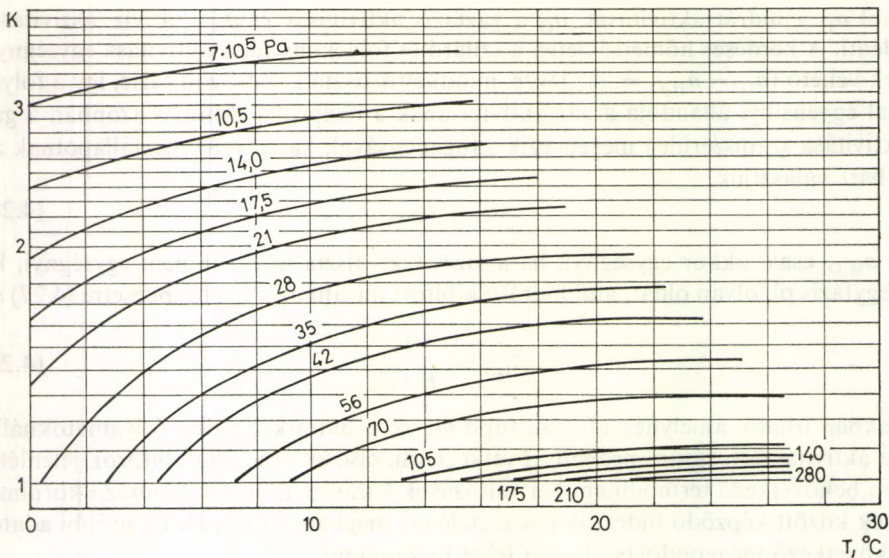
$$\frac{a_{H_2O,1}^n}{a_{H_2O,2}^n} = \frac{f_{G,2}}{f_{G,1}} = \left(\frac{a_{H_2O,1}}{a_{H_2O,2}} \right)^n \quad (4.32)$$

viszonyhoz jutunk, ahonnan

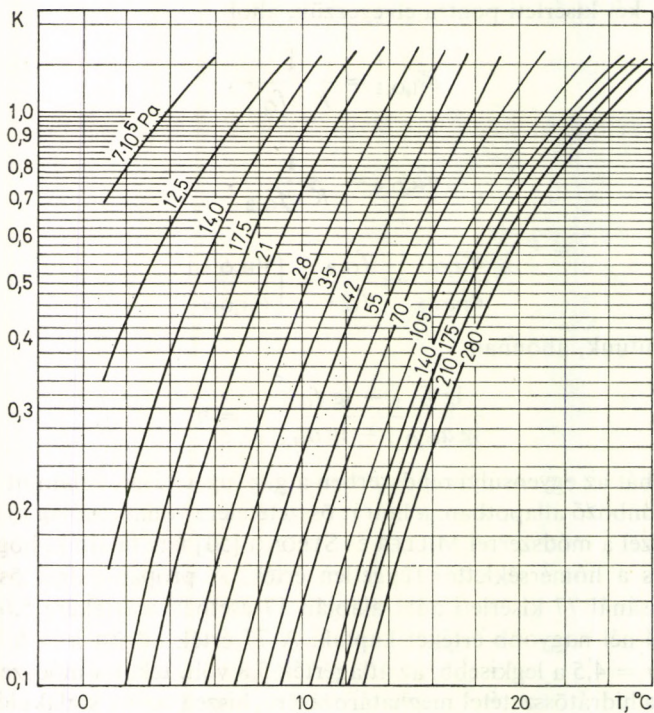
$$\frac{\lg f_{G,2} - \lg f_{G,1}}{\lg a_{G,2} - \lg a_{G,1}} = n. \quad (4.33)$$

Ismerve tehát az egyensúlyi rendszerben a gáz fugacitását, valamint a víz aktivitását két különböző állapotban, a hidrát összetételére vonatkozólag jó tájékoztatás nyerhető. Ezzel a módszerrel MILLER és STRONG [50] úgy találták, hogy n értéke a nyomástól és a hőmérséklettől független érték. A propán-hidrát összetételének meghatározásánál 77 kísérleti adat alapján 17 esetben n értékére 5,6-nál kisebb, 5 esetben 6,4-nél nagyobb értéket kaptak. A 77 érték között $n = 6,7$ volt a legnagyobb és $n = 4,5$ a legkisebb, az átlagérték 5,8 volt, tehát a módszert alkalmaznak találták a hidrátösszetétel meghatározására, hiszen az itt kialakuló hidrátszerkezetben a kis üregek száma 6.

WILMS és VAN HAUTE [491] vizsgálatai szerint a MILLER és STRONG által alkalmazott számítási módszerek nem adnak kielégítő eredményt kis gázkoncentrációk



4.1. ábra. Az egyensúlyi állandó nyomás- és hőmérsékletfüggése metán esetében [341]



4.2. ábra. Az egyensúlyi állandó nyomás- és hőmérsékletfüggése etán esetében [341]

Engedélyezett utányomás az Industrial and Engineering Chemistry 33, 662 (1941) folyóiratból. Copyright Am. Chem. Soc.

esetében, ezért a gázhidrátok összetételének meghatározásához az előbbiekből kiindulva – és a szilárd oldatok elméletére támaszkodva – olyan általános képletet szerkesztettek, amelynek segítségével mindkét hidráttípusra a teljes koncentráció-tartományban reprodukálható eredményeket nyertek.

Az egyensúlyi állandó értékének felhasználására WILCOX, CARSON és KATZ [341] – elsősorban a természetes gázok alkotóinak esetére – megszerkesztette a szilárd fázis és a gázfázis közötti egyensúly nyomás-hőmérséklet összefüggéseit leíró diagramokat a hidrátképződés körülményeire a

$$K = \frac{y_i}{x_i} = \frac{y_i(\text{a gőztérben})}{x_i(\text{a hidrátban})} \quad (4.34)$$

egyenlet alapján. Számításaik helyességét gyakorlati alkalmazásokkal is bizonyították. Ezeket a diagramokat a 4.1–4.6. ábrákon mutatjuk be.

Gázelegyek esetében a szilárd-gőz egyensúlyi állandók alkalmazásánál az egyes alkotóknak a hidrátban lekötött mennyiségének móltörtjére a

$$\sum x_i = 1 \quad (4.35)$$

feltétel mellett a

$$\sum \frac{y_i}{K} = 1 \quad (4.36)$$

egyenlőségnek is fenn kell állnia.

A (4.36) összefüggés a gyakorlatban a móltört helyett a mólszázalékos adatok alkalmazásával is jól felhasználható az alábbi formában:

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_i} = 100. \quad (4.37)$$

Így az egyensúlyi diagramok segítségével a gázelegy mólszázalékos összetételének és a gáz hőmérsékletének ismeretében a hidrátképződés nyomása grafikusan, ill. matematikailag meghatározható. A szerzők véleménye alapján ez a módszer 10%-on belüli eltéréssel alkalmas a hidrátképződési nyomás adott hőmérséklethez tartozó értékének előrejelzésére. Az eltérések feltehetően abból adódnak, hogy a szilárd hidrátfázis nem tekinthető ideálisnak, és a K értékében a gázanalízisek pontatlansága is tükröződik.

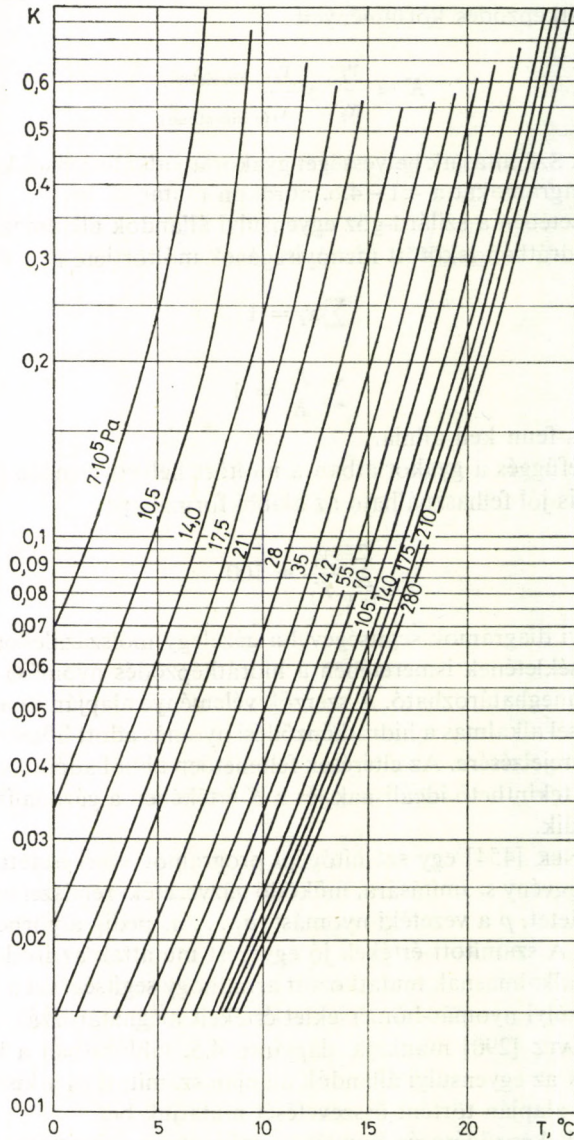
PICK és SIMANEK [454] egy számítógépi programot szerkesztett a $K = f(T, p, a_1, a_2, \dots, a_n)$ függvény számítására, működő gázvezetéki rendszerre, ahol T a minimális hőmérsékletet, p a vezetéki nyomást, $a_1 \dots a_n$ pedig a görbe jellemző paramétereit jelenti. A számított értékek jó egyezést mutattak az irodalmi adatokkal, és a módszerük alkalmasnak mutatkozott arra, hogy segítségével a vezetéki hidrátképződés egyensúlyi nyomás-hőmérséklet értékeit meghatározzák.

CARSON és KATZ [290] munkája alapján a 4.5. táblázatban a hidrátképződési körülményeknek az egyensúlyi állandók alapján számított és a kísérletileg meghatározott adatok alapján történt összevetését mutatjuk be.

A gázhidrátok képződése és bomlása során olyan folyamatok játszódnak le, amikor kémiai reakció nélküli fázisátmenetek következnek be, ezért a gázhidrátok fázisegyensúlyi termodinamikai értékelésénél ugyancsak a heterogén rendszerek

általános fázisegyensúlyi körülményeit megszabó

$$\begin{aligned}
 T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots T^{(F)} && \text{(termikus egyensúly feltétele)} \\
 p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots p^{(F)} && \text{(mechanikai egyensúly feltétele)} \\
 \left. \begin{aligned}
 \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots \mu_1^{(F)} \\
 \mu_K^{(1)} &= \mu_K^{(2)} = \dots \mu_K^{(F)}
 \end{aligned} \right\} && \text{(kémiai egyensúly feltétele)} && (4.38)
 \end{aligned}$$

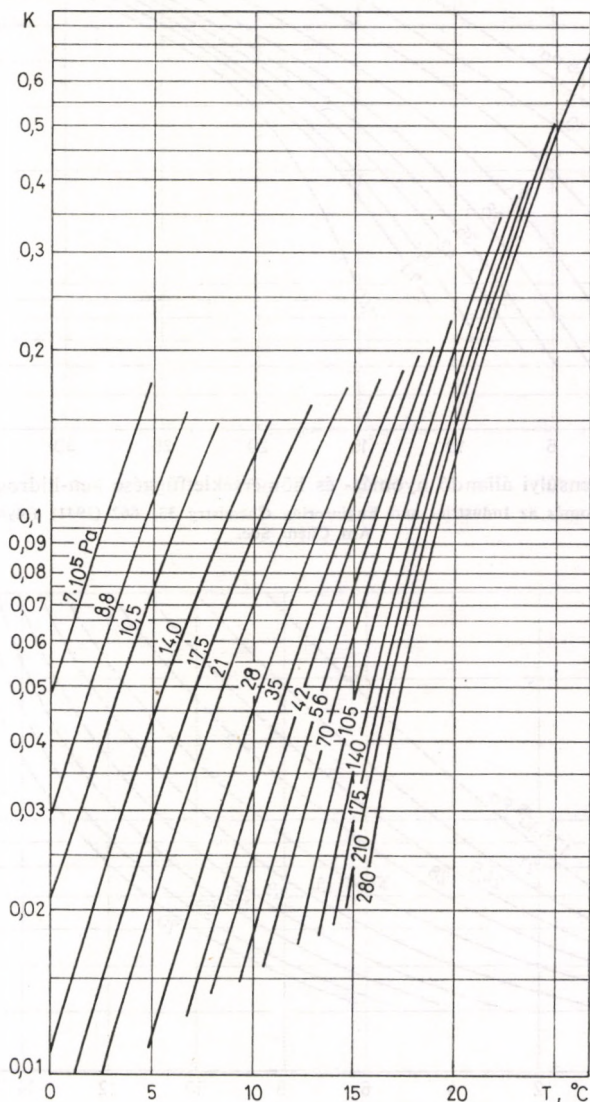


4.3. ábra. Az egyensúlyi állandó nyomás- és hőmérsékletfüggése propán esetében [341]
 Engedélyezett utánnomás az Industrial and Engineering Chemistry 33, 662 (1941) folyóiratból. Copyright
 Am. Chem. Soc.

egyenletrendszerből kell kiindulni, amiből egyébként – kivonva az összes független változók számából a köztük lehetséges független egyenletek számát – egyszerűen adódik az egymással egyensúlyban lehető fázisok száma (F), a komponensek száma (K) és a szabadsági fokok száma (Sz) közötti összefüggést leíró

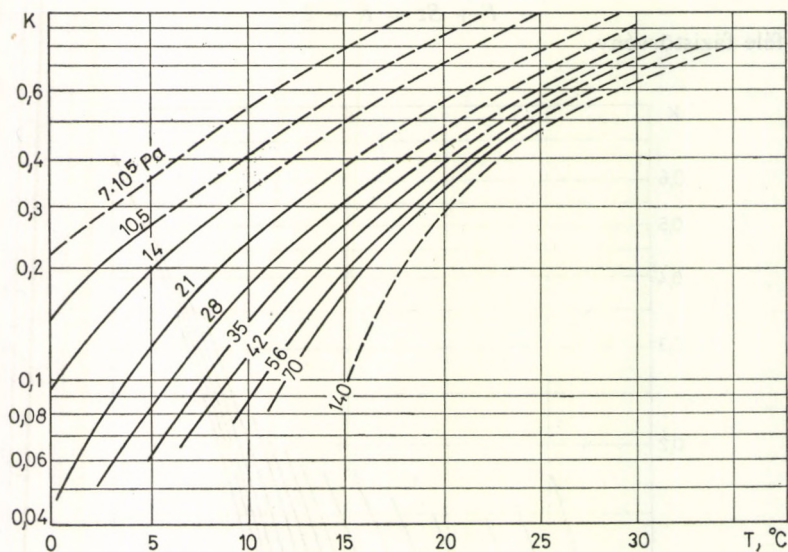
$$F + Sz = K + 2 \quad (4.39)$$

Gibbs-féle fázistörvény.

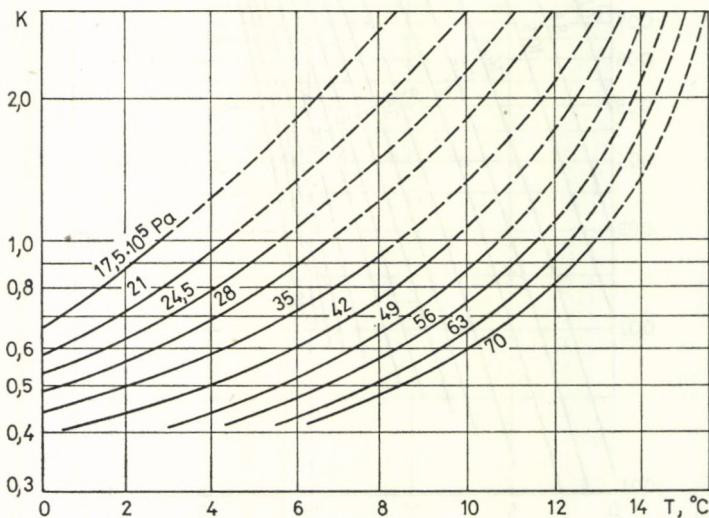


4.4. ábra. Az egyensúlyi állandó nyomás- és hőmérsékletfüggése izobután esetében [341] nedélyezett utányomás az Industrial and Engineering Chemistry 33, 662 (1941) folyóiratból. Copyright Am. Chem. Soc.

A fázisátmeneteket kísérő izoterm-izobár anyagátmenet a fázis szabadentalpia-, ill. a komponensek kémiai potenciálváltozásával jár együtt. Vizsgálva most már két fázis izoterm-izobár egyenletét, legyen az i -edik komponens kémiai potenciálja az egyik fázisban $\mu_i^{(1)}$, a másik fázisban $\mu_i^{(2)}$, és a fázisátalakulás során dn_i mólnyi



4.5. ábra. Az egyensúlyi állandó nyomás- és hőmérsékletfüggése kén-hidrogén esetén [341]
Engedélyezett utánnomás az Industrial and Engineering Chemistry 33, 662 (1941) folyóiratból. Copyright Am. Chem. Soc.



4.6. ábra. Az egyensúlyi állandó nyomás- és hőmérsékletfüggése szén-dioxid esetén [341]
Engedélyezett utánnomás az Industrial and Engineering Chemistry 33, 662 (1941) folyóiratból. Copyright Am. Chem. Soc.

4.5. táblázat

A hidrátképződési körülményeknek az egyensúlyi állandók alapján számított és a kísérletileg meghatározott adatok alapján történő összehasonlítása [290]

| Szerzők | A hidrátképződés | | |
|--------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|
| | hőmérséklete (°C) | mért nyomás (10 ⁶ Pa) | számított nyomás (10 ⁶ Pa) |
| WILCOX [341] | 4,4 | 11,03 | 11,03 |
| | 10,0 | 20,93 | 21,84 |
| | 15,5 | 42,42 | 47,86 |
| | 19,4 | 77,06 | 90,00 |
| | 23,9 | 212,10 | 255,93 |
| WILCOX [341] | 4,4 | 16,33 | 11,11 |
| | 10,0 | 31,67 | 34,08 |
| | 15,5 | 66,10 | 71,90 |
| | 21,1 | 171,80 | 170,39 |
| | 23,3 | 282,80 | 280 felett |
| WILCOX [341] | 4,4 | 13,63 | 13,13 |
| | 10,0 | 27,43 | 26,08 |
| | 15,5 | 57,57 | 56,27 |
| | 21,1 | 153,42 | 135,34 |
| | 23,3 | 253,10 | 238,86 |
| DEATON—FROST [340] | 4,4 | 8,28 | 7,42 |
| | 10,0 | 16,96 | 15,77 |
| DEATON—FROST [340] | 4,4 | 9,89 | 10,6 |
| | 10,0 | 19,69 | 21,21 |
| DEATON—FROST [340] | 4,4 | 11,73 | 11,87 |
| | 10,0 | 22,97 | 24,24 |
| DEATON—FROST [340] | 1,6 | 8,83 | 8,90 |
| | 7,2 | 17,53 | 17,12 |
| | 12,8 | 35,70 | 35,85 |
| DEATON—FROST [340] | 4,4 | 12,86 | 12,62 |
| | 10,0 | 25,80 | 25,75 |
| DEATON—FROST [340] (HAMMERSCHMIDT) [41] | 4,4 | 14,84 | 12,82 |
| | 10,0 | 29,79 | 25,80 |
| DEATON—FROST [340] | 4,4 | 20,85 | 17,67 |
| | 10,0 | 41,71 | 35,00 |
| | 15,5 | 83,43 | 74,44 |

anyagmennyiség az (1) fázisból (2) fázisba megy át. Eközben az (1) fázis szabadentalpiája

$$dG^{(1)} = -\mu_i^{(1)} dn_i \quad (4.40)$$

értékkel csökken, a (2) fázisé pedig

$$dG^{(2)} = \mu_i^{(2)} dn_i \quad (4.41)$$

értékkel növekszik. A rendszer teljes szabadentalpia-változása tehát:

$$dG = dG^{(1)} + dG^{(2)} = \mu_i^{(2)} dn_i - \mu_i^{(1)} dn_i = (\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}) dn_i. \quad (4.42)$$

A két fázis egyensúlya esetén

$$\mu_i^{(2)} = \mu_i^{(1)}, \quad (4.43)$$

ahonnan az egész rendszerre $dG = 0$.

Ha a (4.43) egyenlőség nem áll fenn, akkor a termodinamikai alaptörvényeknek megfelelően abban az irányban következik be fázisátmenet, amelyik irányban $dG < 0$, azaz $\mu_i^{(2)} > \mu_i^{(1)}$.

A nyomás- és hőmérséklet-változás hatása a fázisegyensúlyokra ugyancsak a Clausius – Clapeyron-egyenlet alapján határozható meg.

MCLEOD és CAMPBELL [112] nagy nyomáson végzett vizsgálatait feldolgozva, az előbbi megfontolások alapján empirikus összefüggést állított fel a hidrátképződés hőmérsékletének előrejelzésére. A (4.43) feltételből kiindulva egyensúly esetén egy hidrátképző i komponense parciális moláris szabadentalpiájának, azaz kémiai potenciáljának a két fázisban megegyezőnek kell lennie:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}. \quad (4.44)$$

Monovariáns egyensúly esetén teljesülnie kell az alábbi összefüggésnek:

$$\mu_i^{(1)} + d\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} + d\mu_i^{(2)}. \quad (4.45)$$

Figyelembe véve, hogy

$$d\mu_i = V_i dp - S_i dT, \quad (4.46)$$

következik hogy

$$V_i^{(1)} dp - S_i^{(1)} dT = V_i^{(2)} dp - S_i^{(2)} dT, \quad (4.47)$$

és egyensúly esetén

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_i^{(1)} - S_i^{(2)}}{V_i^{(1)} - V_i^{(2)}} = \frac{H_i^{(1)} - H_i^{(2)}}{T(V_i^{(1)} - V_i^{(2)})} = \frac{\Delta H_i}{T\Delta V_i}. \quad (4.48)$$

Több komponensű gázelegyek esetében szerintük

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_1}{T\Delta V_1} = \frac{\Delta H_2}{T\Delta V_2} = \frac{\Delta H_3}{T\Delta V_3} = \dots \text{s. i. t.}, \quad (4.49)$$

ill.

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{x_1 \Delta H_1 + x_2 \Delta H_2 + x_3 \Delta H_3}{x_1 \Delta V_1 + x_2 \Delta V_2 + x_3 \Delta V_3} = \frac{\Delta H}{\Delta V} \quad (4.50)$$

egyenlet írható fel. ΔV értékeként elfogadható a V gáztérfogot behelyettesítése, majd a gáztörvény alkalmazásával a

$$pV = zRT \quad (4.51)$$

összefüggés figyelembevételével (z a kompresszibilitási tényező) (4.51)-ből a

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \cdot \Delta H}{z \cdot RT^2}, \quad (4.52)$$

ill. a

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{z \cdot RT^2} \quad (4.53)$$

smert összefüggés adódik. Az egyenletben szereplő ΔH , z és R értékeket egy konstansban összevonva, a

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{c}{T^2} \quad (4.54)$$

egyenlethez jutottak, ahol a $d \ln p/dT$ -t, az egyensúlyi hidrát tenziógörbe iránytangensét, amely a $\lg p - 1/T$ diagramból meghatározható, m -mel jelölve a

$$c = m \cdot T^2 \quad (4.55)$$

empirikus egyenletet állították fel.

MCLEOD és CAMPBELL [112] kísérletei szerint ez az összefüggés gázelegekre és egyedi gázalkotókra egyaránt alkalmazható. Számításait több természetes gázmintára végezték, el és meghatározták az egyes gázalkotók c faktorát a nyomásfüggésében. Az irodalmi hivatkozásban adataikat Rankine-fokban (R) adják meg, ennek K -re való átszámításával a

$$c = 0,2143 \cdot T^2 \quad (4.56)$$

egyenlet alapján határozható meg természetes gázokra, ill. alkotóikra az empirikus konstans értéke. Ezeket az értékeket a 4.6. táblázatban foglaltuk össze.

4.6. táblázat

A (4.56) egyenlet c konstansának értékei természetes gázkomponensekre
MCLEOD és CAMPBELL alapján [112]

| $p(10^5 \text{Pa})$ \diagdown | c | CH_4 | C_2H_6 | C_3H_8 | $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ |
|-------------------------------|-----|---------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|
| 424,2 | | 18 933 | 20 806 | 28 382 | 30 696 |
| 494,9 | | 19 096 | 20 848 | 28 709 | 30 913 |
| 565,6 | | 19 246 | 20 932 | 28 764 | 30 935 |
| 636,3 | | 19 367 | 21 094 | 29 182 | 31 109 |
| 707,0 | | 19 489 | 21 105 | 29 200 | 30 935 |

A (4.56) összefüggést felhasználva egy 80,9% CH₄- és 19,1% C₂H₆-tartalmú gáz-
elegy esetében 425,6 · 10⁵ Pa nyomáson:

$$c = 0,809 \cdot c_{\text{CH}_4} + 0,191 \cdot c_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,809 \cdot 18\,933 + 0,191 \cdot 20\,806 = 19\,290,74. \quad (4.57)$$

Ebből a hidrátképződés hőmérséklete ugyanezen a nyomáson:

$$T = \sqrt{\frac{19\,290,74}{0,2143}} = 300,029 \text{ K} = 26,88 \text{ }^\circ\text{C}.$$

A szerzők megállapítása szerint a természetes gázok nem szénhidrogéntípusú alkotói – mint pl. a CO₂, N₂ és a H₂S – a nagy nyomások területén csak elhanyagolható mértékben befolyásolják a hidrátképződés hőmérsékletét.

Fenti összefüggést BUHGALTER [142] is felhasználta és alkalmazta egy természetes földgáz esetére; a számított és mért adatok igen jó egyezését tapasztalta. Adott nyomásnál a hidrátképződés hőmérsékletében mindössze 0,4 °C eltérés adódott.

A gázhidrátok képződési körülményeinek előrejelzésére található a szakirodalomban olyan empirikus összefüggés is, amely a hidrátképződés általános egyenletét a

$$\frac{dp}{dT} = \alpha \left(\frac{p}{T} \right)^\beta \quad (4.58)$$

alapegyenletből kiindulva a Hildebrand-szabály [140], a Trouton-szabály, valamint DEATON és FROST [291] adatainak felhasználásával szerkeszti meg. A közlemény szerzői, YORIZANE és NISHIMOTO [139] az alapegyenletet

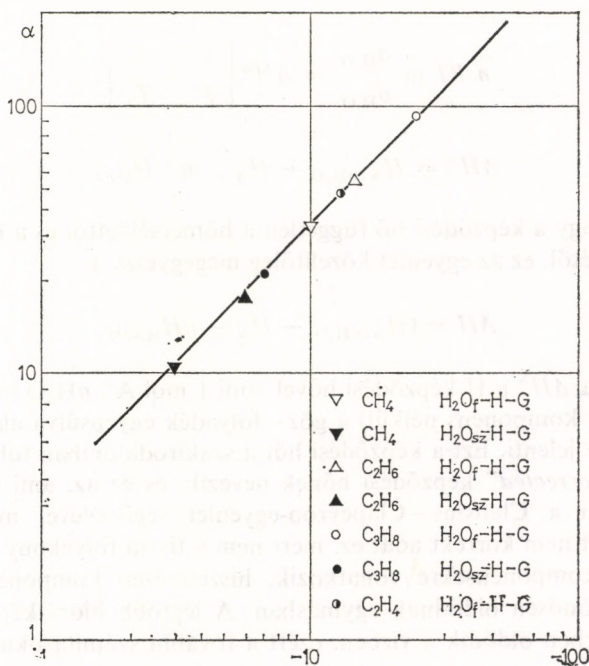
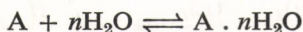
$$p^{(1-\beta)} = \alpha T^{(1-\beta)} + c \quad (4.59)$$

alakban felírva, különböző hidrátok esetére meghatározták α , β és c értékét folyékony és szilárd víz jelenlétében egyaránt, és arra a megállapításra jutottak, hogy az α és c értéke közötti összefüggés a különböző szénhidrogénekre szabályos változást mutat (amint az a 4.7. ábrán is látható), β értékére pedig a $-0,1563$ értéket találták megfelelőnek. Az egyenletben a nyomást psia, a hőmérsékletet pedig R (Rankine-fok) egységekben adták meg, és ebben a formában pl. az étánra végzett számításaik az adott hőmérséklethez tartozó hidrátképződési nyomásra vonatkozólag a kísérleti adatoktól $\pm 1,7\%$ -nál nagyobb eltérést sem jég, sem folyékony víz esetén nem mutattak.

Inhibitorok jelenlétében a gázhidrátok képződési körülményei megváltoznak, ez a tény természetszerűleg kihat a képződési hőre és a hidrát összetételére is. A háromfázisú egyensúlyi hőmérsékletnek adott nyomáson a harmadik komponens jelenlétében bekövetkező változására vonatkozó termodinamikai megfontolásokat PIEROEN [95] foglalta össze a legrészletesebben. Munkája során az alábbi feltételezésekből indult ki:

- a rendszer nyomása állandó;
- a harmadik komponens nem disszociál és önmagában hidrátot nem képez;
- az A hidrátképzőben gazdag folyadék vagy gázfázis összetétele állandó;
- a hidrát összetétele állandó.

Ha ezen feltételek mellett adott mennyiségű inhibitor jelenlétében háromfázisú egyensúly alakul ki a gőz-folyadék-hidrát rendszerben T hőmérsékleten, akkor a hidrátképződésére jellemző



4.7. ábra. A (4.59) egyenlet α és c értékei közötti összefüggés különböző hidrátok esetére [139]

általános egyenletet figyelembe véve, a kémiai potenciálokra

$$\mu_A + n \cdot \mu_{H_2O} = \mu_{A \cdot nH_2O} \quad (4.60)$$

összefüggés érvényes. Bevezetve a

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^{\circ} + RT \ln a_{H_2O} \quad (4.61)$$

összefüggést, nyilvánvaló, hogy

$$nR \ln a_{H_2O} = \frac{[\mu_{A \cdot nH_2O} - \mu_A - n\mu_{H_2O}^{\circ}]_T}{T} \quad (4.62)$$

Ugyanez az összefüggés érvényes az inhibitor nélküli rendszerre is, ez esetben azonban a képződési hőmérséklet T -től eltérően T_0 -nak felel meg, és eltérésnek kell fennállnia a víz aktivitásában is (a'_{H_2O}). Így az egyenlet:

$$nR \ln a'_{H_2O} = \frac{[\mu_{A \cdot nH_2O} - \mu_A - n\mu_{H_2O}^{\circ}]_{T_0}}{T_0} \quad (4.63)$$

A (4.62) és (4.63) egyenlet különbségét képezve és a termodinamikai alapösszefüggéseket figyelembe véve, az egyenletek jobb oldala a következő alakban írható:

$$\frac{(\mu)_T}{T} - \frac{(\mu)_{T_0}}{T_0} = - \int_{T_0}^T \frac{H}{T^2} dt, \quad (4.64)$$

és így

$$n RT \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a'_{\text{H}_2\text{O}}} = \Delta H^* \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right], \quad (4.65)$$

ahol

$$\Delta H^* = H_{\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}} - H_{\text{A}} - n \cdot H_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Feltételezve, hogy a képződési hő független a hőmérséklettől és a harmadik komponens jelenlététől, ez az egyenlet közelítőleg megegyezik a

$$\Delta H = (H_{\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}} - H_{\text{A}} - nH_{\text{H}_2\text{O}})_{T_0} \quad (4.66)$$

egyenlettel, és a ΔH^* a H képződési hővel, ami 1 mól $\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ hidrátnek T_0 hőmérsékleten (3. komponens nélkül) a gőz–folyadék egyensúlya alapján kifejezett képződési hőjét jelenti. Ezt a képződési hőt a szakirodalomban több esetben nem korrigált, „*uncorrected*” képződési hőnek nevezik, és ez az, ami konkrét mérési adatok alapján a Clausius–Clapeyron-egyenlet segítségével meghatározható. Valójában azért nem korrekt adat ez, mert nem a tiszta folyékony vízre, ill. tiszta vízmentes gázkomponensekre vonatkozik, hiszen ezen komponensek bizonyos mértékig kölcsönösen oldódnak egymásban. A legtöbb hidrátképző anyag csak igen kis mértékben oldódik a vízben, ezért a további számításoknál ez az eltérés elhanyagolható, így az

$$nR \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a'_{\text{H}_2\text{O}}} = \Delta H \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (4.67)$$

összefüggés érvényes.

Általában a víz aktivitása nem különbözik lényegesen a móltörtjétől még olyan oldatban sem, amely relatíve sok inhibitort tartalmaz, ezért a (4.67) egyenlet felírható

$$\ln \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x'_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\Delta H}{nR} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (4.68)$$

formában is. Ha a hidrátképző igen kis mértékben oldódik a vízben, akkor az $x'_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ egyenlőség bevezetésével a

$$\ln x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta H}{nR} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (4.69)$$

egyenlethez jutunk.

Bevezetve a $\Delta T = T_0 - T$ hőmérsékletcsökkenést és a 3. komponens móltörtjére az

$$X_{\text{inhib}} = 1 - x_{\text{H}_2\text{O}}$$

összefüggést, a (4.69) egyenlet igen kis inhibitor móltörtnél, lévén akkor

$$\ln x_{\text{H}_2\text{O}} = \ln(1 - x_{\text{inhib}}) \approx -x_{\text{inhib}}, \quad (4.70)$$

a

$$\Delta T = -\frac{nRT_0^2}{\Delta H} \cdot x_{\text{inhib}} \quad (4.71)$$

alakban írható fel.

PIEROEN értékelése alapján (4.65), (4.67), (4.68) (4.69) és (4.71) egyenletek teljesen egzaktak, bár mérési vagy számítási pontatlanságok miatt a ΔT , ΔH és n értéke a (4.68) és (4.69) egyenletek pontosságát és ezzel bizonyos mértékig az egzaktágát is befolyásolja.

Egy inhibitoros gáz-víz rendszerben a várható hidrátképződési hőmérséklet-csökkenés s tömeg% inhibitor jelenlétében a (4.71) egyenlet alapján:

$$\Delta T = -\frac{nRT_0^2}{\Delta H} \cdot \frac{18 \cdot s}{(100 - s) M_{\text{inhib}}} \cdot (1 - x_{\text{inhib}}), \quad (4.72)$$

ill. ha x_{inhib} valóban igen kicsiny, akkor

$$\Delta T \approx -\frac{nRT_0^2}{\Delta H} \cdot \frac{18 \cdot s}{(100 - s) M_{\text{inhib}}}. \quad (4.73)$$

A szénhidrogéngázok képződési hőmérsékletének alkoholos inhibitorok jelenlétében bekövetkező csökkenése HAMMERSCHMIDT [272] alapján °C-ra átszámítva:

$$\Delta T = 1297 \frac{s}{(100 - s) M_{\text{inhib}}}. \quad (4.74)$$

Ezzel az egyenlettel összevetve (4.73)-et, a képződési hő korábban ismertetett számított értékeit és $T_0 = 280$ K átlagos értéket alapul véve PIEROEN szerint a

$$\Delta T = 1240 \cdot \frac{s}{(100 - s) M_{\text{inhib}}} \quad (4.75)$$

érték adódik.

Figyelembe véve a bevezetés valamennyi bizonytalanságát (főleg n , T_0 és ΔH értékében), az elméleti úton megközelített (4.75), ill. a kísérletileg nyert (4.74) egyenletek között az egyezés jónak mondható, így ΔH és n értékének ismeretében akár a várható hidrátképződési hőmérséklet, akár a szükséges inhibitor mennyiség meghatározására reális lehetőség adódik.

KRASZNOV és KLIMENOK [450] a hidrátinhibitorok hatásmechanizmusának vizsgálata során kinetikai vizsgálatokat végeztek. Összehasonlították egy hidratációs aktivátor, egy inert anyag és egy hidrát-inhibitor vizes oldatával végzett kísérleteik során a hőmérséklet, a nyomás és a szénhidrogén-koncentráció hatását. Részletes eredményeik nem állnak rendelkezésünkre.

4.2. A gázhidrátok statisztikus termodinamikai vizsgálata

A gázhidrátoknak mint részecskehalmozatnak a felépítésére vonatkozólag a termodinamikai számítások mellett további felvilágosítások nyerhetők a kinetikus-statisztikus elméletek alapján. Ezek az elméletek a részecskék mozgásának statisztikus vizsgálata alapján határozzák meg az anyagrendszer főbb sajátosságait, ezáltal jobban megközelítik a változásokat, átalakulásokat mechanizmusát, a folyamatok sebességét befolyásoló tényezőket.

A gázhidrátok statisztikus termodinamikai vizsgálatai az 1950-es években indultak meg. A legjelentősebb munkák e területen VAN DER WAALS [97, 292], VAN DER WAALS és PLATTEEUW [98, 293], BARRER és STUART [99], majd MCKOY és SINANOGLU [103] nevéhez fűződnek.

VON STACKELBERG és munkatársai a gázhidrátok két különböző szerkezetű típusát egyértelműen leírták, a H_I és H_{II} hidrát típusok üregméreteinek és üregelrendeződésének adatairól is megfelelő tájékoztatást nyújtottak. A statisztikus termodinamikai vizsgálatokat a különböző szerzők ezen szerkezetű típusok figyelembevételével végezték el.

BARRER és STUART az alábbi modellekre építette elméletét:

1. A gázhidrát mindkét üregtípusában A speciestek vannak.
2. Csak az egyik fajta üregben van A species.
3. Az egyik üregtípusban A, a másikban B speciestek vannak.
4. Az egyik üregtípusban A, a másikban B és C speciestek vannak.
5. Mindkét üregtípusban lehet A és B species is.

A jelenségek vizsgálatához tehát olyan gázelegyet szükséges, amely A, B és C speciestekből áll; ezen speciestek aktivitása a_A , a_B , ill. a_C ; a megfelelő parciális nyomások: p_A , p_B és p_C . Ezek a gázalkotók épülnek be a víz gazdarács üregeibe. A számítások egyszerűsítése érdekében azt is fel kell tételezni, hogy

- a) az A, B, C . . . speciestekből csak egy-egy molekula képes egy adott időpontban az üregben lenni;
- b) a szomszédos üregekbe bezáródó gázalkotók egymásra semmilyen kölcsönhatást nem gyakorolnak;
- c) a gázmolekulák bezáródása következtében a víz-vázszerkezet nem torzul el.

Ezek a feltételezések azonban csak jó közelítések, mert speciális vizsgálatokkal kimutatható, hogy pl. a H_{II} szerkezet nagyobb üregeiben egyszerre két N_2 -molekula is elrendeződhet, jóllehet a nitrogén önmagában H_I típusú klatrátvázist képez.

A b) feltételezés a gyakorlatban ugyanakkor soha nem teljesül teljes mértékben, mert a gázmolekuláknak az üregekben való rotációja, ennek következtében az erőtere ezt nem teszi lehetővé. Ez egyben azt is jelenti, hogy a c) feltétel állítása sem lehet teljesen korrekt.

Mindezek figyelembevételével BARRER és STUART a következő számítási módszereket alkalmazta a kétfázisú egyensúlyi rendszerre:

Ha a klatrátvegyület ($N_1 + N_2$) m vízmolekulát tartalmaz, ahol N_1 az egyik típusú, N_2 a másik típusú üregek száma, egyensúlyi állapotban az üregek ${}_A\theta_1$, ${}_B\theta_1$, ${}_C\theta_1$, ill. ${}_A\theta_2$, ${}_B\theta_2$, ${}_C\theta_2$. . . hányada betöltődik az A, B és C molekulákkal. Ennek

a vízmolekulákból és A, B, C . . . molekulákból álló klatrátégységnek az A szabadenergiája a statisztikus termodinamikai megfontolások alapján a következőképpen írható le:

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) &= \exp\left(-\frac{A^\circ}{kT}\right) \frac{N_1!}{N_{1A}\theta_{1!}N_{1B}\theta_{1!}\dots N_{1C}\theta_{1!}} \times \\ &\times \frac{N_2!}{N_{2A}\theta_{2!}N_{2B}\theta_{2!}\dots N_{2C}\theta_{2!}} \prod_{A,B,C,\dots} [{}_A j_1(T)]^{N_{1A}\theta_{1!}} \times \\ &\times \prod [{}_A j_2(T)]^{N_{2A}\theta_{2!}}. \end{aligned} \quad (4.76)$$

Az egyenletben szereplő F° az $(N_1 + N_2)m$ vízmolekulából álló de üres gazdarácsnak a szabadenergiája, a ${}_A j_1(T)$ és ${}_A j_2(T)$ az első, ill. második üregtípusba bezárt A molekuláknak az eloszlási függvényei. A kombinatorikai faktor az A, B, C . . . molekuláknak az N_1 és N_2 üregekben való eloszlási lehetőségét fejezi ki.

A nagy számokra érvényes a Stirling-formula:

$$N! \approx N^N \cdot e^{-N},$$

vagyis $\ln N \approx N \ln N - N$,
így

$$\begin{aligned} \frac{A}{kT} &= \frac{A^\circ}{kT} + N_1 \left\{ \sum_{A,B,C,\dots} {}_A \theta_{1!} \ln {}_A \theta_{1!} + \left(1 - \sum_{A,B,C,\dots} {}_A \theta_{1!}\right) \ln \left(1 - \sum_{A,B,C} {}_A \theta_{1!}\right) \right\} - \\ &- N_1 \sum_{A,B,C,\dots} {}_A \theta_{1!} \ln {}_A j_1(T) + N_2 \left\{ \sum_{A,B,C,\dots} {}_A \theta_{2!} \ln {}_A \theta_{2!} + \left(1 - \sum_{A,B,C,\dots} {}_A \theta_{2!}\right) \times \right. \\ &\quad \left. \times \ln \left(1 - \sum_{A,B,C,\dots} {}_A \theta_{2!}\right) \right\} - N_2 \sum_{A,B,C,\dots} {}_A \theta_{2!} \ln {}_A j_2(T). \end{aligned} \quad (4.77)$$

Állandó térfogaton bekövetkező infinitezimálisan kicsi izoterm összetételváltozás esetén:

$$\begin{aligned} dA &= \sum_{A,B,C,\dots} \mu_A ({}_A \theta_{1!} dN_1 + N_1 d{}_A \theta_{1!}) + \sum_{A,B,C,\dots} \mu_A (\theta_{2!} dN_2 + N_2 d{}_A \theta_{2!}) + \\ &+ \mu_{H_2O} (dN_1 + dN_2) m \end{aligned} \quad (4.78)$$

összefüggéshez jutunk, ahol μ_A és μ_{H_2O} az A komponens, ill. a víz kémiai potenciálját jelenti.

Abban az esetben, ha ${}_A \theta_{1!}, {}_B \theta_{1!} \dots$ ill. ${}_A \theta_{2!}, {}_B \theta_{2!}$, vagyis a két típusú üreg betöltöttségi hányada konstansnak tekinthető és az N_1/N_2 arányt n -nel helyettesítjük:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dA}{dN_2}\right)_{{}_A \theta_{1!}, {}_A \theta_{2!}, \dots, \frac{N_1}{N_2}} &= \mu_A (n {}_A \theta_{1!} + {}_A \theta_{2!}) + \mu_B (n {}_B \theta_{1!} + {}_B \theta_{2!}) + \dots + \\ &+ \mu_{H_2O} (n + 1) \cdot m. \end{aligned} \quad (4.79)$$

$N_1 = \text{konstans}$ és $N_2 = \text{konstans}$ feltétel esetén egyszerűsítve és figyelembe véve a (4.78) összefüggést, a (4.77)-ből adódik, hogy

$$\mu_A = \frac{1}{N_1} \left(\frac{\partial A}{\partial_A \Theta_1} \right)_{N_1, N_2, A \Theta_2, B \Theta_1, B \Theta_2} = kT \ln \frac{A \Theta_1}{\left(1 - \sum_{A, B, C, \dots} A \Theta_1 \right)_{A j_1(T)}}, \quad (4.80)$$

ill.

$$\mu_A = \frac{1}{N_2} \left(\frac{\partial A}{\partial_A \Theta_2} \right)_{N_1, N_2, A \Theta_1, B \Theta_1, B \Theta_2} = kT \ln \frac{A \Theta_2}{\left(1 - \sum_{A, B, C, \dots} A \Theta_2 \right)_{A j_2(T)}} \quad (4.81)$$

(4.80) és (4.81) nyilvánvalóan analóg módon felírható a B és C alkotókra is.

Az így levezetett összefüggések segítségével lehetőség nyílik arra, hogy meghatározzuk a *klatrátszerkezetben levő víz kémiai potenciálját*, amelyet a következő egyenlet ad meg:

$$\begin{aligned} \mu_{H_2O} = & \frac{1}{(n+1)m} \left(\frac{\partial A^\circ}{\partial N_2} \right)_{N_1/N_2} + \frac{kTn}{(n+1)m} \left(\ln 1 - \sum_{A, B, C, \dots} A \Theta_1 \right) + \\ & + \frac{kT}{(n+1)m} \ln \left(1 - \sum_{A, B, C, \dots} A \Theta_2 \right). \end{aligned} \quad (4.82)$$

Ha $\Theta = 0$, azaz a víz vázszerkezet betöltetlen üregei miatt metastabilis állapotú, a kémiai potenciál:

$$\mu_{H_2O} = \frac{1}{(n+1)m} \left(\frac{\partial A^\circ}{\partial N_2} \right)_{N_1/N_2}. \quad (4.83)$$

A H_I hidrátszerkezetben, minthogy abban a két pentagondodekaédes és a hat tetrakaidekaédes üreget 46 vízmolekula veszi körül, $n = N_1/N_2 = 3$, és m értéke 5,75. A H_{II} hidrátszerkezetben 136 vízmolekulának, ill. 16 pentagondodekaédes és a 8 hexakaidekaédes üregeknek a létezését véve figyelembe, $n = 2$ és $m = 5,67$.

Izoterm körülmények között a gőz, ill. a gáz alakú komponensekre a kémiai termodinamika törvényei szerint:

$$\mu_{H_2O(G)} = \mu_{H_2O(G)}^\circ + RT \ln a_{H_2O(G)}, \quad (4.84/a)$$

ill.

$$\mu_{A(G)} = \mu_{A(G)}^\circ + RT \ln a_{A(G)}, \quad (4.84/b)$$

ahol a G index a kristályos hidrátfázissal egyensúlyban levő gáz-, ill. gőzfázist, μ° pedig a standard kémiai potenciálokat jelenti, és mivel egyensúlyban $\mu_{H_2O(G)} = \mu_{H_2O}$, ill. $\mu_{A(G)} = \mu_A$, izoterm körülmények között felírható, hogy

$$\begin{aligned} \ln a_{H_2O(G)} \approx \ln p_{H_2O} = & \frac{\mu_{H_2O}^\circ - \mu_{H_2O, G}^\circ}{kT} + \frac{n}{(n+1)m} \ln \left(1 - \sum_{A, B, C, \dots} A \Theta_1 \right) + \\ & + \frac{1}{(n+1)m} \ln \left(1 - \sum_{A, B, C, \dots} A \Theta_2 \right), \end{aligned} \quad (4.85)$$

és

$$\begin{aligned} \ln a_{A(G)} &\approx \ln P_A = \ln \frac{{}_A\Theta_1}{\left(1 - \sum_{A,B,C,\dots} {}_A\Theta_1\right) {}_A j_1(T)} - \frac{\mu_{A(G)}^\circ}{kT} = \\ &= \ln \frac{{}_A\Theta_2}{\left(1 - \sum_{A,B,C,\dots} {}_A\Theta_2\right) {}_A j_2(T)} - \frac{\mu_{A(G)}^\circ}{kT}. \end{aligned} \quad (4.86)$$

Az eloszlási függvény felhasználásával a gázkomponens parciális nyomása a

$$P_{A(G)} = kT \frac{\phi(T) {}_A\Theta_1}{{}_A j_1(T) \left(1 - \sum_{A,B,C,\dots} {}_A\Theta_1\right)} = kT \frac{\phi(T)}{{}_A j_2(T)} \cdot \frac{{}_A\Theta_2}{\left(1 - \sum_{A,B,C,\dots} {}_A\Theta_2\right)} \quad (4.87)$$

egyenlettel írható le, ahol $\phi_A(T)$ a gáz alakú A komponens moláris eloszlási függvénye a térfogati tényező elhanyagolásával.

Ha mindkét üregtípust azonos gázmolekula tölt be, akkor a hidrát összetétele az üregbetöltöttséget is figyelembe véve a

$$\frac{(N_{1A}\Theta_1 + N_{2A}\Theta_2)}{N_1 + N_2} \cdot A \cdot mH_2O. \quad (4.88)$$

összefüggéssel adható meg, ahol

$${}_A\Theta_1 = \frac{{}_A K_1 \cdot P_A}{1 + {}_A K_1 P_A}, \quad \text{és} \quad {}_A\Theta_2 = \frac{{}_A K_2 \cdot P_A}{1 + {}_A K_2 P_A}, \quad (4.89/a)$$

az egyensúlyi állandók értékei pedig

$${}_A K_1 = \frac{1}{kT} \cdot \frac{{}_A j_1(T)}{\phi_A(T)} \quad \text{és} \quad {}_A K_2 = \frac{1}{kT} \frac{{}_A j_2(T)}{\phi_A(T)}. \quad (4.89/b)$$

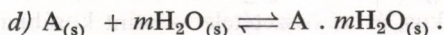
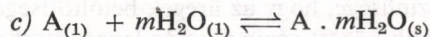
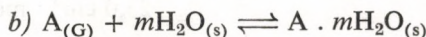
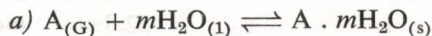
Következésképpen, ha az egyik típusú üreget csak A, a másikat csak B speciek töltik be, akkor a hidrát összetétele

$$n \cdot {}_A\Theta_1 \cdot {}_B\Theta_2 \cdot B \cdot mH_2O$$

alakot nyer, és ennek megfelelően lehet kifejezni az üregek betöltöttségének mértékét.

A klatrát-gáz kétfázisú egyensúlyi rendszer azonban ritkán, vagy csak célszerűen megválasztott vizsgálati körülmények között létezhet. Természetes képződési körülmények esetén sokkal gyakoribb a háromfázisú egyensúly lehetősége.

Az A hidrátképző és a víz kapcsolatában többféle háromfázisú egyensúly állhat fenn, pl.:



Az *a*) és *b*) esetben csak a fázisdiagram $P - T$ hidrátgörbéje mentén állhat fenn egyensúly az A hidrátképző és az $A \cdot m\text{H}_2\text{O}$ hidrátfázis között. E szakaszon az egyensúlyi körülmények megkövetelik a

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \quad \text{ill. a} \quad \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{sz})} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}$$

feltételeket, és ezt figyelembe véve következik, hogy

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = \frac{kTn}{(n+1)m} \ln(1 - {}_A\Theta_1) + \frac{kT}{(n+1)m} \ln(1 - {}_A\Theta_2), \quad (4.90)$$

ill.

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{sz})} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = \frac{kTn}{(n+1)m} \ln(1 - {}_A\Theta_1) + \frac{kT}{(n+1)m} \ln(1 - {}_A\Theta_2). \quad (4.91)$$

A kémiai termodinamikai összefüggések alapján a hidrát tenziógörbéje mentén az előbbi összefüggéseknek is megfelelően érvényes, hogy

$$\begin{aligned} \frac{1}{(n+1)m} \frac{d}{dT} \left\{ n \ln \left(1 - \sum_{A,B,C,\dots} {}_A\Theta_1 \right) + \ln \left(1 - \sum_{A,B,C,\dots} {}_A\Theta_2 \right) \right\} = \\ = \frac{-\Delta H}{RT^2} + \frac{\Delta V}{RT} \frac{dP}{dT}, \end{aligned} \quad (4.92)$$

ahol ΔH azt a hőt jelenti, amely ΔV térfogatváltozás mellett az üres, metastabilis klatrátkristálynak folyékony vagy szilárd jéggé alakulását kíséri, és $P = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_A + p_B + \dots$ a parciális nyomások összege. Állandó nyomás esetén az egyenlet jobb oldala $\frac{-\Delta H}{RT^2}$ -nel lesz egyenlő, míg $T = \text{konstans}$ feltételek mellett

változó nyomásnál $\frac{\Delta V}{RT}$ értékű lesz. Ha az egyenletben az $\left\{ n \ln \left(1 - \sum_{A,B,C,\dots} {}_A\Theta_1 \right) + \ln \left(1 - \sum_{A,B,C,\dots} {}_A\Theta_2 \right) \right\}$ tag értéke konstans, akkor az egyenlet jobb oldala zérussal lesz egyenlő, és ekkor a

$$\Delta H = T \Delta V \left(\frac{dP}{dT} \right) \quad (4.93)$$

egyenlőséghez jutunk.

BARRER és STUART javaslata alapján a ΔV értékének számításához az alábbi adatok alkalmasak:

| | |
|-----------------------------------|-------------------------------------------|
| a folyékony víz moláris térfogata | $18,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mól}^{-1}$ |
| a jég moláris térfogata | $19,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mól}^{-1}$ |
| az I. típusú klatráté | $22,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mól}^{-1}$ |
| a II. típusú klatráté | $23,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mól}^{-1}$ |

Annak kevés a valószínűsége, hogy az üregek betöltöttsége a $P - t$ görbe mentén megfelelő viszonyok között végig állandó lenne, mert a klatrátrendszer nem teljesen sztöchiometrikus, és az összetétele – mint korábban már erre hivatkoz-

tunk – változhat az alkalmazott nyomás, ill. hőmérséklet függvényében. Noha EUCKEN megállapítása alapján VON STACKELBERG szerint [294] az üres klatrát-kristály jéggé alakulása esetén gyakorlatilag $\Delta H = 0$, ez az érték valójában nem fogadható el (bár valójában ΔH elég kicsi), mert a hidrátképzőnek az üres klatrát-kristályok üregeibe való beékelődése is hőváltozással, az ún. *beékelődési* (interkaláris) *hővel* kell együtt járjon, amely meghatározható a (4.86) vagy a (4.87) egyenlet felhasználásával a

$$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial T} \right)_{A\theta_1, B\theta_2} = \frac{\Delta H_1}{RT^2}, \quad (4.94)$$

ill.

$$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial T} \right)_{A\theta_1, B\theta_2} = \frac{\Delta H_2}{RT^2} \quad (4.95)$$

egyenletek segítségével, ahol ΔH_1 és ΔH_2 a két különböző üreghez tartozó beékelődési hő adja. Ezek az utóbbi egyenletek is azzal a feltétellel érvényesek, hogy az üregbetöltöttség mértéke (Θ) az egyensúlyi körülmények között állandó, ezért az egyenletek csak közelítő meghatározásként fogadhatók el.

Pontosabb adatok nyerhetők azonban a beékelődés során fellépő taszító- és vonzóerők kölcsönhatásainak megfelelő értelmezése alapján. BARRER és STUART az ilyen számításainál a Lennard–Jones 12 : 6 potenciált alkalmazta az

$$\varepsilon = -A \left\{ \frac{1}{r^6} - \frac{r_0^6}{2r^{12}} \right\} \quad (4.96)$$

egyenlet alakjában, ahol r a víz–gáz molekulapár tényleges távolsága az üreg-középponttól és r_0 ennek egyensúlyi értéke.

Az A konstans értékére ugyanakkor a Kirkwood–Müller-kifejezést alkalmazták:

$$A = 6N_0mc^2 \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{\alpha_1/\chi_1 + \alpha_2/\chi_2}, \quad (4.97)$$

ahol N_0 az Avogadro-szám, m az elektron tömege, c a fénysebesség és α_1 , χ_1 , valamint α_2 és χ_2 az egyes molekulák polarizálhatósága és diamágneses szuszceptibilitása.

A teljes potenciál értékét a kristály összterfogatára a (4.96) egyenlet integrálása adja. Ez a módszer gyakorlatilag pontos eredményt ad, mert az A állandó értéke elméletileg is bizonyított. Az integrálás eredményeként a

$$\Delta E = - \frac{\pi N A}{R^3} P(x) + \frac{\pi N A r_0^6}{5R^9} Q(x) \quad (4.98)$$

egyenlethez jutunk. (4.98) egyenletben N a klatrát-fázis egy móljára eső vízmolekulák száma ($N_{\text{HI}} = 2,66 \cdot 10^{22}$ és $N_{\text{HII}} = 2,62 \cdot 10^{22}$), $P(x)$, valamint $Q(x)$ értéke

pedig a következő:

$$P(x) = \frac{4x}{3(x^2 - 1)^3}$$

$$Q(x) = \frac{x^9}{2} \left[-\frac{1}{8(x+1)^8} + \frac{1}{9(x+1)^9} + \frac{1}{8(x-1)^8} + \frac{1}{9(x-1)^9} \right].$$

Ez utóbbi kifejezésekben $x = R/a$, ahol R az üregközeppontnak a faltól való távolsága és a az üregbe zárt gázmolekula középpontjának az üregközeppontról mérhető távolsága.

Ha grafikusan felvesszük a (4.98) alapján a különböző klatráttípusokra és szabad átmérőkre a rendszerben összegyűlt Ar-, Kr- és Xe-atomok ΔE_i energiáját mint az üreg középpontból való távolság függvényét, akkor az egyes gázok szorpció hője (ΔH_i) a

$$\Delta H_i = \Delta E_i + P\Delta V = \Delta E_i - RT$$

egyenlet alapján számítható, amikor is ΔH_i gyakorlatilag a legnegatívabb $\Delta E_i = f(a)$ függvényértéknek felel meg, és a kapott értékek ($^{\circ}\text{C}$ -ra, RT -t -546 kcal mól^{-1} -nek véve), ha a kétfajta üreg eloszlása azonos:

$$\text{Ar: } \Delta H_i = -3,5 \text{ kcal } \text{mól}^{-1} = -14,65 \text{ kJ } \text{mól}^{-1}$$

$$\text{Kr: } \Delta H_i = -5,2 \text{ kcal } \text{mól}^{-1} = -21,77 \text{ kJ } \text{mól}^{-1}$$

$$\text{Xe: } \Delta H_i = -7,2 \text{ kcal } \text{mól}^{-1} = -30,14 \text{ kJ } \text{mól}^{-1}$$

Az ilyen módon kapott szorpció hőik nagyon közel esnek a (4.94) és (4.95) egyenletek alapján kapott beékelődési hő értékekhez, ami valóban megerősíti, hogy a jégből történő üres klatrátkristályképződés ΔH képződési hője, ha nem is teljesen zérus, de mindenesetre nagyon kicsi.

A statisztikus termodinamikai számításokat a gázhidrátok képződési körülményeire alkalmazva BARRER és STUART megállapította, hogy valamely hidrátképződésnek a víz szerkezeti üregeibe való beékelődése csökkenti a víz egyensúlyi gőznyomását, következésképpen a klatrátfázis akkor alakul ki, amikor a tenziója egyenlővé vagy kisebbé válik a folyékony, ill. szilárd H_2O tenziójánál. Egy A hidrátképző esetén tehát felírható a következő összefüggés:

$$\ln p_{\text{H}_2\text{O}} = \ln p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{n}{(1+n)m} \ln(1 - {}_A\Theta_1) + \frac{1}{(1+n)m} \ln(1 - {}_A\Theta_2), \quad (4.100)$$

ill.

$$\ln p_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{jég})} = \ln p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{n}{(1+n)m} \ln(1 - {}_A\Theta_1) + \frac{1}{(1+n)m} \ln(1 - {}_A\Theta_2). \quad (4.101)$$

(4.100) és (4.101) összefüggések egyben alkalmasak arra is, hogy a hidrátképződéshez szükséges kritikus ${}_A\Theta_1$ és ${}_A\Theta_2$ értékeket meghatározzuk, és ezzel megadjuk

azt a kritikus összetételt, amely mellett létrejöhet az üregek részleges betöltöttsége esetén is a szilárd gázhidrát alakulása.

Az egyensúlyi állandók segítségével ezen kritikus körülményeknek a jellemzésére a (4.89) összefüggések figyelembevételével a

$$\ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ(\text{jég})}} = \frac{n}{(1+n)m} \ln(1 + {}_A K_1 p_A) + \frac{1}{(1+n)m} \ln(1 + {}_A K_2 p_A) \quad (4.102)$$

kifejezés alkalmas, ahol p_A az a tenzióérték, amely szükséges a hidrát kialakulásához.

Folyékony víz és több hidrátképző komponens jelenlétében a (4.102) egyenlet a következő formában írható fel:

$$\ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}} = \frac{n}{(1+n)m} \ln\left(1 - \sum_{A, B, C, \dots} {}_A \Theta_1\right) + \frac{1}{(1+n)m} \ln\left(1 - \sum_{A, B, C, \dots} {}_A \Theta_2\right). \quad (4.103)$$

Ezzel az összefüggéssel már a „segédgázoknak” a hidrát stabilitására gyakorolt hatása is értelmezhető.

A valóságban azonban sohasem tiszta folyékony víz van jelen a hidrátképződés folyamatában, mert a gázok vízben való oldhatósága, ill. a harmadik komponensként adagolt inhibitorok miatt vizes oldatokkal van dolgunk. Ennek figyelembevételével tehát a

$$\ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{oldat})}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}} = \frac{n}{(1+n)m} \ln\left(1 - \sum_{A, B, C, \dots} {}_A \Theta_1\right) + \frac{1}{(1+n)m} \ln\left(1 - \sum_{A, B, C, \dots} {}_A \Theta_2\right) \quad (1.104)$$

egyenlet a helyes. Miután a (4.21) Raoult-törvény értelmében

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{oldat})} = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}, \quad (4.105)$$

így az oldat gőznyomáscsökkenése következtében az üregbetöltöttségnek a stabilitáshoz szükséges mértéke növekszik, ami egyértelmű azzal, hogy a hidrátképződéshez szükséges nyomásnak is nagyobbak kell lennie, mint tiszta víz esetében.

BÜK, FOMINA és NOROZSENKO [434], BARRER és STUART számítási módszerét felhasználva meghatározták a víz gőznyomását a gázhidrát rendszerben. Feltételezve, hogy a víz, ill. a jég teljes mennyisége a klatrát-szerkezetbe beépült,

$$\ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{hidrát})}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}} = \Psi, \quad \text{ahol } \Psi' = f/p_{(\text{összes})};$$

innen $\ln p_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{hidrát})} = \ln p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \Psi'$.

Mindkét hidráttípusra felírható egy egyenlet

$$\lg p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = A - B \lg T - C/T$$

alakban, amelynek konstansait a szerzők táblázatosan is összefoglalták. Számításait — az individualis metán- és propánhidrátokra megállapított eredmények általánosításával — alkalmassá tették különböző földgázok hidrátjaiban levő vízgőz parciális nyomásának meghatározására is. Az egyes gázrendszerek esetében 5 °C intervallumokban 223–283 K közötti hőmérséklet határánál közölnek adatokat. A víz és a hidrát feletti vízgőz így számított tenzióját leíró görbék egy adott (82,53% CH₄ + 5,99% C₂H₆ + 3,26 C₃H₈ + 0,86% C₄ és 0,23 CO₂ + 7,19 N₂) összetételű földgáznál 34 bar nyomásnál 11,8 °C értéknél metszik egymást. A kísérleti érték 11,3 °C volt, ezen a nyomáson: itt képződött hidrát. A mért és számított érték közötti eltérés ugyan nem jelentős, a számítási módszer tovább finomítható. A szerzők azt is megállapították [442], hogy a telített víz gőznyomása és a hipotetikusan üres hidráttrácsban kialakuló vízgőz parciális nyomásának viszonya a hőmérséklettel lineárisan változik akár 0 °C alatt, akár felette történt a meghatározás, azonban a két egyenes egymás felett húzható meg, és nem metszik egymást 0 °C hőmérsékletnél. Állításukat 10 raffinálógáz elegyére számított adataik táblázatos összefoglalásával igazolják.

KOSELEV, ANTONOVA és NOROZSENKO [462] a Barrer–Stuart-egyenlet megoldásának programozásával a hidrát összetételének, a komponensek CARSON és KATZ által meghatározott egyensúlyi állandóinak, azok nyomás-, hőmérsékletfüggésének számítására alkalmas számítási módszert is kidolgoztak. A számított hidráttenzió értékük igen jól egyezett FROST és DEATON kísérleti adataival.

Később KULJEV és társai [426] a szénhidrogén-hidráttal egyensúlyban levő vízgőzök illékonyágának meghatározására a

$$\lg(f/y) = \frac{V(p - y)}{RT}$$

összefüggést javasolták, ahol f a vízgőz illékonyága, y a vízgőz parciális nyomása, p az össznyomás Torrban kifejezve, V a víz móltérfogata cm³mól⁻¹ egységben és R a gázállandó. Az összefüggés a szerzők szerint 40 · 10⁵ Pa nyomás alatt jó eredményeket ad. Munkájukban KOSELEV és társai [432] eredményeire is támaszkodtak.

VAN DER VAALS [97] az egyensúlyi állandók abszolút értékének meghatározására a következő összefüggéseket ajánlotta:

$${}_A K_1 = \frac{2\pi a_1^3 G_1}{kT \exp \varepsilon_1/kT} \quad \text{és} \quad {}_A K_2 = \frac{2\pi a_2^3 G_2}{kT \exp \varepsilon_2/kT}, \quad (4.106)$$

ahol a kis és nagy üregekre $a_1 = 0,40$ nm, ill. $a_2 = 0,43$ nm jelenti az üregközéppontnak az üregfalat képező vízmolekula középpontjától mért távolságát, ε_1 és ε_2 a szorpciós energia nagysága az üregközéppontban, G_1 és G_2 pedig olyan integrálértékeket jelentenek, amelyek meghatározásánál minden lényeges paraméter határértékei figyelembe vannak véve, és értékük a Lennard–Jones 12 : 6 potenciál alapján határozható meg az

$$\varepsilon(r) = 3e^* \left[\left(\frac{\sigma^*}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^*}{r} \right)^6 \right] \quad (4.107)$$

alapegyenletből, ahol ε^* az r távolságban levő molekula-víz pár maximális negatív kölcsönhatási energiája, σ^* a pártávolság abban a helyzetben, amikor $\varepsilon(r) = 0$. Ez definiálható térfogatértékkel kifejezve is:

$$\sigma^* = (V^*)^{1/3},$$

amikor is

$$a = \{\sqrt{2V_0}\}^{1/3}. \quad (4.108)$$

Ha a pártávolság a , akkor a potenciál értéke:

$$\varepsilon(a) = \varepsilon^* \left[-2 \left(\frac{V^*}{V_0} \right)^2 + \left(\frac{V^*}{V_0} \right)^4 \right]. \quad (4.109)$$

Az üreggel közvetlenül nem érintkező vízmolekulák kölcsönhatásának figyelembevételére céljából POPLE [295] javaslatára a (4.109) egyenlet zárójelén belül szereplő 2,0-szorzó helyett célszerű 2,4-es értéket alkalmazni. Ennek figyelembevételével BARRER és STUART egy H_1 típusú hidrátszerkezet két különböző üregtípusához tartozó szorpciós energia kifejezésére az alábbi összefüggést adta meg:

$$\varepsilon_1(\text{vagy } \varepsilon_2) = A^* \left[-2,4 \left(\frac{V^*}{V_0} \right)^2 + \left(\frac{V^*}{V_0} \right)^4 \right]. \quad (4.110)$$

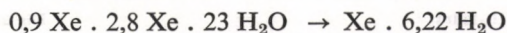
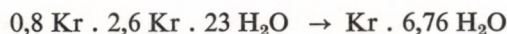
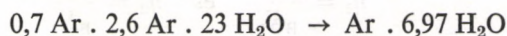
Az egyenletben szereplő A^* koefficiens ε_1 és ε_2 , valamint V^* és V_0 ismeretében így kiszámítható. Ezek az adatok ugyanis ahhoz szükségesek, hogy az egyensúlyi állapotok kifejezésében szereplő G integrál meghatározható legyen a

$$G_1 = \int_0^{0,30544} y^{1/2} \exp \frac{A^*}{kT} \left[2 \left(\frac{V^*}{V_0} \right)^2 M(y) - \left(\frac{V^*}{V_0} \right)^4 L(y) \right] dy \quad (4.111)$$

egyenlet szerint.

Az integrálnak ezt az összefüggését WENTORF és munkatársai [296] határozták meg, megadva az $J_{(y)}$ és $L_{(y)}$ függvényértékeket is.

A három nemesgázra vonatkozó számítási adatok a 4.7. és 4.8. táblázatban vannak összegyűjtve. Ezen adatok alapján a hidrátképződés létrejöttéhez szükséges kritikus összetétel BARRER és STUART módszerével a következőként adódott:



A gázhidrátokkal foglalkozó kutatók tapasztalatai alapján gázelegyek jelenlétében a hidrát összetétele nem azonos a gázfázis összetételével. BARRER és STUART javaslatot tett a gázok hidrátként való szétválása esetén a szétválási (frakcionálódási) tényező meghatározására is, amelynek segítségével a különböző komponensek elkülönülése előre tervezhetővé válna.

4.7. táblázat

| Hidrát típus | H _I | | H _{II} | |
|--------------------------------|----------------|------|-----------------|------|
| | 1. | 2. | 1. | 2. |
| Üregtípus | | | | |
| Szabad üregátmérő (nm) | 0,52 | 0,59 | 0,48 | 0,69 |
| Üregközéppontok távolsága (nm) | 0,80 | 0,87 | 0,76 | 0,97 |

ε energia az üregközéppontban (kJ/mól)

| | | | | |
|----|--------|--------|--------|--------|
| Ar | -10,45 | -8,36 | -12,12 | -5,85 |
| Kr | -17,97 | -14,21 | -20,48 | -10,03 |
| Xe | -28,01 | -22,57 | -30,51 | -15,88 |

ε maximális energia az üregben (kJ/mól)

| | | | | |
|----|--------|--------|--------|--------|
| Ar | -12,54 | -12,12 | -12,96 | -9,61 |
| Kr | -20,06 | -19,44 | -20,90 | -15,46 |
| Xe | -29,26 | -26,33 | -30,51 | -21,32 |

Számításaiknál A + B biner gázelegyből indultak ki, és a hidrát két különböző típusú üregeire az η szétválási tényező értékét az alábbi összefüggéssel írták le:

$$\eta_1 = \left(\frac{A}{B}\right)_{\text{gáz}} \cdot \left(\frac{A}{B}\right)_{\text{hidrát}} = \frac{{}_A\Theta_1}{{}_B\Theta_1} \cdot \frac{P_B^m}{P_A^m}$$

$$\eta_2 = \frac{{}_A\Theta_2}{{}_B\Theta_2} \cdot \frac{P_B^m}{P_A^m}, \quad (4.112)$$

ahol p_A^m és p_B^m az egyensúlyi nyomások a gázelegybén. A (4.89) alapján

$$\frac{{}_A\Theta_1}{{}_B\Theta_1} = \frac{{}_AK_1 \cdot p_A^m}{{}_BK_1 \cdot p_B^m} \quad \text{és} \quad \frac{{}_A\Theta_2}{{}_B\Theta_2} = \frac{{}_AK_2 \cdot p_A^m}{{}_BK_2 \cdot p_B^m}. \quad (4.113)$$

Ezeket az összefüggéseket figyelembe véve a szétválási tényezők

$$\eta_1 = \frac{{}_AK_1}{{}_BK_1} \quad \text{és} \quad \eta_2 = \frac{{}_AK_2}{{}_BK_2} \quad (4.114)$$

4.8.

| H _I -hidrát | | | Kis üregek | | | |
|------------------------|--------------------|-------------------------------------------|-------------------|------------------|----------------------|----------------------|
| Gáz- lekulák | σ^* (nm) | $V^* \cdot 10^{24}$ (cm ³) | $\frac{V^*}{V_0}$ | $\frac{A^*}{kT}$ | G_2 | AK_2 |
| Ar | 0,295 | 25,6 | 0,566 | 6,89 | $1,94 \cdot 10^{-2}$ | $2,03 \cdot 10^{-8}$ |
| Kr | 0,307 | 29,0 | 0,641 | 9,64 | $9,4 \cdot 10^{-3}$ | $2,66 \cdot 10^{-7}$ |
| Xe | 0,322 | 33,3 | 0,735 | 12,27 | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | $8,3 \cdot 10^{-6}$ |

formában adhatók meg. Az egyenlet alkalmas az elkülönülés mértékének meghatározására, de a gyakorlati problémák megoldásánál az alkalmazása nehézkes.

VAN DER WAALS és PLATTEEUW [98] számításaik során gyakorlatilag azonos feltevézésekből indultak ki, mint ahogy azt BARRER és STUART előbb ismertetett gondolatmenetükben tették. A klatrátok termodinamikai sajátosságait olyan modell statisztikus mechanikai értelmezésével vezették le, amely az ideális háromdimenziós, lokalizált adszorpciót veszi figyelembe.

Modelljükben a klatrátrendszer felépítésénél a vázszerkezetet képző Q anyagnál (gázhidrátok esetében) a víznél éles különbséget tesznek a stabilis – adott körülmények között folyékony (Q^L) vagy kristályos (Q^s) – állapotú, és a metastabilis (Q^β), üres üreget tartalmazó módosulat között, Levezetéseiknél a Q vázszerkezetet képező anyagban $1 \dots n$ db i típusú üreg létezhet, amelyek számát az 1 mól Q anyagra v_i -vel jelölik. Ennek a paraméternek az értéke a gázhidrátok H_I típusánál a kis, ill. a nagy üregekre: $v_1 = 1/23$ és $v_2 = 3/23$, míg a H_{II} szerkezetnél $v_1 = 2/17$, ill. $v_2 = 1/17$ db üreg/mól víz.

Ha egy klatrát-kristály T hőmérsékleten N_Q számú vízmolekulából áll, és ez V térfogatot tölt be, egyensúlyban az $A \dots J \dots M$ gázalkotóknak az üregbe való bezáródásával stabilizálódik. A vendégmolekulák abszolút aktivitása legyen $\lambda_A \dots \lambda_M \dots$, és így a j gázkomponens kémiai potenciálja:

$$\mu_j = kT \ln \lambda_j. \quad (4.115)$$

A rendszer leírásánál a független változók:

$$T, V, N_Q, \lambda_A \dots \lambda_M$$

lehetnek.

Az általánosított eloszlási függvény megszerkesztésénél VAN DER WAALSék még a következő megfontolásokat és jelzéseket alkalmazták:

A^β az üres gazdarács szabadenergiája adott T , V és N_Q értéknél, a kombinatorikai faktor kifejezi az oldott $N_{A_i} \dots N_{M_i}$ molekuláknak az $v_i N_Q$ db i típusú üregben való elrendeződésének módját és $h_{ji}(T, V)$ a J molekulának az eloszlási függvénye az i típusú üregbe való bezáródásakor.

Az adott rendszerre az eloszlási függvény (PF) egyenlete:

$$PF = \exp \left(- \frac{A^\beta}{kT} \right) \prod_i \left[\frac{(v_i N_Q)!}{(v_i N_Q - \sum_j N_{ji})! \prod_j N_{ji}!} \cdot \prod_j h_{ij}^{N_{ji}} \right]. \quad (4.116)$$

táblázat

| Nagy üregek | | | | Jég |
|-------------------|------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------------|
| $\frac{V^*}{V_0}$ | $\frac{A^*}{kT}$ | G_1 | ΔK_1 | $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^0}$ 0 °C-nál |
| 0,350 | 13,2 | $1,14 \cdot 10^{-1}$ | $6,1 \cdot 10^{-8}$ | 0,73 |
| 0,400 | 17,7 | $9,4 \cdot 10^{-2}$ | $5,9 \cdot 10^{-7}$ | 0,71 |
| 0,455 | 21,8 | $5,8 \cdot 10^{-2}$ | $1,59 \cdot 10^{-7}$ | 0,58 |

Ebből a teljes eloszlási függvényt megkapjuk, ha N_{Ji} valamennyi lehetséges értékre az elzáródó komponensek abszolút aktivitását is figyelembe véve összegzünk:

$$\Xi = \exp \left(- \frac{A^\beta}{kT} \right) \sum_{N_{ii}} \prod_i \left\{ \frac{(v_i N_Q)!}{(v_i N_Q - \sum_J N_{Ji})! \prod_j N_{Ji}!} \cdot \prod_J h_{Ji}^{N_{Ji}} \lambda_{Ji}^{N_{Ji}} \right\}, \quad (4.117)$$

majd a multinomiális szabályt alkalmazva:

$$\Xi = \exp \left(- \frac{A^\beta}{kT} \right) \prod_i (1 + \sum_J h_{Ji} \lambda_{Ji})^{v_i N_Q}. \quad (4.118)$$

(4.118)-ban h_{Ji} a cellaeloszlási függvény, Ξ az oldott komponensre vonatkozó teljes (nagy) eloszlási függvény, de az oldószerre nézve csak egy közöséges eloszlási függvény, amik a

$$d(kT \ln \Xi) = S dT + PdV + \sum_k N_k d\mu_k - \mu_Q dN_Q \quad (4.119)$$

összefüggés alapján, vagy az abszolút aktivitásokat is bevezetve és átrendezve a

$$kT d \ln \Xi = \left(\frac{U}{T} \right) dT + PdV + \sum_k kTN_k d\lambda_k/\lambda_k - \mu_Q dN_Q \quad (4.120)$$

összefüggés alapján vannak kapcsolatban. (4.120) adott alakjában megfelel a pl. RUSHBROOKE [297] által felírt teljes eloszlási függvénynek, a $\mu_Q N_Q$ tag nélkül, ami éppen a vízre – tehát az oldószerre – vonatkozik.

A felírt összefüggésekből közvetlenül meghatározható a hidrát összetétele a

$$N_k = \sum_i N_{ki} = \lambda_k (\partial \ln \Xi / \partial \lambda_k)_{T, V, N_Q, \lambda_{J(J \neq k)}} = \sum_i v_i N_Q h_{ki} \lambda_{ki} / (1 + \sum_J h_{Ji}) \lambda_J \quad (4.121)$$

egyenletek szerint. Mínt hogy N_k lineáris és homogén függvénye kell legyen a különböző típusú üregek számának, érvényesnek kell lennie, hogy

$$N_{ki} = v_i N_Q h_{ki} \lambda_{ki} / (1 + \sum_J h_{Ji}) \lambda_J; \quad (4.122)$$

ahonnan annak valószínűsége, hogy a k molekula az i típusú üregben megtalálható:

$$Y_{ki} = \frac{N_{ki}}{v_i N_Q} = h_{ki} \lambda_{ki} / (1 + \sum_J h_{Ji}) \lambda_J. \quad (4.123)$$

Az oldószer kémiai potenciáljának kifejezésére VAN DER WAALS számításai alapján a következő összefüggés adódik:

$$\frac{\mu_Q}{kT} = - (\partial \ln \Xi / \partial N_Q)_{T, V, \lambda_J} = \mu_Q^\beta / kT - \sum_i v_i \ln (1 + \sum_J h_{Ji} \lambda_J), \quad (4.124)$$

ahol $\mu_Q^\beta = \frac{F\partial^\beta}{\partial N_Q}$ a víz β -módosulatának kémiai potenciálja.

Az előző gondolatmenet alapján meghatározható a hidrát belső energiája is:

$$\frac{U}{Tk^2} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{v, N_Q, \lambda_J} = \frac{U^\beta}{kT^2} + \sum_i v_i N_Q \frac{\sum_J \lambda_J \partial h_{Ji} / \partial T}{1 + \sum_J h_{Ji} \lambda_J}, \quad (4.125)$$

ill. felhasználva az üregbetöltődés valószínűségére vonatkozó (4.123) összefüggést:

$$\frac{U - U^\beta}{kT^2} = N_Q \sum_{J,i} v_i Y_{Ji} \frac{\partial \ln h_{Ji}}{\partial T}. \quad (4.126)$$

Ha az oldott anyagok (gázok) gőzei ideális viselkedésűek:

$$\lambda_k = p_k / (kT \Phi(T)), \quad (4.127)$$

ahol $\Phi_K(T)$ a K gázkomponens moláris eloszlási függvénye, amelynek értéke megadható a

$$\Phi(T) = (2\pi m_K kT/h^2)^{3/2} j_K(T) \quad (4.128)$$

összefüggéssel, ahol m_K a K -molekula tömege és $j_K(T)$ a K species belső eloszlási függvénye, amely már az üregbeni rotációt is figyelembe veszi.

Ha a hidrátképző gőzei nem ideális viselkedésűek, akkor az összefüggés azzal a változtatással alkalmazható, hogy a p_K gőznyomás helyett a K komponens *fugacitását* kell az egyenletbe behelyettesíteni.

Az eloszlási függvény felhasználásával annak valószínűsége, hogy a K species egy molekulája betölt egy i típusú üreget:

$$y_{Ki} = C_{Ki} p_K / (1 + \sum_J C_{Ji} p_J), \quad (4.129)$$

ahol

$$C_{Ki} = \frac{1}{kT} \frac{h_{ki}(T, V)}{\Phi_K(T)} = \frac{h_{ki}(T, V) \lambda_K}{p_K}. \quad (4.130)$$

C_{ki} Langmuir konstans, és megfelelően C_{Ji} is megadható. Ennek figyelembevételével

$$1 - \sum_k y_{ki} = (1 + \sum_J h_{Ji} \lambda_J) = (1 + \sum_J C_{Ji} p_J), \quad (4.131)$$

és így

$$p_K = \frac{1}{C_{k1}} \cdot \frac{y_{k1}}{1 - \sum_J y_{J1}} = \frac{1}{C_{k2}} \frac{y_{k2}}{1 - \sum_J y_{J2}}, \quad (4.132)$$

ill. a (4.124) egyenlet felhasználásával:

$$\mu_Q = \mu_Q^\beta + kT \sum_i v_i \ln (1 - \sum_k y_{ki}). \quad (4.133)$$

A levezetett összefüggések tehát jó felvilágosítást nyújtanak a hidrát gazdarságát képző víz-oldószer kémiai potenciálja, valamint az egyensúlyi gőznyomás és a hidrátösszetétel közötti kapcsolatról.

Ezeket az összefüggéseket használta fel VAN DER WAALS és PLATTEEUW [91], és lényegében BARRER és STUART [99] is a gázhidrátok termodinamikai sajátságainak számításainál.

A (4.133) egyenlet úgy is értelmezhető, hogy a gázhidrátok ideális híg oldatként viselkednek, ahol az oldószer kémiai potenciálja független az oldott anyag tulajdonságaitól, és értéke a különböző típusú üregekben oldott (bezárt) hidrátképzők koncentrációjának ismeretében meghatározható.

A gyakorlati tapasztalatok alapján az α módosulatú vázképző anyag jelenlétében a stabilitás feltétele, hogy

$$\mu_Q \leq \mu_Q^\alpha, \quad (4.134)$$

és így

$$\Delta\mu(T, p) = \mu_Q^\beta - \mu_Q^\alpha$$

a két módosulat közötti potenciálkülönbség, amely a hőmérséklet és az össznyomás függvénye.

A (4.133) egyenlet alapján

$$\sum_i v_i \ln(1 - \sum_k y_{ki}) \leq -\Delta\mu/kT \quad (4.135)$$

adódik, ill. a (4.129) felhasználásával a

$$\sum_i v_i \ln(1 + \sum_k C_{ki} p_k) \geq \Delta\mu/kT \quad (4.136)$$

összefüggést lehet felírni, ahol egyenlőség esetén p_k a K komponensnek azt a minimális gőznyomását jelenti, ami ahhoz szükséges, hogy klatrát stabilisabb legyen, mint a Q^α -fázis a Q_{sz}^α -klatrát-gáz univariáns egyensúlyban, amikor két szilárd és egyetlen gázfázis van egyensúlyban egymással. Erre az esetre az A gázkomponensre vonatkozó egyensúlyi összefüggések:

$$Y_{1A} = \frac{C_{A1} p_A}{1 + C_{A1} p_A}, \dots, Y_{An} = \frac{C_{An} p_A}{1 + C_{An} p_A} \quad (4.137)$$

és

$$\sum_i v_i \ln(1 - y_{Ai}) = -\frac{\Delta\mu}{kT}. \quad (4.138)$$

Az Y_{Ai} értékének felhasználásával a hidrát összes A anyag tartalma

$$Y_A \sum_i = v_i y_{Ai}. \quad (4.139)$$

A gyakorlatban jelentősebb a folyékony víz (Q^L) – klatrát-gáz egyensúly, amelyre az előbbi levezetések akkor igazak, ha elfogadható a $\mu_Q^\alpha = \mu_Q^L$ egyenlőség.

ség. A nehézségek azonban abból adódnak, hogy a μ_Q^L , ill. a $\mu_Q^g - \mu_Q^L$ különbség meghatározása nehézkes, mert P és T értékén túlmenően függvényei a vízben oldott gázkomponens mennyiségének is, ami pedig kapcsolatban van az oldott anyag anyagi minőségével. Ez a tény jelenti az egyensúlymeghatározás gátját is.

A gázhidrátok a klatrátoknak olyan jellemző példái, amelyekben az üregeknek mindkét típusa egyidejűleg jelen van. VAN DER WAALS számításmenetét követve konkrétan felírható, hogy

$$y_{A1} = \frac{C_{A1} p_A}{1 + C_{1A} p_A} ; \quad y_{A2} = \frac{C_{A2} p_A}{1 + C_{A2} p_A}, \quad (4.140)$$

ill.

$$v_1 \ln(1 - y_{A1}) + v_2 \ln(1 - y_{A2}) = - \frac{\Delta\mu}{kT}, \quad (4.141)$$

és

$$Y_A = v_1 y_{A1} + v_2 y_{A2}. \quad (4.142)$$

Az elnyelt gáz koncentrációja azonban a gázhidrátoknál adott hőmérsékleten nem állandó, hanem a hidrátképző gáz természetétől, anyagi minőségétől függő érték.

A (4.118) egyenletben levezetett teljes eloszlási függvény ismeretlenként tartalmazza a h_{ji} cellaeloszlási függvényt, amely későbbi összefüggésekben is megjelenik, ezért ennek meghatározási lehetősége igen jelentős. VAN DER WAALS és PLATTEEUW erre a célra a LENNARD-JONES és DEVONSHIRE által [101] a folyadékok tanulmányozásánál alkalmazott módszert – amely az oldott molekuláknak az üregbeni eloszlási függvényeinek kvantitatív meghatározására szolgált – a gázhidrátok termodinamikai előrejelzésére is alkalmasnak találta [297, 298].

A gázhidrátokra vonatkozó statisztikus mechanikai számítások bevezető részében néhány szükségszerű alapfeltételt rögzítettünk, amelyek elsősorban a bezáródó gázmolekulák méretére és az üregbeni elrendeződésére vonatkoztak. Az energetikai viszonyok értékeléséhez további két feltételt kell még állítani, ami szerint

- a) az oldott molekulák szabadon foroghatnak a gömbszimmetrikusnak tekinthető üregekben;
- b) az üregközépponttól r távolságban elhelyezkedő oldott molekula potenciális energiája kifejezhető a LENNARD-JONES és DEVONSHIRE által javasolt $w(r)$ gömbszimmetrikus potenciálegyenlettel.

Ezek a feltételek maradéktalanul csak az egyatomos gázokra, pl. a nemesgázokra érvényesek, de teljesülnek a relatíve kisméretű, majdnem gömbszimmetrikus CH_4 -ra, CF_4 -re, SF_6 -ra és a nempoláros kétatomos molekulákra is. A nem gömbszimmetrikus, kissé megnyúlt molekuláknál, mint a N_2 és az O_2 esetében, a molekulák rotációja az üregben gátolt, mert az üres fallal párhuzamosan orientálódnak, aminek következtében az üregek is bizonyos mértékben ellapulnak, és emiatt is még kevésbé lesz szabad a molekula rotációja. Ez utóbbi hatás a klatrátok gőznyomásának növekedését, ill. az entrópia csökkenését eredményezik a szabad rotáció alapján számított értékhez viszonyítva [261].

A Lennard-Jones – Devonshire-módszerrel az alábbi feltételek figyelembevételével az üregbe zárt molekulának az üregfallal való kölcsönhatás következtében fel-

lépő átlagos hozzájárulása a potenciális energiához az ismert erőtvénnyel írható le:

$$\phi(R) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{1/2} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right\}, \quad (4.143)$$

ahol R az oldott molekula és a fal elemi része közötti távolság, ε energia-, és σ olyan távolságparaméter, amely a kölcsönhatások típusára jellemző. Gázhidrátok esetében az i típusú üreg faleleme z_i vízmolekulával van körülveve. σ az a távolság, amelynél a vonzó és taszító erőhatások egyensúlyban vannak, azaz $\phi(\sigma) = 0$. Az ε paraméter a $-\phi(R)$ értéke a legerősebb vonzás esetében, amely az $R = 2^{1/6}\sigma$ értéknél fordul elő; egy atom van der Waals-rádiusza [205] egyenlő $R/2 = 0,56\sigma$ értékkel.

LENNARD-JONES és DEVONSHIRE összegezte a (4.123) szerinti kölcsönhatásokat arra az esetre, ha a gömbfelületen z molekula van eloszolva, és ennek alapján leírta a $w(r)$ függvényt a gömbön belüli eredő potenciálmező értékére, amelyben minden orientációs lehetőséget átlagolt. Eszerint a cellaközéppontban levő gáz-molekulára

$$w(0) = z\varepsilon(\alpha^{-4} - 2\alpha^{-2}), \quad (4.144)$$

és

$$w(r) - w(0) = z\varepsilon \left\{ \alpha^{-4} l \left(\frac{r^2}{a^2} \right) - 2\alpha^{-2} m \left(\frac{r^2}{a^2} \right) \right\}, \quad (4.145)$$

ahol l és m algebrai függvényei a dimenzió nélküli $\frac{r^2}{a^2}$ változónak. Az α paraméter az a cellarádiust fejezi ki a σ effektív molekulaátmérő segítségével, így

$$\alpha = \frac{a^3}{\sigma^3 \sqrt{2}}. \quad (4.146)$$

Az energetikai feltételezések figyelembevételével a cellaeloszlási függvényt felírhatjuk a

$$h = \phi(T) \exp \left[- \frac{w(0)}{kT} \right] \int_{\text{cell.}} \exp \left[- \frac{w(r) - w(0)}{kT} \right] 4\pi r^2 dr \quad (4.147)$$

alakban.

A $\Phi(T)$ eloszlási függvény értéke megfelel a (4.128) egyenletben meghatározott értéknek, és elsősorban a translációs mozgásból származó hatásokat fejezi ki. A második része az egyenletnek a cellaközéppontban elhelyezkedő oldott molekulának a tökéletes gázhoz viszonyított potenciális energiáját ($w(0)$) adja meg, az integrál alatti mennyiség pedig az üregben vándorló molekula „szabad térfogata”. Ez utóbbi mennyiségre felírható a

$$\int \exp \left[- \frac{w(r) - w(0)}{kT} \right] 4\pi r^2 dr < 2\pi a^3 g \quad (4.148)$$

összefüggés. A dimenzió nélküli g függvény értéke:

$$g = \int \exp \left[\frac{z\varepsilon}{kT} \left\{ -\frac{l(y)}{\alpha^4} + \frac{2m(y)}{\alpha^2} \right\} \right] y^2 dy ; \quad (4.149)$$

innen a (4.147) egyenletbe behelyettesítve:

$$h = \Phi(T) \exp [-w(0)/kT] 2\pi a^3 g . \quad (4.150)$$

Ebben a kifejezésben $w(0)/kT$ és g is meghatározható az ε/kT és α dimenzió nélküli értékek meghatározásával a (4.144) összefüggés felhasználásával, ill. a (4.149) egyenlet numerikus integrálásával.

A h kifejezésére szolgáló (4.150) egyenlettel kiszámítható egyrészt a hidrát gőznyomása és a képződési energiája, másrészt a két paraméter értéke is meghatározható. Az egyenlet felhasználásával ugyanis a Langmuir-konstansra

$$C_{ki} = \frac{1}{kT} 2\pi a^3 g \exp(-w(0)/kT) \quad (4.151)$$

érték adódik, amelyből a gőznyomás a (4.132) szerint

$$\begin{aligned} p_k &= \frac{kT}{2\pi a_1^3 g_{k1}} \exp \left[\frac{w_{k1}(0)}{kT} \right] \frac{y_{k1}}{1 - \sum_j y_{j1}} = \\ &= \frac{kT}{2\pi a_2^3 g_{k2}} \exp \left[\frac{w_{k2}(0)}{kT} \right] \frac{y_{k2}}{1 - \sum_j y_{j2}} . \end{aligned} \quad (4.152)$$

Ha a kT/p_k viszont a K speciesnek gázfázisú moláris térfogatával (V_k^G) helyettesítjük, az

$$\frac{y_{ki}}{1 - \sum_j y_{ji}} = \frac{2\pi a_i^3 g_{ki}}{V_k^G} \exp \left[-\frac{w_{ki}(0)}{kT} \right] \quad (4.153)$$

egyenlethez jutunk, ahol a jobb oldal első tagja a K molekula szabad hidrátbani térfogatának a gázfázisú moláris térfogathoz való viszonyát adja meg, a második tag pedig lényegében megfelel a Boltzman-féle faktornak.

A korábbi megfontolások felhasználásával a hidrát energiája az

$$\frac{U - U^\beta}{kT^2} = N_Q \sum_{j,i} v_i y_i \left\{ \frac{\partial \ln \phi_j(T)}{\partial T} + \frac{w_{j,i}(0)}{kT^2} + \frac{\partial \ln g_{i,i}}{\partial T} \right\} \quad (4.154)$$

egyenlettel adható meg, és

$$\frac{U - U^\beta}{N_Q} = \sum_{j,i} v_i y_i \{ w_{ij}(0) + kT^2 \partial \ln g_{j,i} / \partial T \} . \quad (4.155)$$

(4.155) első tagja az üregközéppontban elhelyezkedő oldott molekula potenciális energiája, a második rész a $w(r)$ mezőben mozgó oldott molekulának a molekulamozgás következtében fellépő *extra* potenciális energiája.

A szerzők véleménye szerint a Lennard-Jones – Devonshire-cellaelmélet jól alkalmazható a lapon középpontos köbös rácsra, így a klatrátok üregeire is, de csak abban az esetben, ha a szomszédos üregekben elhelyezkedő hidrátképzők kölcsönhatásai elhanyagolhatók. Ez azonban az esetek többségében nem áll fenn, ezért pontosabb eredmények nyerhetők a WENTORF és munkatársa [296] által javasolt korrekciós függvények alkalmazásával.

VAN DER WAALS és PLATTEEUW korábbi közleménye [261] alapján néhány H_1 szerkezetű gázhidrátra vonatkozó statisztikus termodinamikai számítási eredmény-nél a gázhidrátok két üregtípusára jellemző a_1 és a_2 üregrádiuszt, valamint a z_1 és z_2 koordinációs számokat röntgensugár-analízis útján határozták meg. A használt $\sigma_Q/2 = 0,125$ nm érték megfelel a kovalens kötésű oxigénatomok Pauling-féle van der Waals-rádiuszának (0,140 nm), az $\varepsilon_Q/k = 166,9$ K értéket az argon-hidrát 0 °C-hoz tartozó mért és számított gőznyomását alapul véve önkényesen választották. Ezen adatok felhasználásával az

$$\alpha_i = \frac{a_1^3}{\sqrt{2(\sigma_k/2 + \sigma_Q/2)^3}}, \quad (4.156)$$

ill.

$$\frac{z_i \varepsilon}{k} = z \left(\frac{\varepsilon_Q}{k} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\varepsilon_k}{k} \right)^{1/2} \quad (4.157)$$

összefüggések értékei kiszámíthatók.

Az egyensúlyi gőznyomás (disszociációs nyomás) statisztikus mechanikai úton számított értékeit néhány hidrátképzőre vonatkozólag a 4.9 táblázatban szemléltetjük. Elfogadható egyezés a számított és mért értékek között a kis méretű és gömbszimmetrikus molekuláknál mutatkozik. Az etán és az etilén hidrátjainak számított disszociációs nyomása sokkal kisebb, mint a mért érték, ami valószínű-

4.9. táblázat

| Hidrátképző | ε_k/k (K) | σ_k (nm) | Üregbetöltöttség L–J–D | | Disszociációs nyomás (10°Pa) | |
|-----------------|-----------------------|-----------------|---------------------------|-------|---------------------------------|------------------------------------|
| | | | y_1 | y_2 | mért | számított (L–J–D módszerrel) |
| Argon | 119,5 | 0,3408 | 0,825 | 0,841 | 96,45 | 96,45 |
| Kripton | 166,7 | 0,3679 | 0,832 | 0,830 | 14,64 | 15,55 |
| Xenon | 225,3 | 0,4069 | 0,813 | 0,835 | 1,15 | 1,01 |
| Metán | 142,7 | 0,3810 | 0,818 | 0,836 | 26,26 | 19,19 |
| CF ₄ | 152,5 | 0,470 | 0,282 | 0,894 | 1,01 | 1,61 |
| Etán | 243,0 | 0,3954 | 0,837 | 0,827 | 5,25 | 1,41 |
| Etilén | 199,2 | 0,4523 | 0,523 | 0,879 | 5,49 | 0,50 |
| Oxigén | 117,5 | 0,353 | 0,821 | 0,839 | — | 63,63 |
| Nitrogén | 95,05 | 0,3698 | 0,810 | 0,845 | — | 90,90 |

leg abból adódik, hogy a relatíve nagy molekulák rotációja az üregekben gátolt, és az erőter nagyságának meghatározására felhasznált összefüggés valószínűleg nem alkalmazható több atomos molekulák esetében, különösen, ha kettős kötés is befolyásolja a rendszer stabilitását.

Az előbbi számítási módszerek, amelyek egyaránt a Lennard-Jones 12-6 potenciálok általános összefüggésein alapulnak, kielégítő eredményeket adnak tehát az egyatomos gázokra és a metánra, de kevésbé voltak kielégítőek a nem gömbszimmetrikus CO_2 -, N_2 -, O_2 -, C_2H_6 -, ill. C_2H_4 -molekulák esetére. Ennek oka feltételezhetően abban keresendő, hogy a szerzők nem vették figyelembe a hidrátkristály szerkezetének esetleges torzulását, az üregpotenciál meghatározásánál elhanyagolták a bezárt molekula méretét, formáját és az ebből következő gátolt rotációt.

Ezen problémák megoldását kereste MCKOY és SINANOGLU [103] egy későbbi munkájában. A szerzők megállapították, hogy a statisztikus elmélet alkalmazásánál az üregbe zárt gázmolekulák belső eloszlási függvényei azonosnak vehetők a szabad gázmolekulákra vonatkozó értékekkel, mert az üregben kialakuló térerő túlságosan gyenge ahhoz, hogy akár kismértékben is befolyásolja azokat az energiaszinteket, amelyek meghatározzák az eloszlási függvényeket.

VAN DER WAALS és PLATTEEUW szerint a rácsmolekulák kémiai potenciálja független az üregek betöltöttségének módjától, vagyis az oldott molekulák nem befolyásolják a gazdarács sajátságait. Megállapították, hogy a klatrátképződést kísérő kémiai potenciálváltozás megfelel annak a kémiai potenciálkülönbségnek, amely a közönséges jégfázis (α) és a perturbálatlan gázhidrátrács (β) között fennáll.

MCKOY és munkatársa a bróm-hidrátra analitikai úton meghatározták a kémiai potenciálváltozás értékét, és a további következtetéseket ezen adat alapján vonták le. Megállapították, hogy a gázmolekula legnagyobb valószínűséggel az üregközéppont közelében tartózkodik, és ettől való maximális eltávolodása nem haladja meg a 0,05–0,1 nm távolságot. A nitrogén és az etán esetében pl. az atomok kötéstávolsága 0,1–0,15 nm közötti érték, s ha ezeknek a molekuláknak a középpontja 0,1 nm-nél nagyobb mértékben nem távolodik el az üregközépponttól, akkor az üregfal a molekula egyik végén sem lehet közelebb a molekulához 0,25–0,30 nm-nél, tehát a bezárt molekula sem lehet képes arra, hogy a vázszerkezet bármelyik vízmolekuláját kilökje az egyensúlyi helyzetéből.

MCKOY és SINANOGLU [103] számításainál felhasználva a Lennard-Jones – De-shire-cellamodellt [299], az üregbeni diszperziós és taszító erőket is magába foglaló üregpotenciálra a következő összefüggést írta fel kismértékű molekulaelmozdulás esetében (kis r/a -ra):

$$w(r) \equiv w(0) + (z\varepsilon_0/a^2) \cdot [2z(r_0/a)^2 - 10(r_0/a)^6] r^2 + Q(r^4), \quad (4.158)$$

ahol r az üregközépponttól mért távolság, a az üregrádiusz, ε_0 és r_0 intermolekuláris paraméterek, z pedig az üregfalban levő vízmolekulák száma. A $w(0)$ értéke természetesen az üregközépponthez tartozó potenciált fejezi ki.

Az r^2 tényező együtthatójának értéke $k/2$ -nek felel meg, ha a háromdimenziós harmonikus oszcillátor potenciáljának megfelelő összefüggést is felírjuk:

$$\tilde{w}(r) = w(0) + 1/2kr^2. \quad (4.159)$$

A molekula oszcillációjának frekvenciája:

$$\nu_g = 2\pi^{-1}(k/m)^{1/2}, \quad (4.160)$$

ahol m a molekula tömegét jelenti. Eme frekvenciák jellemző értéke $10^4 - 10^5 \text{ s}^{-1}$. A szerzők azt vizsgálták, hogy ilyen frekvenciájú oszcilláció milyen mértékben perturbálhatja az üres hidrátrács frekvenciaspektrumát, és ami ebből következik, hogyan változik meg a rács termodinamikai tulajdonsága.

BLUE [300] szerint a vízmolekulának a jégácsban való vibrációja közelítőleg három összefüggő mozgástípusra bontható:

1. a súlypontok translációs vibrációja az egyensúlyi helyzet körül;
2. a merev molekula rotációs oszcillációja;
3. az individuális vízmolekulák belső vibrációja.

Ezen vibrációk konkrét értékét, ill. értékhatárait DEKMAN [301] meg is határozta. A rács frekvenciaspektrumában a legalacsonyabb frekvencia $2 \cdot 10^{12} - 2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Ezt összevetve az üregbe zárt gázmolekulák $10^4 - 10^5 \text{ s}^{-1}$ frekvenciájával, nagy a valószínűsége annak, hogy az oldott molekula a rácsszerkezetre semmilyen hatást nem gyakorol, ezért elfogadhatónak ítélik a korábbi vizsgálatoknak azon következtetéseit, hogy a rács termodinamikai sajátosságai függetlenek a bezárt gázmolekulák lététől.

A molekulák relatív tartózkodási valószínűségét a Boltzman-féle tényező: $\exp[-w(r)/kT]r^2$ jól kifejezi. Ezt ábrázolva az r távolság függvényében (üregközponttól mért távolság) MCKOY és SINANOGLU adatai [103] alapján, nyerjük a 4.8–4.9. ábrákat.

Az ábrákról nyilvánvaló, hogy az $r > 0,1 \text{ nm}$ távolságnál már relatíve kicsiny a molekulák tartózkodási valószínűsége. Ez a távolság az üregátmérőhöz képest kicsiny, tehát nem valószínű, hogy a bezárt gázmolekulák üregbeni rotációja erőteljesebben gátolt lenne, sőt, bizonyos mértékű bukdácsoló translációs mozgásuk is elképzelhető anélkül, hogy ezt az üregfal zavarná.

MCKOY és SINANOGLU ezen adatok alapján cáfolja VAN DER WAALSÉK azon állítását, hogy a nem gömbszimmetrikus gázmolekulák rotációja az üregfal közelében erősen gátolt, hiszen a molekulák tulajdonképpen szinte soha nem tartózkodhatnak a falnál. A korábbi szerzők elméleti és kísérleti adatai közötti eltérések – az előbbi megfontolások figyelembevételével – feltehetően abból adódnak, hogy az alkalmazott Lennard-Jones 12-6 potenciáloknak a hidrátrendszerre való alkalmazása nem volt teljesen megfelelő.

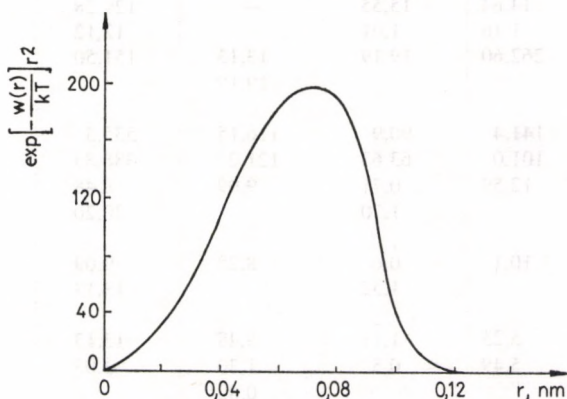
Felírva (4.143)-at, az ún. erőtvényt a

$$\Phi(r) = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (4.161)$$

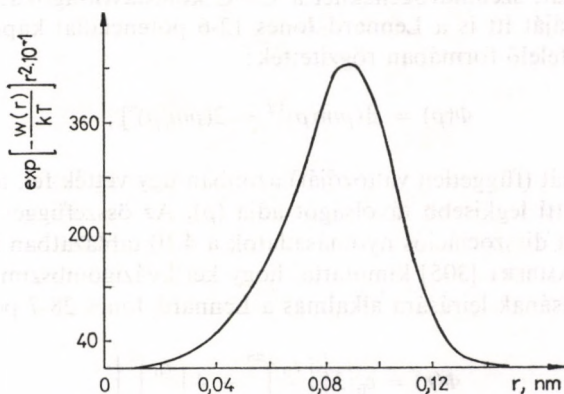
alakban, az ε_0 potenciálmínimum és az ahhoz tartozó r_0 helyzet független a kölcsönhatásban részt vevő molekulák alakjától és méretétől. A sferikus Kr- és Xe-molekulák esetében ezen potenciálkifejezés alapján számított disszociációs nyomás

jól egyezik a kísérleti értékkel, más molekuláknál annál lényegesen alacsonyabb értéket ad.

Nem gömbszimmetrikus gázmolekula esetén (N_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 stb.) az üregfal és a molekula közötti kölcsönhatás sem lehet centrikus, ezért a cellapotenenciál értékét a molekula alakja befolyásolja. Ennek a számítások során történő kiküszöbölésére MCKOY és SINANAGLU megvizsgálta, hogy pl. a disszociációs nyomás értékének meghatározásánál a Kihara-potenenciál [302–307] nem ad-e jobb értéket, mint a Lennard-Jones 12-6 potenciál. A Kihara-potenenciál értéke ugyanis már magába foglalja a molekula méretének hatását is.



4.8. ábra. A Boltzmann-féle valószínűségi faktor függése az üregközépponttól mért távolságtól N_2 -hidrát esetén [103]



4.9. ábra. A Boltzmann-féle valószínűségi faktor függése az üregközépponttól mért távolságtól C_2H_6 -hidrát esetén [103]

A Kihara-potenenciál alkalmazásával néhány gázra: pl. N_2 , O_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 esetében a 2. viriálkoefficiens jó egyezést mutat a kísérleti értékekkel.

A számítások során az összetett molekulák magvaként nempoláros kétatomos molekuláknál az atommagokat összekötő távolságot, a CO_2 -molekulánál az O–O

4.10. táblázat

A kísérletileg mért és a különböző módszerekkel számított hidrát-disszociációs nyomás adatok néhány hidrátképzőre, ill. gázhidrátra [103]

| Gáz | p disszociációs nyomás (10 ⁵ Pa) | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------------------|--------------|----------------|---------------|----------|
| | mért | számított | | | |
| | | L-J 12-6 | Kihara | L-J 28-7 | L-J 28-7 |
| Ar | 96,45 | 96,45 | — | 521,16 | 95,95 |
| Kr | 14,64 | 15,55 | — | 129,28 | 14,34 |
| Xe | 1,16 | 1,01 | — | 12,12 | 0,65 |
| CH ₄ | 262,60 | 19,19 | 13,13 19,19 | 151,50 | 16,16 |
| N ₂ | 141,4 | 90,9 | 116,15 | 535,3 | 72,72 |
| O ₂ | 101,0 | 63,63 | 121,2 | 388,85 | 76,76 |
| CO ₂ | 12,59 | 0,71 1,70 | 9,09 | 8,48 20,20 | — |
| N ₂ O | 10,1 | 0,6 1,52 | 8,28 | 9,09 13,13 | — |
| C ₂ H ₆ | 5,25 | 1,11 | 8,48 | 13,13 | — |
| C ₂ H ₄ | 5,49 | 0,5 | 1,30 0,82 | 3,03 | — |

atomok távolságát, szénhidrogéneknél a C–C kötéstávolságokat vették. A kölcsönhatás energiáját itt is a Lennard-Jones 12-6 potenciállal kapcsolatos (4.143) egyenletnek megfelelő formában rögzítették:

$$\Phi(\rho) = \varepsilon[(\rho m/\rho)^{12} - 2(\rho m/\rho)^6], \quad (4.162)$$

a Φ argumentumát (független változóját) azonban úgy vették fel, hogy az a molekulamagok közötti legkisebb távolságot adja (ρ). Az összefüggés alapján kifejezett, ill. számított disszociációs nyomásadatokat a 4.10 táblázatban láthatók.

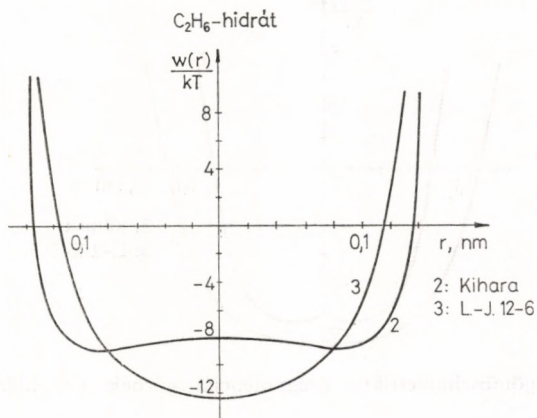
HAMANN és LAMBERT [305] kimutatta, hogy két kvázigömb-szimmetrikus molekula kölcsönhatásának leírására alkalmas a Lennard-Jones 28-7 potenciál is a

$$\Phi(r) = \varepsilon_0 \left[3 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{28} - 4 \left(\frac{r_0}{r} \right)^7 \right] \quad (4.163)$$

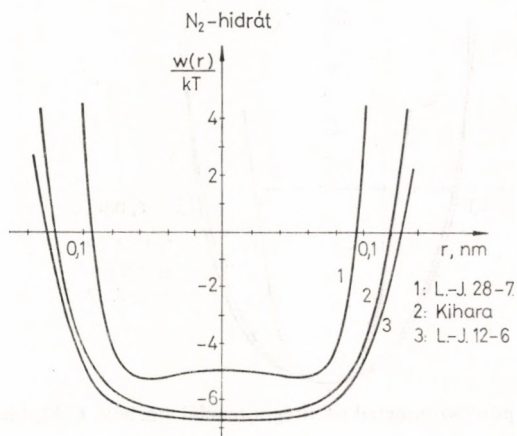
alakban, ahol ε_0 ugyancsak a potenciálmínimum, r_0 pedig az ahhoz tartozó távolság.

A Lennard-Jones 28-7 potenciálnak a gázhidrátokra történő konkrét alkalmazása azonban nehézkesnek bizonyult. A különböző kölcsönhatások konkrét figyelembevétele esetén ugyanis az egyes molekulákra jutó átlagos kölcsönhatás meghatározása, az ún. Gegenbauer-polinomok segítségével történhet [306, 307].

A különböző potenciálösszefüggésekkel számított göbbszimmetrikus üregpotenciálok értékei összehasonlíthatók, mint ahogy az a 4.10–4.13. ábrákon látható. Az így számított disszociációs nyomások ugyancsak a 4.10. táblázatban vannak összegezve. A táblázat 6. oszlopában a Lennard-Jones 28-7 egyenletbe a Lennard-Jones 12-6 potenciálok konstansainak behelyettesítésével nyert adatok láthatók.



4.10. ábra. A $w(r)$ göbbszimmetrikus üregpotenciál görbéje C_2H_6 -hidrát esetében [103]



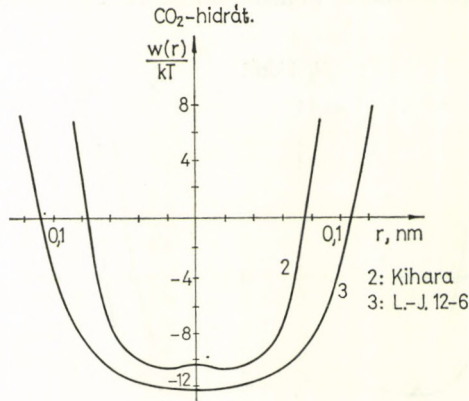
4.11. ábra. A $w(r)$ göbbszimmetrikus üregpotenciál görbéje N_2 -hidrát esetében [103]

Megállapítható, hogy a számított disszociációs nyomások nagyon érzékenyek az intermolekuláris erőkonstansokra, amelyek különbözőségei jól láthatók a 4.11. táblázatban. Ezek az adatok több szerző munkáját foglalják össze [98, 302–305, 308, 309].

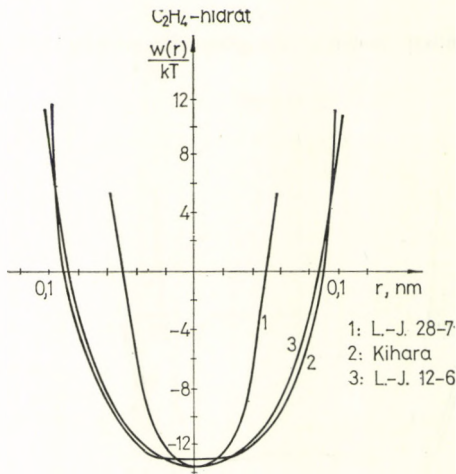
A grafikus és táblázatos adatok összehasonlításából tehát látható, hogy az egyatomos gázokra és a közelítőleg göbbszimmetrikus metánra kielégítő a Lennard-Jones 12-6 potenciálok alkalmazása. Rúd alakú molekuláknál megfelelőbb ered-

ményhez lehet jutni a Kihara-potenciál segítségével. A vizsgált gázok esetében legkevésbé kielégítő a Lennard-Jones 28-7 potenciál.

A MCKOY és SINANOGLU megállapításai szerint megadott paraméterek jól használhatók gázelegyek termodinamikai meghatározásánál is.



4.12. ábra. A $w(r)$ gömbszimmetrikus üregpotenciál görbéje CO₂-hidrát esetében [103]



4.13. ábra. A $w(r)$ gömbszimmetrikus üregpotenciál görbéje C₂H₄-hidrát esetén [103]

PARRISH és PRAUSNITZ [443] a van der Waals- és Platteeuw-elméletet a Kihara-paraméterekkel 15 különböző hidrátképző gázra alkalmazta, és meghatározta az üres hidrátrácsok termodinamikai sajátságait. Analízisét a későbbiekben hidrátképző és nem hidrátképző gázok elegyeire is kiterjesztette. A mért és számított disszociációs nyomásadatok jó egyezése alapján ezt a statisztikus termodinamikai módszert alkalmasnak találta gázelegyek sajátságainak leírására.

A hidrátképződés egyensúlyi körülményeinek a földgázokra történő meghatározásánál MALISEV és TYUSNYAKOVA [452] ugyancsak van der Waals és Platteeuw elméletéből indult ki. Számításaiknál felhasználták a Langmuir-állandókat. Ered-

4.11. táblázat

Intermolekuláris erőkonstansok különböző módon számított értékei
[98, 302–305, 308, 309]

| Gáz | L–J 12–6 | | Kihara | | | L–J 28–7 | |
|-------------------------------|---------------|-----------------------|---------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------|-----------------------|
| | r_0 (nm) | ϵ_0/k (K) | l magtávolság vagy a rádiusz (nm) | φ_m (nm) | ϵ/k (K) | r_m (nm) | ϵ_m/k (K) |
| Ar | 0,383 | 119,5 | 0,1094 | 0,347 | 124,0 | 0,336 | 240,0 |
| Kr | 0,413 | 166,7 | — | — | — | 0,348 | 340,0 |
| Xe | 0,457 | 225,3 | — | — | — | 0,388 | 470,0 |
| CH ₄ | 0,428 | 142,7 | 0,021 | 0,381 | 178,0 | 0,363 | 310,0 |
| | — | — | 0,032 | 0,335 | 205,0 | — | — |
| O ₂ | 0,388 | 118,0 | 0,110 | 0,314 | 153,0 | 0,342 | 240,0 |
| N ₂ | 0,415 | 95,1 | — | — | — | 0,364 | 190,0 |
| CO ₂ | 0,457 | 205,0 | 0,220 | 0,370 | 279,0 | 0,369 | 200,0 |
| | 0,504 | 189,0 | 0,329 | 0,272 | 400,0 | — | — |
| C ₂ H ₄ | 0,508 | 199,0 | 0,134 | 0,40 | 266,0 | — | — |
| C ₂ H ₆ | 0,444 | 243,0 | 0,154 | 0,259 | 609,0 | — | — |
| N ₂ O | 0,467 | 205,0 | 0,231 | 0,340 | 309,0 | — | — |
| H ₂ O | 0,280 | 167,0 | — | — | — | 0,270 | 338,0 |

ményeik 2–5%-os eltéréssel közelítették meg a kísérleti adatokat. Az általuk szerkesztett egyenletek segítségével az inhibitor jelenlétében bekövetkező egyensúlyeltolódások is követhetők.

IVANOV [435] a Kihara-potenciált használta fel számításainál a szferikus, a lineáris és a szferocilindrikus molekuláris gázhidrátok Langmuir-konstansának meghatározására. A gázhidrátok lokalizált szorpciós elméletének analizésénél [490] ő Bogoljubov eloszlási függvényét, Arinstein integrál egyenletét és a Langmuir izoterma-egyenletet vette alapul.

HENG-JOO NG. és ROBINSON [476], PARRISH és PRAUSNITZnak a van der Waals–Platteeuw statisztikus mechanikai elméletek és a Kihara-potenciál felhasználásával a hidrátképződés előrejelzésére megszerkesztett számítógépi programját izobután tartalmú több komponensű rendszerekre alkalmazták, ill. korrigálták, ezzel a terner rendszerek három- és négyfázisú egyensúlyi pontjainak meghatározására is alkalmassá tették.

5. AZ EGYEDI GÁZHIDRÁTRENDSZEREK TULAJDONSÁGAI ÉS JELLEMZŐ ADATAI

5.1. Egy gázkomponensű rendszerek

5.1.1. Nitrogén-hidrát és oxigén-hidrát

A gázhidrátokkal kapcsolatos vizsgálatok során több szerző [1, 66] megállapította, hogy a klatrátszerkezetbe bezáródó levegő bizonyos mértékben feldúsul oxigénben, de önálló hidrátját egyik levegőalkotónak sem tudták kimutatni, ezért ezeket a gázokat az ún. segédgázok rendszerébe sorolták.

PLATTEUW és VAN DER WAALS [98] elméleti megfontolásai alapján azonban feltelezhetővé vált, hogy a N_2 - és az O_2 -gázok hidrátjai önállóan is létezhetnek. VAN CLEEF és DIEPEN [159] két kísérletsorozatról számolt be, amelyek során valóban sikerült a nitrogén hidrátját előállítaniuk. Az egyik kísérletnél nátrium-azid termikus bontásával előállított nitrogénnel, míg a második kísérletsornál 99,999% tisztaságú, üzemiileg előállított nitrogénnel dolgoztak. A párhuzamos vizsgálatok eredményei jó egyezést mutattak.

Vizsgálataik alapján a nitrogén-hidrát rendszer alsó négyfázisú pontja $-1,4^\circ C$ -nál és $140,8 \cdot 10^5$ Pa nyomásnál található. A stabilitására jellemző, hogy a $0^\circ C$ -hoz tartozó nyomása $162,1 \cdot 10^5$ Pa. A háromfázisú egyensúlyi görbe kísérleti úton nyert $p-t$ adatai az 5.1. táblázatban vannak összefoglalva, a görbe lefutását az 5.1. ábra szemlélteti.

A szerzők az oxigén-hidrát $0^\circ C$ -hoz tartozó egyensúlyi nyomását $121,6 \cdot 10^5$ Pa-nak mérték, de a konkrét mérési adatokat nem közölték.

A nitrogén-hidrát egyensúlyi görbét MARSHALL, SAITO és KOBAYASHI [127] is meghatározta. Az ő mérési adataik az összehasonlítható nyomástartományban – amint azt az 5.1. ábrán is feltüntettük – igen kis eltéréssel követik VAN CLEEFF és munkatársai eredményeit. A MARSHALL és munkatársai által meghatározott $p-t$ értékpárok láthatók az 5.2. táblázatban.

A szerzők egy későbbi közleményükben [111] a statisztikus mechanikai összefüggések alkalmazásával meghatározták a Lennard-Jones–Devonshire-erőkonstansokat, a fugacitás-hőmérséklet egyensúlyi adatokat a jégpont alatt, a kémiai potenciálokat szilárd oldat elmélet felhasználásával, valamint a Clausius–Clapeyron-egyenlet alapján $150-700 \cdot 10^5$ Pa nyomáshatárok között a nitrogén-hidrát képződési hőjét.

A nitrogén-víz rendszerre van CLEEF és DIEPEN [460] a négyespont közelében a hidráttenzió hőfokfüggésére a

$$\lg p = 14,1293 \pm 0,00056 - \frac{3257 \pm 23}{T}$$

egyenletet találta érvényesnek, míg jég jelenlétében

$$\lg p = 5,5598 \pm 0,0002 - \frac{927 \pm 17}{T}$$

összefüggést találták érvényesnek.

5.1. táblázat

A nitrogén-hidrát egyensúlyi adatai [159] alapján

| p (10 ⁶ Pa) | t (°C) | p (10 ⁶ Pa) | t (°C) |
|-------------------------------|----------|----------------------------|----------|
| hidrát—folyadék—gáz egyensúly | | | |
| 109,1 | -4,0 | 297,9 | 6,0 |
| 119,2 | -3,1 | 302,0 | 6,1 |
| 131,3 | -2,1 | 338,3 | 7,1 |
| 132,3 | -2,2 | 273,7 | 8,1 |
| 137,3 | -1,6 | 384,8 | 8,5 |
| 144,4 | -1,1 | 413,0 | 9,1 |
| 152,5 | -0,6 | 457,5 | 10,1 |
| 158,7 | -0,3 | 505,0 | 11,1 |
| 158,7 | -0,2 | 521,1 | 11,5 |
| 159,6 | 0,0 | 552,4 | 12,1 |
| 162,6 | 0,0 | 612,0 | 13,1 |
| 165,6 | 0,2 | 675,6 | 14,1 |
| 174,7 | 0,8 | 710,0 | 14,6 |
| 176,7 | 1,0 | 743,3 | 15,2 |
| 190,9 | 1,7 | 812,0 | 16,1 |
| 191,9 | 1,7 | 890,8 | 17,1 |
| 195,9 | 2,1 | 919,0 | 17,5 |
| 206,0 | 2,4 | 955,0 | 17,9 |
| 215,1 | 2,7 | | |
| 223,2 | 3,1 | jég—folyadék—gáz egyensúly | |
| 230,3 | 3,4 | 139,4 | -1,4 |
| 247,4 | 4,1 | 126,2 | -1,3 |
| 272,7 | 5,1 | 126,2 | -1,2 |
| 278,7 | 5,1 | 106,0 | -1,0 |
| 281,8 | 5,5 | 81,8 | -0,7 |
| | | 73,7 | -0,6 |

Ugyanezek az adatok az oxigén-víz, ill. oxigén-jég rendszerre:

$$\lg p = 14,3082 \pm 0,0005 - \frac{3340 \pm 21}{T} \quad \text{és}$$

$$\lg p = 5,1168 \pm 0,0006 - \frac{823 \pm 38}{T}$$

egyenletekkel számíthatók.

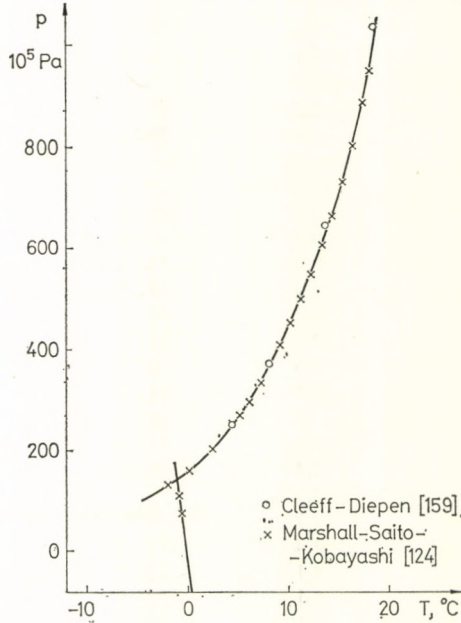
A szerzők a nitrogén-, ill. az oxigéngázok vízben való oldódását figyelembe véve korrekciókkal a hidrát képződési hője és a Clapeyron-egyenlet ismeretében meghatározták a hidrátok összetételét is.

A hidrátképződés során bekövetkező térfogatváltozásokat a

$$\Delta V = V_{\text{hidrát}} - nV_{\text{jég}} - V_{\text{gáz}}$$

összefüggésből határozták meg. Az egyes moláris térfogati adatok a sűrűség, ill. a kompresszibilitási tényező felhasználásával kiszámíthatók.

A rendelkezésre álló alapadatok felhasználásával megállapították, hogy 0 °C és 141,5 bar nyomásnál a nitrogén-hidrát összetétele $N_2 \cdot 6,01 \pm 0,23 H_2O$; az oxigén-hidráté pedig 0 °C és 109,2 bar-nál $O_2 \cdot 6,06 \pm 0,21 H_2O$. Eredményeik azt a tényt tükrözik, hogy a négyespont közelében sem a nitrogén-, sem az oxigén-hidrát üregei nincsenek teljesen betöltődve a gázmolekulákkal.



5.1. ábra. A nitrogén-hidrát egyensúlyi diagramja [159, 127]

5.2. táblázat

A nitrogén-hidrát egyensúlyi adatai [127] alapján

| $p(10^5\text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ |
|--------------------|-----------------------|
| 256,8 | 4,4 |
| 378,2 | 8,0 |
| 656,5 | 13,4 |
| 1050,5 | 18,2 |
| 1189,8 | 19,6 |
| 1326,8 | 20,9 |
| 1581,0 | 23,1 |
| 1743,7 | 24,3 |
| 1981,7 | 25,4 |
| 2140,4 | 26,3 |
| 2262,4 | 27,1 |
| 2764,1 | 29,1 |
| 3272,4 | 31,2 |
| 3388,0 | 32,0 |

BUHGALTER és GYEGTYAREV [436] nitrogéntartalmú természetes gázok hidrát-képződési körülményeit vizsgálták. Egy 63% nitrogéntartalmú földgáznál a kísérletileg meghatározott, ill. az egyensúlyi állandók segítségével számított hidrát-képződési hőmérsékletek 70 és 140 bar nyomás között maximálisan 6% eltéréssel voltak összehasonlíthatók.

5.1.2. A nemesgázok hidrátjai

A nemesgázok hidrátjairól már SCHROEDER [1] is említést tesz. VILLARD [37] 1923-ban fedezte fel az argon-hidrátot. Ezt követően DE FORCRAND [35, 36] szisztematikusan vizsgálta a nemesgázok hidrátképződési sajátságait. Megállapításai a következőkben összegezhetők: a hélium és a neon hidrátjai csak igen nagy nyomáson létezhetnek. Számításai szerint pl. a He-hidrát, ha egyáltalán képződhet, csak több ezer atm nyomás felett lehet stabilis, és a neon hidrátja sem jöhet létre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ környezetében $250 \cdot 10^5$ Pa nyomás alatt.

DE FORCRAND az argon, a kripton és a xenon hidrátjaira az 5.3. táblázatban látható adatokat közölte. A nemesgázok adatainak összevetése alapján ugyanakkor megállapította, hogy a radon $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál csak az atmoszferikusnál alacsonyabb nyomáson képezhet hidrátot.

A nemesgázok hidrátképződési körülményeinek vizsgálata jelentős szerepet játszott a gázhidrátok fizikai-kémiai sajátságainak meghatározásánál, mert a relatíve kis méretű, gyakorlatilag gömbszimmetrikus, egyatomos specicsenek adatainak felhasználásával a kölcsönhatások a legegyszerűbben voltak értelmezhetők. Ezen számítások elveit és adatait már a 4. fejezetben ismertettük.

A nagy nyomású mérés technika fejlődésével sor került az argon-hidrát képződési körülményeinek részletesebb vizsgálatára is. MARSHALL és munkatársai [124, 127] erről a rendszerről is részletes adatokat közöltek, amelyeket az 5.4. táblázatban foglaltunk össze, ill. az 5.2. ábrán szemléltetünk. Az argonra vonatkozó termodinamikai és statisztikus mechanikai számításokat is ők végezték el [111].

MIROSNYICSENKO [458] az argon-hidrát tulajdonságainak összefoglalásával adott áttekintést a gázhidrátok termodinamikai és statisztikus fizikai sajátságairól. Az elméleteket a túlhűtött felhők és ködök nemesgáztartalmának hidrátképződési lehetőségére alkalmazta.

A nemesgázok közül a beszerezhetőséget és stabilitást illetően is legkönnyebben a kripton és a xenon hidrátjai vizsgálhatók. A stabilitásukra vonatkozó adatokat

5.3. táblázat

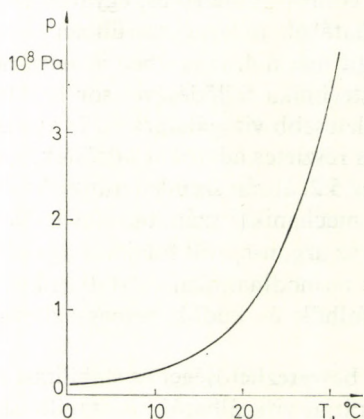
Nemesgáz-hidrátok egyensúlya [35–36] alapján

| Argon | | Kripton | | Xenon | |
|--------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| $p(10^5\text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ | $p(10^5\text{Pa})$ | $t(10^5\text{Pa})$ | $p(10^5\text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ |
| 1 | -39,5 | 1 | -24,8 | 1 | -1,13 |
| 10 | 0,0 | 14,6 | 0,0 | 1,46 | 1,4 |
| | | 48,0 | 12,5 | 17,2 | 23,5 |

5.4. táblázat

Az argon-hidrát képződés egyensúlyi adatai [124, 127]

| $p(10^8 \text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ |
|---------------------|-----------------------|
| 109,6 | 1,16 |
| 126,5 | 2,94 |
| 135,3 | 3,72 |
| 174,2 | 6,28 |
| 327,3 | 11,60 |
| 329,0 | 11,78 |
| 513,6 | 15,26 |
| 686,1 | 17,83 |
| 839,6 | 19,33 |
| 1445,7 | 23,42 |
| 1879,2 | 25,60 |
| 2121,8 | 26,70 |
| 2131,0 | 26,83 |
| 2426,7 | 27,7 |
| 2767,9 | 28,9 |
| 3151,7 | 29,7 |
| 3469,3 | 30,4 |
| 3864,2 | 31,0 |
| 3877,4 | 30,9 |
| 3926,9 | 31,1 |

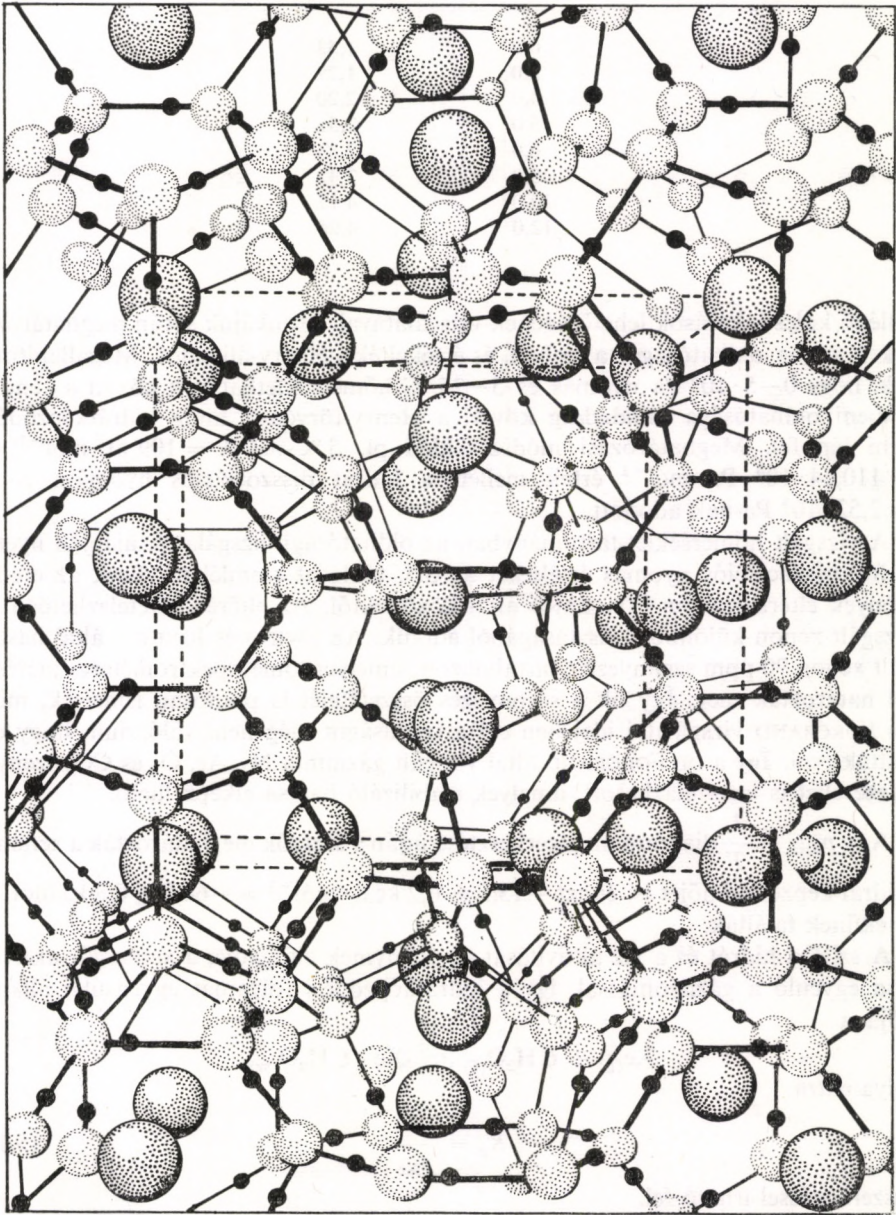


5.2. ábra. Az argon-hidrát egyensúlyi diagramja [124, 127]

VON STACKELBERG és MÜLLER [66] rögzítette, figyelembe véve SCHROEDER [1] adatait is.

A nemesgázok hidrátjaival kapcsolatos PAULING és HAYWARD [183] – már korábban is említett – érdekes megállapítása, hogy a xenon kiváló anesztetikus ágens, ami azzal magyarázható, hogy a vér víztartalmával klatrátokat képez, amely ionokat és elektromos töltésű atomcsoportokat is lokalizál, és ezáltal megakadályozza a tudatos és érzékeny mentálaktivitást. Az általuk közölt Xe-hidrát szerkezeti sémáját az 5.3. ábrán mutatjuk be.

A Xe-hidrátok disszociációs nyomását és más termodinamikai sajátságait EWING és IONESCU [310] is vizsgálta 0–12 °C hőmérséklet határok között. Az ő méréseik is összefüggésben vannak a hemoglobin-víz-nitrogén-xenon rendszerben



5.3. ábra. A Xe-hidrát szerkezete [183]

L. PAULING—R. HAYWARD: The Architecture of Molecules c. könyvből. W. H. Freeman and Company. Copyright © 1964.

5.5. táblázat

A Xe-hidrát disszociációjának $p-t$ adatai oldhatósági vizsgálatok alapján [310]

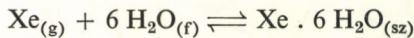
| $t(^{\circ}\text{C})$ | $p(10^5\text{Pa})$ |
|-----------------------|--------------------|
| 0,0 | 1,53 |
| 2,0 | 1,79 |
| 4,0 | 2,20 |
| 5,0 | 2,51 |
| 6,0 | 2,83 |
| 8,0 | 3,42 |
| 10,0 | 4,17 |
| 12,0 | 4,96 |

fellépő kölcsönhatások lehetőségének vizsgálatával. Munkájuk során meghatározták a xenon oldhatóságát a vízben, és értékelték a Henry-állandót. Megállapították, hogy $0-5 \cdot 10^5$ Pa nyomás és $5-25^{\circ}\text{C}$ hőmérséklet határok között a xenon vízbeni oldhatósága mindaddig követi a Henry-törvényt, amíg hidrátképződés nem lép fel. Meghatározási módszerükkel pl. 5°C -nál $k = 109 \text{ at} \cdot \text{mól}^{-1} = 110,44 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{mól}^{-1}$ érték mellett a hidrát disszociációs nyomása $p = 2,52 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ -nak adódott.

A vizsgált hőmérséklet-tartományban az oldhatósági vizsgálatok alapján nyert hidrátdisszociációs nyomás értékeket az 5.5. táblázat szemlélteti. Ezek az eredmények eltérnek a DE FORCRAND által közöltektől. Az eltérés feltételezhetően a vizsgált xenon különböző tisztaságából adódik. Az EWING és IONESCU által használt xenon 90 ppm szennyezést tartalmazott, amelyet tömegspektrométeres méréssel határoztak meg. Így ők a szennyezés összetételét is pontosan ismerték, míg DE FORCRAND vizsgálatai idejében ezt a tisztaságot még nem valószínű, hogy el tudták érni. Így a DE FORCRAND által vizsgált gázminták N_2 , Ar , O_2 és CO_2 szennyezéseket is tartalmazhatott, amelyek stabilizáló hatása elképzelhető.

A $\lg p_{\text{dissz}} - \frac{1}{T}$ diagram megszerkesztése útján a szerzők meghatározták a xenon-hidrát képződési hőjét is, és azt $-15,5 \pm 0,2 \text{ kcal} \cdot \text{mól}^{-1} = -64,9 \pm 0,8 \text{ kJ mól}^{-1}$ értékűnek találták.

A szilárd hidrát és a víz aktivitását egységnyinek elfogadva a xenongáz aktivitása egyenlő a gáznyomással, így a hidrátképződési folyamat egyensúlyi állandója a



folyamatra

$$K_p = \frac{1}{p_{\text{Xe}}} \quad (5.1)$$

összefüggéssel írható fel.

A reakció szabadentalpiáját és az entrópiáját 5°C -ra határozták meg olyan feltételek mellett, amikor a $p_{\text{Xe}} = 1 \text{ at}$ ($= 101325 \text{ Pa}$) értéket tekintették standard állapotnak. Az így nyert eredményeket DE FORCRAND és VON STACKELBERG adatai-

5.6. táblázat

A Xe-hidrát képződésének termodinamikai adatai [36, 66, 310]

| Szerzők | p_{dissz}^0 (10^5Pa) | t_{boml} ($^{\circ}\text{C}$) | $\Delta H_{\text{képz}}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mól}^{-1}$) | $\Delta G_{\text{képz}}^{5^{\circ}\text{C}}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mól}^{-1}$) | $\Delta S_{\text{képz}}^{5^{\circ}\text{C}}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mól}^{-1}$) |
|---------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| EWING—IONESCU | 1,53 | — 3,6 | 64,8 | 2,09 | — 226,09 |
| DE FORCRAND | 1,16 | — 1,13 | 76,5 | 1,80 | — 281,35 |
| V. STACKELBERG— MÜLLER | 1,51 | — 3,4 | 70,22 | — | — |

5.7. táblázat

A kripton- és xenon-hidrátok disszociációs paraméterei [311]

| $t(^{\circ}\text{C})$ | Kripton | Xenon |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | $p_{\text{dissz}}(10^5\text{Pa})$ | $p_{\text{dissz}}(10^5\text{Pa})$ |
| — 5,0 | 9,49 | — |
| — 2,0 | 12,21 | 1,11 |
| 0,0 | 14,54 | 1,51 |
| 2,0 | 18,28 | 1,92 |
| 4,0 | 22,62 | 2,22 |
| 6,0 | 27,97 | 2,73 |
| 8,0 | 35,14 | 3,43 |
| 10,0 | 41,6 | 4,44 |
| 12,0 | 48,88 | 5,65 |
| 14,0 | 56,76 | 7,07 |
| 16,0 | 66,25 | 8,89 |
| 18,0 | 76,45 | 10,80 |
| 20,0 | 87,26 | 12,82 |
| 22,0 | 99,68 | 15,25 |

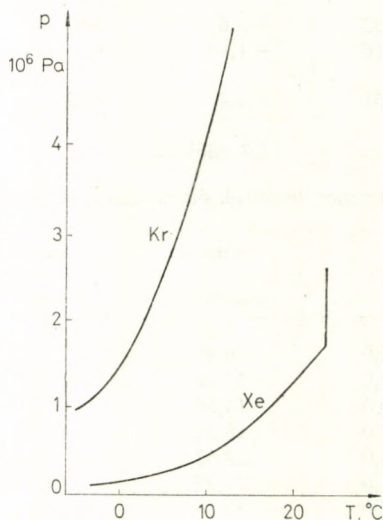
val összehasonlítva az 5.6. táblázat tartalmazza. Az adatokból látható, hogy VON STACKELBERG és munkatársainak értékei jó egyezést mutatnak EWING és IONESCU adataival, de elég jelentős az eltérés a DE FORCRAND által meghatározott értékektől.

A kripton és xenon hidrátjai képződési és bomlási körülményeinek meghatározásával saját vizsgálataink során is foglalkoztunk [311]. Az 5.7. táblázatban ezeket az adatokat foglaljuk össze. A vizsgált gázminták összetétele a következő volt: 98,5% Kr + 1,2% Xe + 0,3% szennyező, illetve 98,6% Xe + 1,3% Kr + 0,1% szennyező. A szennyező gázok mennyiségi sorrendje Ar > N₂ > O₂ > CO₂ volt.

Az 5.7. táblázat adatainak grafikus ábrázolását adja az 5.4. ábra, amelyen a Xe esetében a felső négyes pont feletti adatok is szerepelnek. EWING és IONESCU xenon-hidrát-ra vonatkozó adataival összehasonlítva az eredmények jól egyeznek, de csak 10 °C hőmérsékletig. Nagyobb hőmérsékletenél saját kísérleteink során valószínűleg már kismértékben stabilisabb hidrátképződést tapasztaltunk, mint ahogy az az oldhatósági adatok alapján várható lenne.

Vizsgálatainkban a hidrát bomlás pontját a gáz-víz rendszer alkalmas körülmények közötti lehűtésével nyert hidrát lassú felmelegítése során bekövetkező nyo-

más-hőmérséklet értékpárok rögzítésével határoztuk meg. A kísérlet közbeni vizuális megfigyeléseink alapján a disszociációs paraméterek pontos meghatározását igen sok tényező befolyásolja, a folyamat ugyanis nem pillanatszerűen játszódik le. A hidrátrendszer hőmérsékletének lassú emelése során vizuálisan is jól

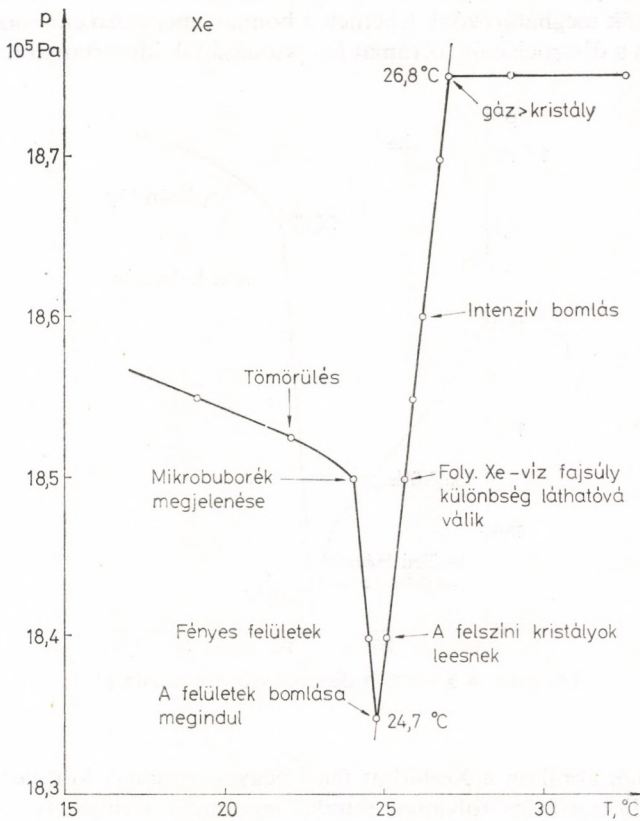


5.4. ábra. A kripton- és a xenon-hidrát disszociációs egyensúlya [311]

érzékelhető változások játszódhatnak le az esetlegesen jelenlevő szabad vízfelületen, a folyadék belsejében és a hidrátfázisban egyaránt. Ilyen változás pl. az, hogy a folyadékfelszín görbülsége, következésképpen a felületi feszültsége a kristályszemcsék bomlását megelőző szakasz és a folyadékfelszínen levő hidráthártya teljes elbomlása közötti hőmérséklet-intervallumban állandóan változik a jelenséggel együttjáró nyomás- és térfogatváltozás, valamint szerkezeti átrendeződés következtében. A bomlást megelőzően az addig nem teljesen áttetsző folyadékfázis letisztul és a kristályszemcsék tömörülése tapasztalható, sőt előfordul, hogy a folyadékfelszínen levő kristályok egy része lehullik (ha a vizsgálcső nem volt teljesen tele hidráttal).

Közvetlenül az érzékelhető bomlás előtt a nyomás kismértékű csökkenése tapasztalható, miközben a kristályok felülete fényesebbé válik, és az apróbb kristályok mozgása is észlelhető. Ez a jelenség feltételezésünk szerint a klatrátszerkezetben kialakult kötőerők lazulásával magyarázható. További hőmérsékletnövelés hatására megjelenik 1–2 mikrobuborék, ami még alig hagyja el a kristály felületét és lebegve marad a folyadékban. Később egyre több gázbuborék látható a kristályszemcsék környezetében, amelyek lassan összekapcsolódnak és – egy dinamikus egyensúly fennállását bizonyítva – ezeket a nagyobb gázbuborékokat vékony hidráthártya veszi körül. Ez a hártya egy adott hőmérsékletnél felbomlik, a nagy gázbuborékok felszabadulnak, de még nem tudnak kilépni a folyadékból, mert a felületi hidráthártya ezen a hőmérsékleten még bevonja a folyadékot. Azáltal

azonban, hogy a hidrát-kristályok közé, ill. fölé bezáródott gázbuborékok térfogata részben a folyamatos hidrát-disszociáció, részben a felmelegedés miatt állandóan nő, a gázhidrátok többletnyomás alá kerülnek, ami késlelteti a bomlási folyamatot. Az intenzív bomlás akkor indul meg, amikor a víz felszínén levő



5.5. ábra. A Xe-hidrát dociácissziós folyamata [311]

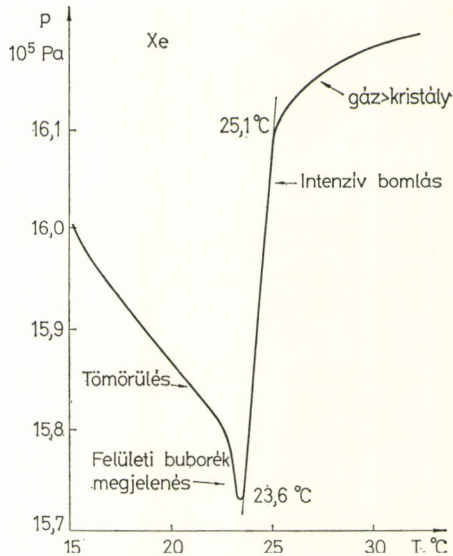
hidráthártya teljesen elbomlik, és a folyadékfázisban összegyűlt gáz ki tud lépni a gáztérbe.

A hidrát típusától és mennyiségétől függően hosszabb-rövidebb idejű melegítés szükséges ahhoz, hogy a gázhidrát teljes mennyisége disszociáljon. A bomlás sebessége észrevehetően lelassul, amikor a szilárd fázis mennyisége egy határérték alá csökken, vagyis a bomlás kezdetének megfelelő kevés gáz/sok hidrát arány a folyadékban megfordul.

E megfigyelésekből is látható, hogy a hidrát disszociációjának adott nyomáshoz tartozó hőmérsékletét az észlelési módtól függően csak egy bizonyos, mintegy 1–3 °C hőmérséklet-intervallumon belül lehet meghatározni. Ám ez az érték is tulajdonképpen csak az intenzív bomlás megindulásának körülményeit rögzíti, nagyobb menny-

nyiségű hidrát elbontásához ennél nagyobb hőmérsékletre történő felmelegítés szükséges.

Az intenzív hidrátbomlás megindulása tapasztalataink szerint bizonyos mértékig *függvénye a képződés körülményeinek is*, mert ez befolyásolja a kialakuló szerkezet tömörségét, az egyes kristályszemcsék egymásraépülésének irányát és nagyságát. Ezek a tényezők meghatározóak lehetnek a bomlást megelőző előrendeződés energiagigéjére és a disszociációs folyamat lejátszódásának időtartamára.



5.6. ábra. A Xe-hidrát disszociációs folyamata [311]

Az 5.5 és 5.6. ábrákon a Xe-hidrát felső négyespontjának környezetében lejátszódó hidrátdisszociációs folyamat munkadiagramjait szemléltetjük a jelenséget kísérő $p - t$ adatpárok feltüntetésével [311].

A xenon és más I. típusú gázhidrátokra GARG és munkatársai [437] NMR-vizsgálatai alapján a hidrátban kötött vízmolekulák reorientációs és diffúziós sajátosságai közötti összefüggések is ismertek. Megállapították, hogy a reorientációs és a diffúziós folyamatok egyaránt függvényei a „vendég”-molekuláknak, de a vízmolekulák reorientációja mindig gyorsabb, mint a diffúziós folyamat.

5.1.3. Halogénelemek hidrátjai

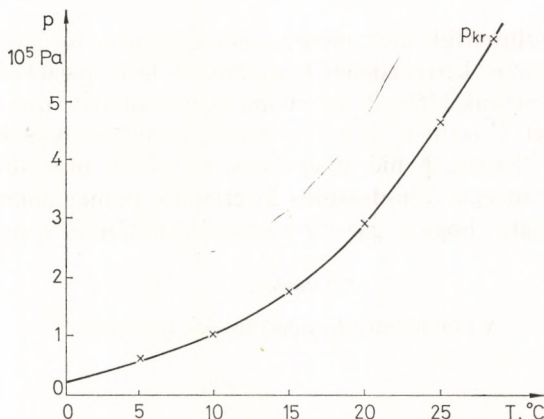
A halogénelemek hidrátjainak vizsgálata összefüggésben van magának a klatrát vegyülettípusnak a korai felfedezésével, valamint az alapvető hidrát szerkezeti sajátosságoknak a megismerésével. Amint azt már az előbbi fejezetekben ismertettük, a Br_2 és Cl_2 hidrátjainak *összetétel meghatározása* számos szerző munkájában kiemelt fontosságú volt. Éppen ez a tény indokolja, hogy a hidrát teljes *tenzió-görbéje* adatainak összefoglalásával a szakirodalom áttekintése során nem talál-

5.8. táblázat

A Cl_2 -hidrát egyensúlyi adatai [66, 312, 120]

| $t(^{\circ}\text{C})$ | $p(10^5\text{Pa})$ |
|-----------------------|--------------------|
| 0,0 | 0,33 |
| 5,0 | 0,58 |
| 9,6 | 1,00 |
| 15,0 | 1,77 |
| 20,0 | 2,91 |
| 25,0 | 4,60 |
| 28,7 | 6,06 |

koztunk. Több szerző, elsősorban VON STACKELBERG és MÜLLER [66], ISZKENDEROV és MUSZAJEV [312], valamint BÜK és FOMINA [120] részadatainak felhasználásával összeállítottuk a klór-hidrát egyensúlyi adatait, amelyeket az 5.8. táblázatban foglaltunk össze, és az 5.7. ábrán szemléltetünk.



5.7. ábra. A Cl_2 -hidrát egyensúlyi diagramja [66, 312, 120]

8,75 bar nyomásig a Cl_2 -hidrát fázisdiagramját Bozzo és munkatársai [440] is megadják, tiszta víz és 1–10% NaCl vizes oldata jelenlétében.

A Br_2 - és I_2 -hidrát több sajátosságaira a 2. fejezetben már utaltunk, de a tenzió-görbére vonatkozó adatok nem állnak rendelkezésünkre.

GLEW és HAMES [438] szabad halogén jelenlétében előállított BrCl -al végzett hidrát kísérleteket. Eredményeik azt mutatják, hogy az 5°C közelében képződött hidrát brómban gazdagabb, mint a kiindulási vizes oldat volt. A vizes oldattal egyensúlyban levő $\text{BrCl} \cdot 7,28 \pm 0,6 \text{H}_2\text{O}$ összetételű hidrát fúziós entalpiájára $10450 \pm 860 \text{ cal mol}^{-1} = 43\,681 \pm 3595 \text{ J mol}^{-1}$ értéket határoztak meg.

5.1.4. Szén-dioxid-hidrát

A hidratösszetétel meghatározása már az igen korai évekre nyúlik vissza, és már a múlt század közepén ismert volt a CO₂-hidrát alsó és felső négyespontjainak konkrét értéke is. Erről SCHROEDER [1] összefoglalójából tájékozódhatunk. Ezeket az adatokat VON STACKELBERG és MÜLLER [66] is felhasználta, majd UNRUH és KATZ [64], ill. ROBINSON és MEHTA [156] közzölték a hidrat egyensúlyi $p - t$ adatait, amelyeket az 5.9. táblázatban foglaltunk össze, és az 5.8. ábrán mutattunk be.

UNRUH és KATZ [64] a vizsgálatok során megállapította, hogy a CO₂ hidrátja igen gyorsan, finom pelyhek alakjában képződik, és a folyadékfázis néhány másodperc alatt akkor is megszilárdult, ha a kísérletnél a vizet a sztöchiometrikus arányt jóval meghaladó mértékben alkalmazták. Kísérleteik folyamán a hidrátképződés következtében a rendszer össznyomása $3 - 5 \cdot 10^5$ Pa-al csökkent. A képződött szilárd kristályos hidrátszemcsék a teljes folyadékfázisban elszórtak, de relatíve sokkal nagyobb volt a folyadék felszíne közelében elhelyezkedő kristályszemcsék mennyisége. E jelenségből arra lehet következtetni, hogy a hidrat fajsúlya kisebb a víznél, és a CO₂-nak a viszonylag nagy vízbeni oldhatósága – ami nemcsak fizikai, hanem részben kémiai folyamat eredője – miatt a hidrátképződés körülményei, mechanizmusa eltér a többi, vízben csak igen kis mértékben oldódó gázokétól.

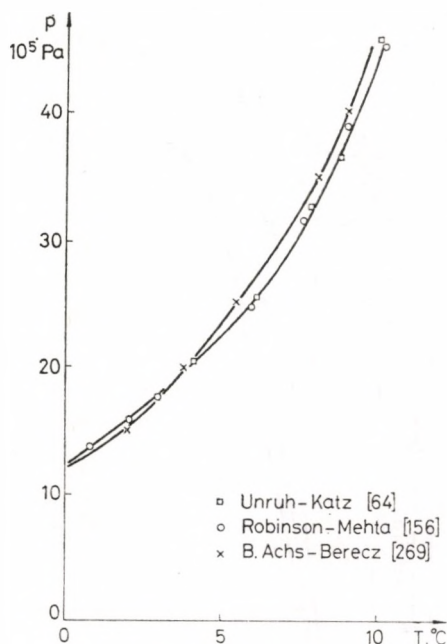
Az 5.8. ábrán feltüntettük saját mérési eredményeinket is, amelyeket nitrogénzennyezést tartalmazó, kereskedelmi forgalomban levő, palackozott szén-dioxid felhasználásával nyertünk [269]. Kísérleteink megerősítették azokat a tapasztalati adatokat, amelyeket UNRUH és KATZ is leírt a nyomáscsökkenést, ill. a hidrat szemcseszerkezetét illetően. A hidrátképződést kísérő nyomásváltozások szemléltetésére az 5.9. ábrán egy szén-dioxidos kísérletünk munkadiagramját mutatjuk be. Az ábráról látható, hogy a gáz-víz rendszer lehűtésével a nyomás monoton

5.9. táblázat

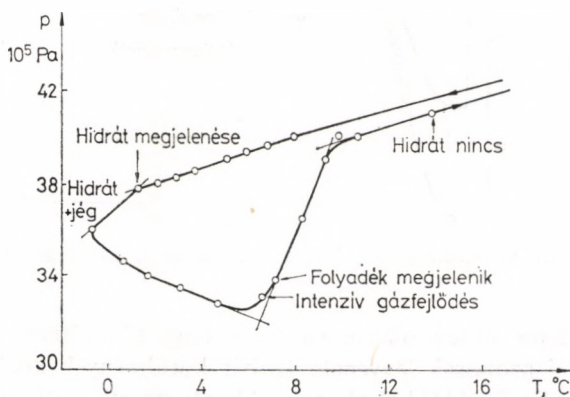
A CO₂-hidrát képződési egyensúlyi adatai

| t (°C) | p (10 ⁵ Pa) | | |
|----------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | UNRUH—KATZ [64] | ROBINSON—MEHTA [156] | B. ACHS—BERECZ [269] |
| 0,77 | — | 14,14 | 12,72 |
| 2,03 | — | 15,95 | 15,35 |
| 3,00 | — | 17,97 | 17,88 |
| 4,05 | 20,93 | — | 20,50 |
| 5,77 | — | 24,82 | 26,76 |
| 6,00 | 26,51 | — | 27,57 |
| 7,56 | — | 32,10 | 33,13 |
| 7,72 | 33,09 | — | 34,64 |
| 8,72 | 37,82 | — | 39,09 |
| 8,90 | — | 39,39 | 40,10 |
| 9,89 | 46,16 | — | 65,65 |
| 10,10 | — | 45,81 | 90,90 |

csökken mindaddig, amíg a rendszer kismértékű túlhűtése következtében a hidrátgőcképződés termodinamikai feltételei ki nem alakulnak. Ettől a ponttól kezdődően a nyomás erőteljesebb csökkenése jelzi a gáznak a klatrátszerkezetbe való bezáródását. A hidrátképződési folyamatot kísérő $p - t$ állapotjelző változások ugyanolyan lefutást mutatnak akkor is, ha a hűtés során átlépjük a hidrátképző CO_2 egyensúlyi gőznyomás görbéjét, tehát a rendszerben megjelenik a cseppfolyós CO_2 is.

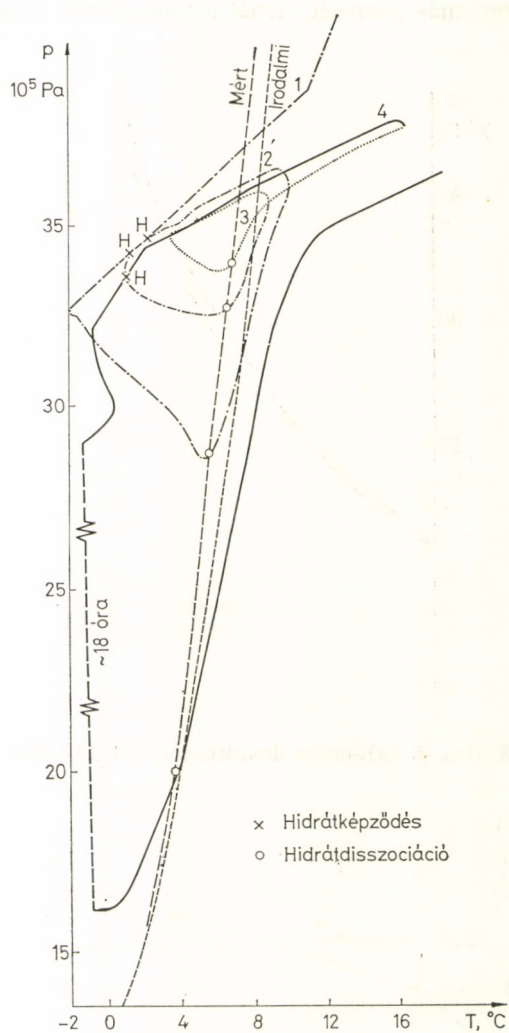


5.8. ábra. A CO_2 -hidrát disszociációja [64, 156, 269]



5.9. ábra. Munkadiagram a CO_2 -hidrát képződési és bomlási paramétereinek meghatározására [269]

A szilárd hidrát kialakulását követően több órán át állandó hőmérsékleten tartottuk a rendszert, hogy az egyensúly kialakuljon, majd ezután kezdtük meg a lassú felmelegítést, amelynek során a hidrát elbomlása a Xe-hidrátnál leírt jelenségeknek megfelelően ment végbe. A többször és különböző feltételek mellett



5.10. ábra. Munkadiagram a CO₂-hidrát egyensúlyának meghatározására [269]

megismételt kísérletekkel sem sikerült elérnünk, hogy a hidrátképződés és -bomlás állapotparaméterei azonosak legyenek. Izobár körülmények között a képződés hőmérséklete mindig 3–4 °C-kal alacsonyabbnak mutatkozott, mint a bomlásé, sőt, izoterm körülményeket véve figyelembe a képződési és bomlási nyomás között – a képződött hidrát mennyiségétől függően – 5–25 · 10⁵ Pa nyomás-

különbség is előfordult. Tapasztalataink szerint az egyensúly beállása céljából temperált berendezésben a hidrát mennyisége az alacsony hőmérséklet hatására állandóan növekedett, de nem változtak meg a klatrát szerkezeti sajátosságai, azaz a CO_2 -hidrát tenziógörbéjét a kísérleti hibáknak megfelelő szóráson belül akkor is jól megközelítettük, ha tartós temperálás nélkül azonnal megkezdtük a rendszer lassú felmelegítését. Ha a kristályos hidrát teljes elbomlása előtt ismét visszahűtöttük a rendszert azért, hogy a még ép kristályszemcsék az oltókristály szerepét töltsék be, és így kisebb mértékű túlhűtéssel is meginduljon a hidrátkiválás, ill. a gócnövekedés, akkor a képződési és bomlási paraméterek között csökkent ugyan a különbség, de teljes azonosságot akkor sem sikerült elérni. Ezt szemlélteti az 5.10. ábra négy egymás után végzett kísérlettel nyert adatok alapján.

$45 \cdot 10^5$ Pa nyomásig Bozzo és munkatársai [440] a szén-dioxid-hidrát fázisdiagramját is meghatározták víz, ill. vizes NaCl-oldatok jelenlétében. A kísérleti adatokat felhasználták a hidrát összetételének, kritikus bomlási körülményeinek és a képződési hő értékének meghatározására is, és különös figyelmet fordítottak a sóhatás és a hidrátképződés összefüggéseire.

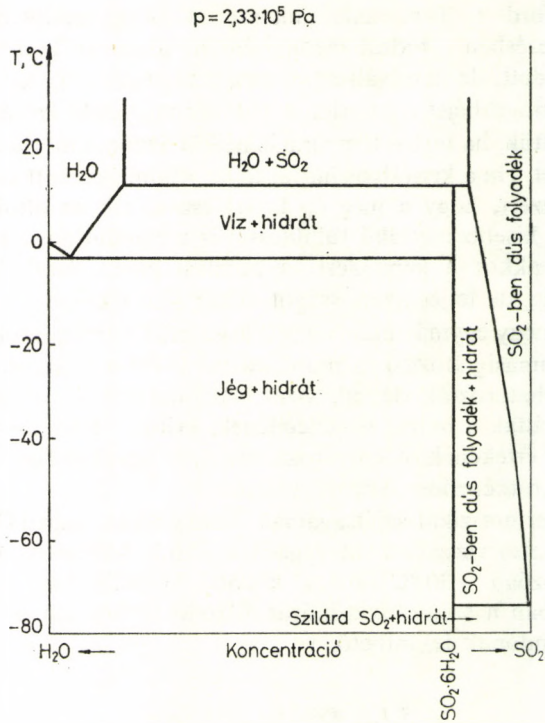
A CO_2 -hidrát termofizikai sajátosságainak néhány aspektusáról Grojszman [439] számolt be. Részletes vizsgálatokat végzett a hidrát hővezetése és termikus diffúziójára vonatkozóan -30°C és 0°C között. Megállapította, hogy a vizsgált hőmérséklet határban a szén-dioxid-hidrát állandó térfogaton mért hőkapacitása gyakorlatilag állandónak tekinthető.

5.1.5. Kén-dioxid-hidrát

A kén-dioxid-hidrát is azok közé tartozik, amelyeknek a felfedezése már az 1800-as évek elejére tehető, és ezután hosszú éveken keresztül a pontos összetétel meghatározására törekedtek. Erről részletes tájékoztatást nyújt Schroeder [1] irodalmi összefoglalójában. A fázissajátosságok, ill. a $p - t$ adatok feldolgozása megtalálható Findlay és Campbell [313] munkájában is, ezeket Parent [45] közlése alapján az 5.11. és 5.12. ábrákon mutatjuk be. A SO_2 -hidrát könnyen elbomlik két folyékony fázisra, és ebben a tulajdonságában nagyon hasonlít az etán és a propán hidrátjához. Az 5.12. ábra BE vonala mentén a jég-hidrát–vizes SO_2 -oldat közötti, a BC vonalnál a jég-hidrát-gőz közötti egyensúly található. A BF görbe írja le a vizes SO_2 -oldat-hidrát-gőz közötti egyensúlyt, amely az FG szakaszon a két folyékony fázis és gőz, ill. az FH mentén a hidrát, a kén-dioxidban dús folyadék és a gőz közötti egyensúly határát adja meg. Az FI a hidrát olvadásgörbéje, ahol a folyékony víz, folyékony SO_2 és a hidrát lehet egyensúlyban; és végül az AB görbe mentén egyensúly van a jég, a vizes oldat és a gőz között.

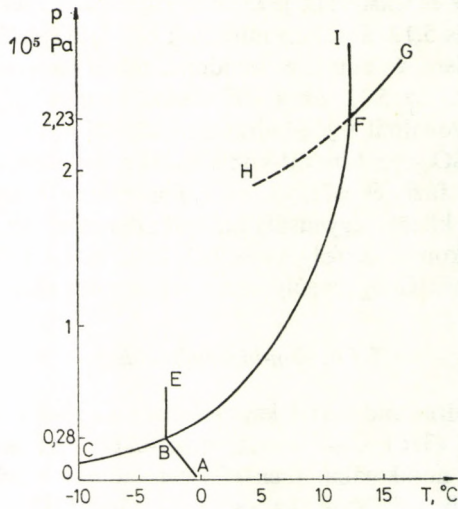
5.1.6. Kén-hidrogén-hidrát

A kén-hidrogén hidrátrendszerrel kapcsolatban az első közlemények De Forcrand-tól [251, 314, 316] származnak, amelyeket Villard [192] is beépített későbbi összefoglaló munkájába. Igen részletes adatokat adott a H_2S -hidrátok háromfázisú egyensúlyáról Scheffer és munkatársa [317–319]. A $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ rendszerben kialakuló négyespontok helyzetét, valamint az egyensúlyi $p - t$ görbe



5.11. ábra. Az $\text{SO}_2\text{—H}_2\text{O}$ rendszer fázisdiagramja [313]

A. FINDLAY—A. N. CAMPBELL: *The Phase Rule and its Application*. Pearless de Rougemont and Co. Copyright 1938.



5.12. ábra. Az $\text{SO}_2\text{-hidrát}$ egyensúlyi diagramja [45]

meghatározását SCHREINEMAKERS [320] is elvégezte. Ezeket az adatokat ellenőrizte és pontosította a 0 °C körüli hőmérséklet-tartományban WRIGHT és MAAS [321]. A hidráttérfogatot és a gőznyomásviszonyokat részletesen REAMER, SAGE és LACEY [85] vizsgálta, majd az itt felsorolt adatokat is figyelembe véve SELLECK, CARMICHAEL és SAGE [86] foglalta össze a kén-hidrogén–víz rendszer fázisegyensúlyi sajátosságait. Az ő kísérleti eredményeik három fő kérdésre terjedtek ki:

1. az egyensúlyi nyomás változása a hőmérséklet függvényében izochor körülmények között a homogén és heterogén területeken;

2. a nyomás változása a térfogat függésében előre meghatározott hőmérsékletnél a gáz–vízben dús folyadék egyensúlyi rendszerben (ezek a vizsgálatok elsősorban a buborékpont meghatározására irányultak);

3. az individuális fázisok összetétele a heterogén egyensúlyok területén.

A kísérleteket 11 különböző összetételű H_2O-H_2S eleggyel végezték el az előbbi célkitűzések figyelembevételével, összevetve eredményeiket SCHEFFER, WRIGHT és MAAS adataival [317, 319, 321]. A kísérleti eredmények SCHEFFER adataival jól egyeztek, a háromfázisú egyensúlyi adatai valamivel magasabbak voltak WRIGHT és MAAS adatainál, de az eltérés nem volt lényeges. A különböző háromfázisú egyensúlyhoz tartozó $p-t$ adatok láthatók az 5.10. táblázatban, ill. az 5.13. ábrán.

SELLECK, CARMICHAEL és SAGE [86] közleményükben részletes tájékoztatást adnak a különböző fázisok összetételéről és az egyensúlyi molarányokról is.

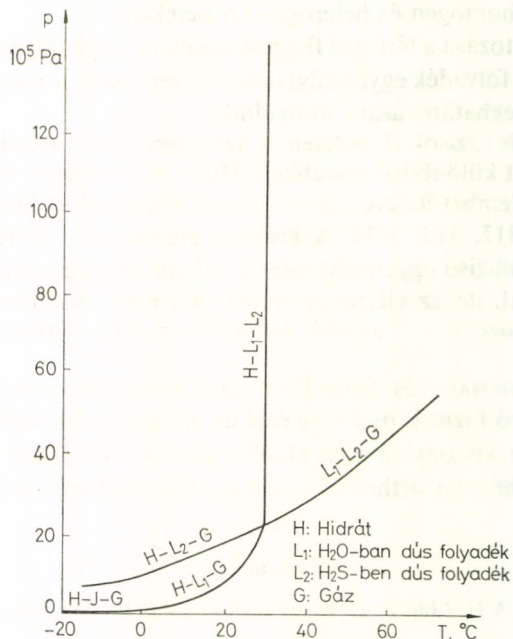
A kén-hidrogén viszonylag igen stabilis gázhidrátot képző vegyület, a hidrát előállítása sem nehéz, így érthető, hogy a sajátosságait igen részletesen vizsgálták,

5.10. táblázat

A H_2S -hidrát egyensúlyi adatai [86, 317, 319, 321]

| Hidrát-vízben dús folyadék-gáz H-L ₁ -G | | Hidrát-jég-gáz H-J-G | | Hidrát-H ₂ S-ben dús folyadék-gáz H-L ₂ -G | | Vizes oldat-H ₂ S-ben dús folyadék-gáz L ₁ -L ₂ -G | | Hidrát-vizes oldat-H ₂ S-ben dús folyadék H-L ₁ -L ₂ | |
|-------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| t(°C) | p(10 ⁵ Pa) | t(°C) | p(10 ⁵ Pa) | t(°C) | p(10 ⁵ Pa) | t(°C) | p(10 ⁵ Pa) | t(°C) | p(10 ⁵ Pa) |
| 0,39 | 0,94 | -22,6 | 0,35 | -14,0 | 7,07 | 29,5 | 22,92 | 29,5 | 22,92 |
| 4,44 | 1,61 | -17,7 | 0,45 | -12,2 | 7,47 | 32,2 | 24,34 | 29,6 | 35,35 |
| 10,0 | 2,83 | -15,0 | 0,51 | -6,7 | 8,88 | 37,7 | 27,57 | 29,9 | 70,70 |
| 12,0 | 3,53 | -12,2 | 0,57 | -1,1 | 10,50 | 43,3 | 31,10 | 30,0 | 80,29 |
| 15,5 | 5,15 | -9,4 | 0,65 | -0,9 | 10,60 | 48,9 | 34,84 | 30,2 | 106,05 |
| 18,7 | 7,07 | -7,8 | 0,71 | 4,4 | 12,32 | 49,4 | 35,35 | 30,5 | 143,42 |
| 21,1 | 9,09 | -6,7 | 0,74 | 9,5 | 14,14 | 54,4 | 39,09 | 30,8 | 176,75 |
| 22,5 | 10,60 | -3,8 | 0,83 | 15,5 | 16,46 | 59,9 | 43,63 | 31,1 | 213,61 |
| 25,3 | 14,14 | -1,11 | 0,93 | 18,4 | 17,67 | 65,5 | 48,48 | 31,4 | 247,40 |
| 26,6 | 16,36 | -0,39 | 0,95 | 21,1 | 18,87 | 66,6 | 49,49 | 31,6 | 282,80 |
| 27,3 | 17,67 | | | 26,0 | 21,21 | 71,1 | 53,73 | 31,9 | 318,15 |
| 28,9 | 21,21 | | | 26,6 | 21,51 | 76,6 | 59,18 | 32,16 | 353,5 |
| 29,5 | 22,92 | | | 29,5 | 22,92 | 93,3 | 78,88 | 32,2 | 359,3 |
| | | | | | | 98,9 | 88,88 | | |
| | | | | | | 99,9 | 91,91 | | |

és ma már az egyik legismertebb gázhidrátoknak tekinthető. A természetes gázok is sok esetben tartalmaznak kén-hidrogént, ezért a kén-hidrogén-hidrát szerepe a szén-hidrogén-hidrátok tárgyalásánál is jelentős. NOAKER és KATZ [113] már 1954-ben részletesen ismertette pl. a $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{S}$ -hidrát képződési körülményeit az összetétel, nyomás, ill. hőmérséklet függésében, és megadta a számításokhoz szükséges gőz-folyadék egyensúlyi állandókat is.



5.13. ábra. A H_2S -hidrát egyensúlyi p - t diagramja [86, 317, 319, 321]

Amint azt a 2. fejezetben már ismertettük, a kén-hidrogén igen alkalmas kettős hidrátok képzésére is. E kérdést szerkezeti vizsgálatok alapján VON STACKELBERG és munkatársa [68] bizonyította, ill. tisztázta.

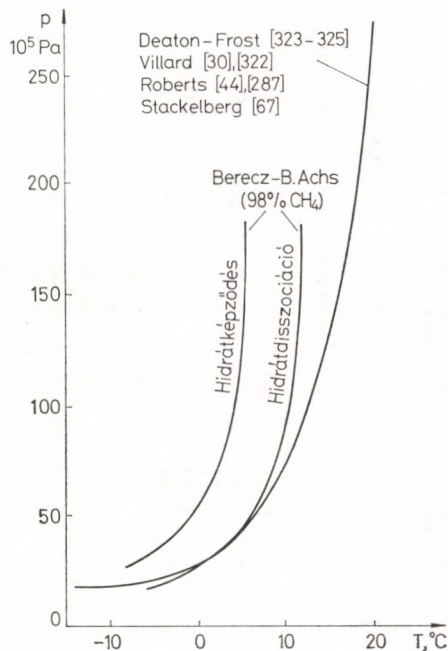
A kén-hidrogént az igen aktív hidrátképző sajátossága tette alkalmassá arra is, hogy a különböző fagyásgátló anyagoknak a hidrátképződés körülményeinek megváltoztatására irányuló hatását ezen a hidrátrendszeren vizsgálják, amint azt a 3. fejezetben BOND és RUSSEL [82] vizsgálatainál már ismertettük (lásd 3.15. ábra).

5.1.7. Tiszta szénhidrogének hidrátjai

5.1.7.1. Metán-hidrát

VILLARD [30, 322] 1888-ban publikálta először metán-hidráttal kapcsolatos, széles nyomás- és hőmérséklet-intervallumban végzett kísérleti eredményeit, és ezek alapján megállapította, hogy az a legmagasabb hőmérséklet, amelyen metán-

hidrát létezik 21,5 °C. DEATON és FROST [323, 324] 1940-ben közölt újabb adatokat erről a rendszerről, megadva a háromfázisú (gőz-vízben dús folyadék-hidrát) egyensúlyra vonatkozó kísérleti eredményeket is 0,5–12,8 °C hőmérséklet-határok között. Ebben az időben lendültek fel a szénhidrogének hidrátképző sajátságaira vonatkozó vizsgálatok, amelynek egyik első eredményeként ROBERTS, BROWNSCOMBE és HOWE [44] adott részletes tájékoztatást a metán- és etán-hidrátok



5.14. ábra. A CH_4 -hidrát egyensúlyi p - t diagramja [44, 67, 287, 322–325]

képződési feltételeiről. Meghatározták $-12,2$ és $+15,5$ °C hőmérséklet-határok között a metán-víz rendszer fázisdiagramját, vizsgálták az egyensúlyi körülményeket a gőz-folyadék-hidrát, a gőz-jég-hidrát, ill. a folyadék-folyadék-hidrát háromfázisú rendszerekben. Az egyensúlyi adatok felhasználásával kiszámították a hidrát képződési hőjét és rögzítették, a metán-hidrátra a $\text{CH}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ összetétel jellemző. Röviddel ezután ROBERTS más munkatársaival végzett méréseiről [287] további adatokat közölt a fázisdiagramra vonatkozólag, majd FROST és DEATON [325] a 0 °C alatti hidrátképződés lehetőségéről adtak tájékoztatást. Ezen adatok alapján volt megszerkeszthető a CH_4 - H_2O rendszer hidrát-egyensúlyi körülményeinek szemléltetésére az 5.14. ábra, ill. az 5.11. táblázat, amelyek szerint a víz-gáz-hidrát egyensúlya a hőmérséklettől függően 28 és $280 \cdot 10^5$ Pa nyomáshatárok között áll fenn, a lehetséges hőmérséklet-határ 0° – 21 °C-nak felel meg.

Már ROBERTS és munkatársai is figyelmet fordítottak a harmatpont meghatározására, ami szoros összefüggésben áll a gáz nedvességtartalmával és alkalmas arra, hogy adott p és t értéknél a hidrátképződés körülményeire tájékoztató adatot

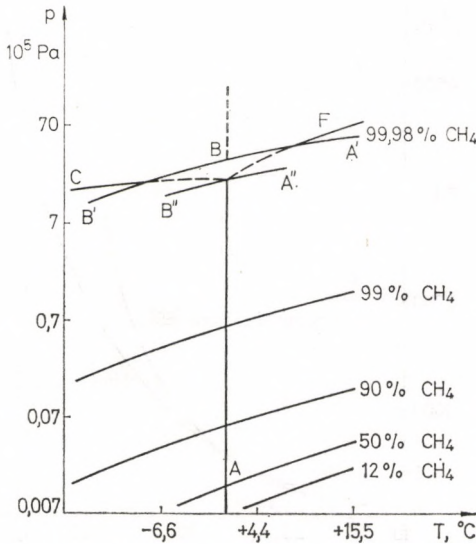
5.11. táblázat

A CH₄-hidrát egyensúlyi adatai

| VILLARD [322] | | DEATON—FROST [323—324] | | ROBERTS és mtsai [287], [44] | | FROST—DEATON [325] | | BERECZ—B. ÁCHS [274] | | KOBAYASHI—KATZ [65] | | MARSHALL és mtsai [127] | |
|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| tisztasága nem ismert | | 99,9% CH ₄ | | 99,9% CH ₄ | | 99,7% CH ₄ | | 98,0% CH ₄ | | 99,9% CH ₄ | | 99,9% CH ₄ | |
| t(°C) | p(10 ⁶ Pa) | t(°C) | p(10 ⁵ Pa) | t(°C) | p(10 ⁵ Pa) | t(°C) | p(10 ⁵ Pa) | t(°C) | p(10 ⁵ Pa) | t(°C) | p(10 ⁵ Pa) | t(°C) | p(10 ⁵ Pa) |
| 0,0 | 26,76 | 0,6 | 28,48 | -14,1 | 16,82 | -10,7 | 18,48 | -6,0 | 16,16 | 22,4 | 348,55 | 17,2 | 164,02 |
| 1,1 | 30,30 | 1,1 | 29,89 | 0,0 | 27,17 | -8,8 | 19,59 | -2,7 | 20,20 | 22,7 | 361,98 | 22,0 | 308,96 |
| 5,5 | 47,47 | 2,2 | 33,43 | 7,8 | 60,20 | -6,6 | 21,41 | -0,5 | 25,25 | 27,8 | 664,58 | 22,6 | 347,64 |
| 8,5 | 64,13 | 2,8 | 35,25 | 13,4 | 110,24 | -4,4 | 22,82 | 1,3 | 30,30 | 28,8 | 793,86 | 24,6 | 456,52 |
| 9,9 | 75,75 | 4,0 | 29,19 | 13,6 | 111,30 | -2,2 | 24,64 | 2,6 | 35,35 | (37,7) | 2828,0 | 26,7 | 586,3 |
| 10,8 | 83,83 | 6,0 | 49,08 | | | | | 3,8 | 40,40 | | | 28,1 | 674,07 |
| 14,3 | 124,73 | 7,2 | 55,04 | | | | | 5,0 | 45,45 | | | 33,2 | 1141,80 |
| 16,1 | 153,5 | 7,8 | 58,78 | | | | | 5,8 | 50,50 | | | 36,8 | 1573,28 |
| 17,3 | 180,3 | 8,4 | 62,42 | | | | | 7,5 | 60,60 | | | 39,2 | 1929,5 |
| 19,3 | 234,3 | 9,4 | 69,69 | | | | | 8,4 | 70,70 | | | 40,1 | 2125,6 |
| 20,3 | 267,6 | 11,0 | 83,63 | | | | | 9,2 | 80,80 | | | 40,6 | 2306,6 |
| | | 12,8 | 100,7 | | | | | 9,8 | 90,90 | | | 41,5 | 2446,2 |
| | | | | | | | | 10,3 | 101,0 | | | 43,2 | 2798,5 |
| | | | | | | | | 10,7 | 111,1 | | | 44,7 | 3293,2 |
| | | | | | | | | 11,0 | 121,2 | | | 46,0 | 3788,6 |
| | | | | | | | | 11,6 | 151,5 | | | 46,4 | 4094,2 |

nyújtson. A különböző összetételű CH_4 gáz-víz elegyek harmatpontjainak értékei PARENT [45] nyomán az 5.15. ábrán láthatók.

Az 5.14. ábrán, ill. az 5.11. táblázatban közöljük a CH_4 -hidrát disszociációs paramétereinek meghatározása során nyert saját eredményeinket is (BERECZ, B. ACHS [274]). Vizsgálatainkat 98% metántartalmú földgázzal végeztük. A gázszennyezők nitrogénből és magasabb szénhidrogénekből álltak. Amint az 5.14.

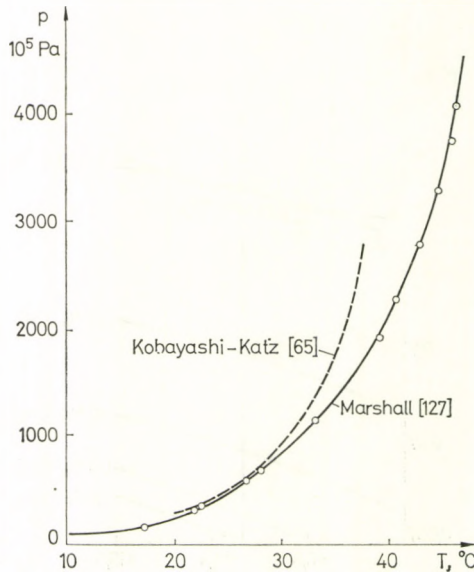


5.15. ábra. $\text{CH}_{4(g)}-\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ elegyek harmatpontja [45]

ábráról is kitűnik, kb. $60 \cdot 10^5$ Pa nyomásig a hidrát disszociációs körülményei a szennyezéseknek még ilyen mértékű jelenléte esetében sem térnek el számottevően a tiszta metán-hidrátra vonatkozó értékektől. Az eltérés azonban egyre jelentősebbé válik a nyomás növekedésével. Az eltérés mértékére, irányára, ill. előjelére vonatkozólag a szennyező gázok minősége lesz a meghatározó.

A nagynyomású mérés technika fejlődésével kerülhetett sor annak a már VILLARD megállapítása óta fennálló kérdésnek a megválaszolására, hogy létezhet-e metán-hidrát 21°C felett? Ezt vizsgálta KOBAYASHI és KATZ [65] $790 \cdot 10^5$ Pa nyomás határig. Megállapították, hogy a hidrátképződés a VILLARD által rögzített $21,5^\circ\text{C}$ hőmérséklet határ felett is minden akadály nélkül végbemehet, de a nagyobb nyomások területén is minimálisan $4-5^\circ\text{C}$ -os túlhűtés szükséges ahhoz, hogy a hidrátgócok képződése meginduljon. A $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$ rendszer fázissajátságainak tanulmányozása alapján KOBAYASHI és KATZ úgy vélte, hogy a kritikus jelenségek csak $7 \cdot 10^8$ Pa környezetében lépnek fel, elméleti megfontolásaik figyelembevételével azonban a mért adataikból adódó $p-t$ görbe úgy extrapolálható, hogy $2,8 \cdot 10^8$ Pa nyomásnál a hidrát disszociációs hőmérséklete $37,7^\circ\text{C}$ -nak felel meg. Az ő adataikat is tartalmazza az 5.11. táblázat, és szemlélteti az 5.16. ábra. Ezen az ábrán és táblázaton már egy későbbi, nagy nyomásokon végzett vizsgálat eredményei is

láthatók, amelyek MARSHALL, SAITO és KOBAYASHI [127] nevéhez fűződnek. Az említett szerzők a CH_4 -hidrát egyensúlyi körülményeit 18–47 °C hőmérséklet határok, valamint $150\text{--}4000 \cdot 10^5$ Pa nyomáshatárok között vizsgálták. A kísérletileg meghatározott egyensúlyi értékek 150 és $700 \cdot 10^5$ Pa nyomáshatárok között jól egyeznek KOBAYASHI és KATZ [65], valamint CAMPBELL és MCLEOD



5.16. ábra. A CH_4 -hidrát egyensúlya nagy nyomáson [65, 127]
SPE-AIME engedélyével

[326] adataival, és a kisebb nyomásokra extrapolált $p - t$ görbéjük is megfelel az irodalmi adatoknak. Az 5.16. ábrán azonban jól látható az is, hogy $0,7 \cdot 10^8$ Pa nyomás felett a MARSHALL és munkatársai által mért disszociációs adatok a nyomás növekedésével egyre nagyobb mértékben eltérnek a KOBAYASHIÉK által [65] korábban extrapolált értékektől, amit a nyomás hatására bekövetkező hidrát szerkezeti változásokkal véltek indokolni.

Az egyensúlyi adatok felhasználásával a szerzők a hidrát összetételének meghatározását is elvégezték olyan megfontolás alapján, hogy az általuk használt teljesen zárt, állandó térfogatú rendszerben a hidrátképző gáz kémiai anyagmennyisége (n_1) a hidrát disszociációjának megindulásakor kiszámítható az

$$n_1 = \frac{p_1 V_1}{z_1 RT_1} \quad (5.2)$$

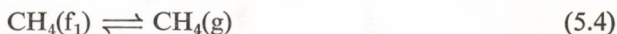
összefüggéssel. A hidrát teljes elbomlásakor a gáz kémiai anyagmennyisége (n_2):

$$n_2 = \frac{p_2 V_2}{z_2 RT_2} + S \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.3)$$

Az egyenletekben V_1 és V_2 a gázfázis térfogata, S a gáz oldhatósága vízben és $n_{\text{H}_2\text{O}}$ a jelenlevő vízmólok száma. Feltételezhető, hogy $V_1 \neq V_2$, mivel a hidrát és a víz fajlagos térfogata nem teljesen egyenlő, de ha kevés víz van jelen, a térfogatkülönbség elhanyagolható, és akkor az $(n_2 - n_1)$ különbség megfelel a hidrátban strukturálódott vízzel megkötött gázmennyiségnek. Következésképpen az $n_{\text{H}_2\text{O}}/(n_2 - n_1)$ viszonyszám tulajdonképpen a hidratációs számot mutatja, reciprok értéke pedig a hidrát rácsszerkezet üregbetöltöttségére ad felvilágosítást. Ezek a számítások azonban azt mutatták, hogy az elméleti hidratációs számnak megfelelő értéket a kísérletek során sehol nem lehetett elérni, még erőteljesebb túlhűtés esetén sem, és nem tudták megvalósítani a berendezésbe bevitt vízmenyiség teljes konverzióját sem. A szerzők feltételezései szerint ennek valószínű oka az volt, hogy a kialakuló hidrát-kristályok maguk közé ékeltek a vízmolekulákat, és ezzel kizárták annak lehetőségét, hogy ezek a vízmolekulák a metánnal szabályos klatrátszerkezetet építsenek ki.

A metán-víz rendszer oldhatósági viszonyainak részletes vizsgálatával GLEW [114] foglalkozott. A víz szerkezetére vonatkozó elméleteket is figyelembe véve már POWELL és LATIMER [327] kimutatta, hogy ha a vízzel csak kis kölcsönhatásba lépő anyagot oldunk vízben, akkor csökken az oldat szabad térfogata, és az oldott molekulák közelében levő vízmolekulák vibrációs mozgása is korlátozottabbá válik. Ekkor a kialakuló szerkezet geometriailag hasonló koordinációjú, mint amelyet VON STACKELBERG és MÜLLER [66], ill. CLAUSSEN [78, 79], majd PAULING [80] a gázhidrátok szerkezeti tanulmányozásánál megállapított. Ezt a szolvatációs szerkezetet több szerző egymástól függetlenül reakciókinetikai [328, 329] és oldhatósági [328, 178] vizsgálat alapján is bizonyította.

A metán vízbeni oldódására vonatkozóan vizsgálva a Henry-törvény konstantáját, a



egyenletet véve figyelembe WINKLER [330] megállapította, hogy 0°C és 50°C között a metán vízbeni oldhatósága 0,22%-on belüli érték. Ezt erősítette meg MORRISON és BILLET [331] is. A későbbi vizsgálatok azonban – amelyek közül CULBERSON és MCKETTA [332], ill. CLAUSSEN és POLGLASE [178] munkái emelhetők ki – már 4,5%-kal nagyobb metánoldhatóságról számolnak be, mint a korábbi szerzők.

A metán vízbeni oldhatóságának hőmérsékletfüggésére vonatkozólag használható a

$$\lg S_2 = \frac{A}{T} + B \lg T + CT + D \quad (5.5)$$

egyenlet típus, amely magába foglalja azt a tényt, hogy a $\Delta C_{p_1}^\circ(\text{f}_1 \rightarrow \text{g})$ lineáris függvénye a hőmérsékletnek. Az oldott gáz mólhőváltozásának értékét ELEY [237] módszere szerint határozták meg az alábbi egyenlet alkalmazásával:

$$\Delta C_{p_1}^\circ(\text{f}_1 \rightarrow \text{g}) = R - C_c = R - \frac{d}{dT} \left[\frac{\alpha_1^{\text{f}_1}}{\beta_1^{\text{f}_1}} \cdot T \cdot V_2 \right]^{\text{f}_1}, \quad (5.6)$$

5.12. táblázat

A metán vízbeni oldhatóságának standard entalpia- és hőkapacitás-értékei

| $t(^{\circ}\text{C})$ | WINKLER [330] MORRISON és BILLET [331] | | CLAUSSEN és POLGLASE [178] CULBERSON és MCKETTA [322] | | Az előbbi adatok kombinációjával | | ELEY [237] |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| | $\Delta H_{\frac{1}{2}}^{\circ}$ (J · mól ⁻¹) | $\Delta C_{p\frac{1}{2}}^{\circ}$ (J · K ⁻¹ · mól ⁻¹) | $\Delta H_{\frac{1}{2}}^{\circ}$ (J · mól ⁻¹) | $\Delta C_{p\frac{1}{2}}^{\circ}$ (J · K ⁻¹ · mól ⁻¹) | $\Delta H_{\frac{1}{2}}^{\circ}$ (J · mól ⁻¹) | $\Delta C_{p\frac{1}{2}}^{\circ}$ (J · K ⁻¹ · mól ⁻¹) | $\Delta C_{p\frac{1}{2}}^{\circ}$ (J · K ⁻¹ · mól ⁻¹) |
| 0 | 19 604,2 | -257,49 | 18 772,4 | -238,26 | 19 315,78 | -253,72 | -262,08 |
| 25 | 13 401,10 | -249,96 | 13 058,3 | -219,03 | 13 263,14 | -229,90 | -241,60 |
| 50 | 7 661,94 | -222,79 | 7 824,96 | -199,80 | 7 812,42 | -206,07 | -217,78 |
| 75 | 2 386,78 | -211,51 | 3 072,3 | -180,58 | 2 955,26 | -182,25 | -191,02 |
| 100 | -2 424,4 | -183,08 | -1 199,55 | -161,35 | -1 304,16 | -158,42 | -160,93 |
| 125 | — | — | -4 990,92 | -142,12 | -4 965,84 | -134,59 | -128,32 |
| $\frac{d\Delta C_{p}^{\circ}}{\Delta T}$ (J · K ⁻² · mól ⁻¹) | | +0,752 | | +0,7524 | | +0,9614 | 0,752—0,9614 |

5.13. táblázat

A vizes metán moláris térfogata

| t (°C) | $V_2^{f_1}$ (cm ³ · mol ⁻¹) | $\Phi_2^{f_1}$ (cm ³ · mol ⁻¹) | $\Phi_2^{f_1}$ (cm ³ · mol ⁻¹) |
|----------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| | CULBERSON [332] | KRICSEVSZKIJ [334–335] | MASTERTON [336] |
| 0 | 34,4 ± 0,5 | 36 ± 0,5 | — |
| 16,8 | — | — | (33,2) |
| 23,0 | — | — | 36,3 |
| 25,0 | 35,6 ± 0,4 | 37 ± 0,5 | — |
| 29,1 | — | — | 38,0 |
| 35,1 | — | — | 38,2 |
| 37,8 | 35,4 ± 0,4 | — | — |
| 50,0 | — | 38 ± 0,5 | — |
| 71,1 | 37,4 ± 0,8 | — | — |
| 104,4 | 40,3 ± 0,9 | — | — |
| 137,8 | 39,4 ± 0,5 | — | — |

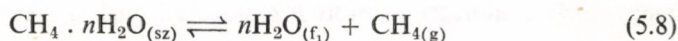
amiből látható, hogy a vizes metán hőkapacitása két részből tevődik össze, egyrészt abból a C_{V_2} hőkapacitásból, amellyel az üregbe zárt metánmolekula rendelkezik, másrészt a C_c hőkapacitásból, amely ahhoz szükséges, hogy az üreg térfogata $V_2^{f_1}$ maradjon a termikus hatások ellenére is. Az egyenletben $\alpha_1^{f_1}$ és $\beta_1^{f_1}$ [333] a víz expanziójának és kompressziójának megfelelő arányossági tényezők, $V_2^{f_1}$ pedig a vizes metán moláris térfogata. Az említett szerzők adatainak felhasználásával számított standard entalpia- és hőkapacitás-változásokat mutatja be 0–125 °C hőmérséklet határok között az 5.12. táblázat.

Nagynyomású rendszerekben a metán vízbeni oldhatóságát CULBERSON és MCKETTA [332] termodinamikai úton határozta meg, és a vizes metánrendszer $V_2^{f_1}$ moláris térfogatának így nyert értékei láthatók az 5.13. táblázatban. A moláris térfogat lineáris függvénye T -nek, értéke 0 °C-nál $V_2^{f_1} = 34,37 \pm 0,54$ cm³, termikus hőkitérjedési koefficiense $1180 \pm 190 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹. Az 5.13. táblázatban a vizes metán KRICSEVSZKIJ és munkatársai [334, 335] és MASTERSON [336] által dilatometriás, ill. denzitometriás úton nyert $\Phi_2^{f_1}$ moláris térfogatadatai is fel vannak tüntetve. Utóbbiak valamivel magasabb értéket mutatnak, mint a termodinamikai úton számított adatok, ami feltételezhetően abból adódik, hogy híg oldatoknál is a víz $V_1^{0f_1}$ értékével számoltak és nem a víz $V_1^{f_1}$ parciális moláris értékével, elhanyagolva azt a tény, hogy a víz parciális moláris térfogata valójában a

$$V_1^{f_1} = V_1^{0, f_1} + (\Phi_2^{f_1} - V_2^{f_1}) \cdot n_2/n_1 \quad (5.7)$$

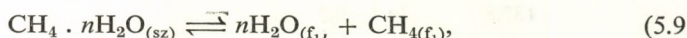
egyenlet szerint lineárisan növekszik az oldatban levő oldott gáz és a víz mólarányával.

A metán-hidrát – víz – gáz egyensúlyát a



rendszerre a korábbiakban is már említettek szerint, számos szerző (VILLARD, ROBERTS, DEATON, FROST, MCLEOD, CAMPBELL, KOBAYASHI) vizsgálta. GLEW [114] megállapításai szerint viszont az egyenlet alapján és az egyensúly jellemzésére felírt termodinamikai függvények nem elég pontosak. Pl. ha a hidrátfázist h -val jelöljük, a standard entalpia változására a $\Delta C_p(h \rightarrow f_{1g}) = 48,2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 201,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ figyelembevételével a $\Delta H^\circ(h \rightarrow f_{1g})$ szerint VILLARD [322] adataiból $12,896 \text{ kcal mol}^{-1} = 53,993 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ROBERTS, BROWNSCOMBE és HOWE [44, 287] szerint $12,818 \text{ kcal mol}^{-1} = 53,666 \text{ kJ mol}^{-1}$, DEATON és FROST nyomán $13,093 \text{ kcal mol}^{-1} = 54,818 \text{ kJ mol}^{-1}$, CAMPBELL és MCLEOD [326] vizsgálataiból $12,420 \text{ kcal mol}^{-1} = 52,00 \text{ kJ mol}^{-1}$ érték adódik, míg KOBAYASHI és KATZ [65] szerint a standard entalpiaváltozás 0°C -on $12,830 \pm 140 \text{ kcal mol}^{-1} = 53,716 \pm 0,586 \text{ kJ mol}^{-1}$. A szórások ellenére az az érték jól illeszkedik a H_I hidráttípusra jellemző $13-15 \text{ kcal mol}^{-1} = 55-63 \text{ kJ mol}^{-1}$ képződési hő értékhez (lásd az 1.4. fejezetet).

Ha a metán-hidrát két folyékony fázissá bomlik:

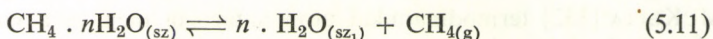


a reakció megfelel az (5.8) és (5.4) egyenletek különbségének, és így a termodinamikai függvényekre is a két egyenlethez tartozó termodinamikai függvények különbsége írható fel:

$$\Delta X^\circ(h \rightarrow f_1) = \Delta X^\circ(h \rightarrow f_{1g}) - \Delta X^\circ(f_1 \rightarrow g). \quad (5.10)$$

Az egyensúlyi állandó értékének hőmérsékletfüggését ismerve, az (5.9) összefüggés alapján 0°C -ra a $\Delta H^\circ(h \rightarrow f)$ átalakulás esetében a standard entalpia változása $8228 \pm 130 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} = 34449 \pm 544 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ -nek adódik.

Lehetséges fázisváltozás még a metán-hidrátnál a



reakció szerinti disszociációs folyamat is. A GLEW [194] módszere szerint meghatározott egyensúlyi állandónak és $\Delta C_p(h \rightarrow s_{1g}) = -2 \text{ cal} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} = -8,36 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ értéknek a figyelembevételével az (5.11) szerinti folyamatra 0°C -nál $\Delta H^\circ(h \rightarrow s_{1g}) = 4553 \pm 102 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} = 19062 \pm 427 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A lehetséges reakciók standard entalpiájának felsorolásából látható, hogy az (5.4) és (5.11) egyenletekkel jellemzett folyamatokat kísérő entalpiaváltozások a hibahatárokon belül egyenlők, amiből az következik, hogy a metán kölcsönhatási energiája az oldatban levő hidratációs rétegben gyakorlatilag ugyanakkora, mint a kristályos hidrát koordinációs rétegében.

Az (5.8) és (5.11) folyamatoknál a reakcióhők különbsége $8277 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} = 34,654 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ez megfelel az



folyamat szerinti átalakulás reakcióhőjének, ami azzal a szorpciós hővel egyezik meg, amely a hidrátban kötött n molekula jégnek a megolvadásához szükséges.

5.14. táblázat

A gázoldódás és hidrátképződés entalpiaváltozása 0 °C-on

| Gáz | Koordinációs szám | $\Delta H_2^{\circ}(f_1 \rightarrow g)$ (J · mól ⁻¹) | $\Delta H^{\circ}(h \rightarrow sz, g)$ (J · mól ⁻¹) |
|----------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| CH ₄ | 20 | 19 315,8 | 19 021,5 |
| H ₂ S | 20 | 21 485,2 | 19 031,5 |
| C ₂ H ₆ | 24 | 23 240,9 | 24 453,0 |
| Cl ₂ | 24 | 25 832,4 | 27 170,0 |
| SO ₂ | 24 | 31 015,6 | 32 186,0 |
| CH ₃ Br | 24 | 30 890,2 | 33 858,0 |
| Br ₂ | 24 | 36 575,0 | 34 694,0 |
| C ₃ H ₈ | 28 | 28 674,8 | 26 334,0 |
| CH ₃ I | 28 | 35 530,0 | 30 514,0 |
| C ₂ H ₅ Cl | 28 | 35 112,0 | 36 366,0 |

Ismerve a jég olvadáshőjét:

$$\Delta H^{\circ} = 8277 = n \cdot 1435,7 \text{ cal} \cdot \text{mól}^{-1}, \text{ ill.} \quad (5.13)$$

$$\Delta H^{\circ} = 34654 = n \cdot 6010,99 \text{ J mól}^{-1},$$

Így a metán-hidrát szerkezetében az egy metánmolekulára jutó vízmolekulák száma kalorimetrikus mérésekkel ellenőrizhetően

$$n = \frac{8277}{1435,7} = 5,765, \text{ ill. } n = \frac{34654}{6010,99} = 5,765$$

értékűnek adódik, ami jól megfelel a H₁ hidrátszerkezetre megadott általános összetételnek.

A metán-hidrát esetében így a termokémiai adatok 0 °C-on a hidrátrács 99,7%-os telítettségét mutatják, szemben a VAN DER WAALS [98] és GLEW [246] korábban, elméleti úton kimutatott mintegy 83%-os térkitöltéssel.

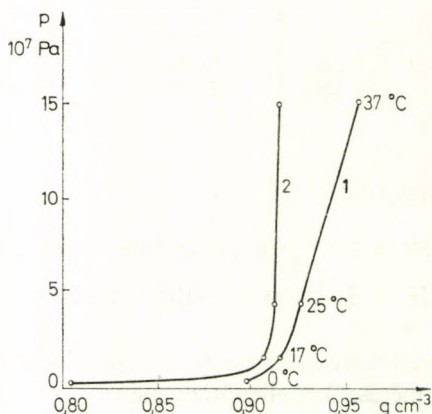
A metán oldhatósági vizsgálatán alapuló számításokat más hidrátképző gázokra is elvégezve, az oldódás és a hidrátegyensúly 0 °C-ra vonatkozó értékeinek entalpiaváltozása is kiszámítható. Ezek a számítási eredmények láthatók az 5.14. táblázatban. Az itt felsorolt adatok között a szükségeszerű korreláció fennáll, de az eltérés mindenütt nagyobb, mint a metánnál, mert a nagyobb, jobban polarizálódó és dipólusmomentummal rendelkező oldott anyagok esetében csak nagyobb hibával lehet a kalorimetrikus viszonyokat követni.

Az előbbi adatok értelmezésénél talán célszerű figyelembe venni SLOAN és munkatársainak [459] azt a megállapítását, hogy 70–100 bar nyomástartományban végzett vizsgálatok szerint a metángáz valójában sokkal szárazabb, mint azt a gáz nedvességtartalmának grafikus meghatározása alapján várhatnánk, és biztos, hogy nem azonos ez a nedvességtartalom a száraz, túlnyomórészt metántartalmú földgázokéval. Ez a tény feltétlenül kihat a hidrátösszetételre is.

5.15. táblázat

A metán-hidrát sűrűsége két különböző módszerrel meghatározva [158]

| p (10^5 Pa) | t ($^{\circ}$ C) | ρ_1 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) | ρ_2 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) |
|------------------|---------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 26,26 | 0 | 0,897 | 0,804 |
| 158,5 | 17 | 0,915 | 0,907 |
| 436,3 | 25 | 0,925 | 0,911 |
| 1515,0 | 37 | 0,956 | 0,914 |



5.17. ábra. A CH_4 -hidrát különböző módszerekkel meghatározott sűrűsége [158]

A metán- és az etán-hidrát egyensúlyi sajátságait atmoszferikusnál kisebb nyomásoknál 148 K-ig FALABELLA és VANPEE [497] is meghatározta. A gáz és a jég elegyének megfelelő keverésével a hidrátképződés követlenül lejátszódott. A kísérleti adatoknak $1,01 \cdot 10^5$ Pa nyomásra történő extrapolációjával metán esetében 193,2 K egyensúlyi hőmérséklet értéket nyertek, ami az irodalmi 244 K-hez viszonyítva már nem mutat olyan jó egyezést, mint az alacsonyabb hőmérsékletekhez tartozó mérési adataik. Az etán-hidrátnál extrapolációval nyert adatoknál már több mint 16°C eltérés mutatkozik az atmoszferikus körülményeknél.

A metán-hidrát sűrűségének meghatározására is található irodalmi utalások. MAKOGON [158] két különböző módszerrel történt sűrűségmeghatározás adatairól számol be, amelyet az 5.15. táblázatban mutatunk be és az 5.17. ábrán szemléltetünk.

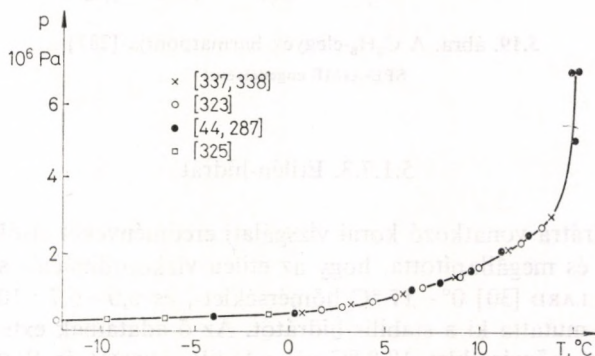
5.1.7.2. Etán-hidrát

Az etán-hidrát egyensúlyi körülményeinek tisztázásánál is elsősorban DEATON és FROST [323, 337, 338], valamint ROBERTS és munkatársainak [44, 287] eredményei a legmegbízhatóbbak és legrészletesebbek, bár a felhasznált gáz tisztasága náluk sem volt megfelelő az összehasonlító vizsgálatokhoz.

5.16. táblázat

Az etán-hidrát egyensúlyi adatai

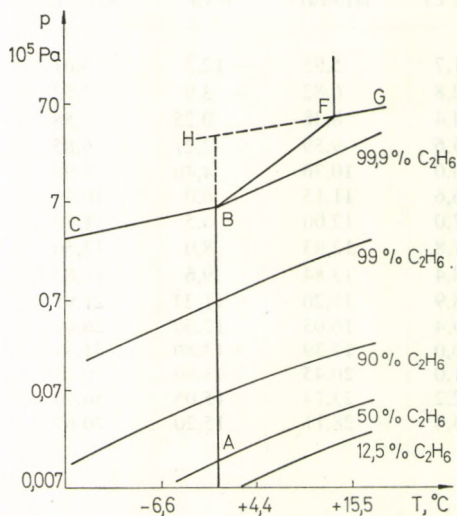
| DEATON—FROST [337, 338] | | DEATON—FROST [323] | | ROBERTS és mtsai [44, 287] | | FROST—DEATON [325] | |
|----------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| $t(^{\circ}\text{C})$ | $p(10^5\text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ | $p(10^5\text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ | $p(10^5\text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ | $p(10^5\text{Pa})$ |
| 0,6 | 5,18 | 1,7 | 5,95 | -12,3 | 3,01 | -9,61 | 3,40 |
| 3,3 | 7,45 | 2,8 | 6,82 | - 3,9 | 4,52 | -6,66 | 3,67 |
| 6,0 | 10,27 | 4,4 | 8,38 | 0,25 | 5,58 | -3,89 | 4,15 |
| 8,8 | 14,97 | 5,6 | 9,59 | 2,27 | 6,85 | -1,11 | 4,52 |
| 11,6 | 22,01 | 6,0 | 10,36 | 4,40 | 8,98 | | |
| 13,9 | 30,39 | 6,6 | 11,15 | 6,0 | 10,75 | | |
| | | 7,0 | 12,00 | 6,5 | 11,59 | | |
| | | 7,8 | 12,93 | 8,0 | 13,50 | | |
| | | 8,4 | 13,84 | 9,6 | 16,82 | | |
| | | 8,9 | 15,20 | 11,27 | 21,91 | | |
| | | 9,4 | 16,05 | 12,60 | 26,01 | | |
| | | 10,0 | 17,39 | 13,80 | 31,31 | | |
| | | 11,0 | 20,45 | 14,90 | 40,13 | | |
| | | 12,2 | 23,73 | 15,05 | 50,70 | | |
| | | 13,4 | 28,11 | 15,20 | 70,63 | | |

5.18. ábra. A C_2H_6 -hidrát egyensúlyi p - t diagramja [44, 287, 323, 325, 337, 338]

DEATON és FROST 1937-ben 2,6% CH_4 + 93,6% C_2H_6 + 3,8% C_2H_4 összetételű gázeleggyel dolgozott, 1938-ban 97,1% C_2H_6 + 2,1% C_3H_8 + 0,8% CH_4 volt az általuk vizsgált gáz összetétele. Ez utóbbi gáznál nagyobb stabilitást észleltek, amit a jelenlevő propánnak lehet tulajdonítani. Ugyanilyen összetételű gázzal végzett kísérletek alapján később is közöltek egyensúlyi adatokat. ROBERTS és munkatársai 99,5% C_2H_6 tartalmú gázzal dolgoztak és a különböző háromfázisú hidrát egyensúlyok mellett az etán-víz rendszer harmatpont-diagramját is meghatározták. FROST és DEATON egy későbbi munkájukban [325] a 0°C alatti hőmérséklet-tartományban dolgoztak egy 98,3% etán tartalmú gázeleggyel.

A felsorolt szerzők egybehangzóan megállapították, hogy etán-hidrát csak $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatti hőmérsékleten létezhet. A hidrát jellemző négyespont adatait VON STACKELBERG [66] közli.

Az etán-hidrát egyensúlyi adatait az 5.16. táblázatban és az 5.18. ábrán foglaltuk össze, az etán harmatpontviszonyait az 5.19. ábra mutatja be.



5.19. ábra. A C_2H_6 -elegyek harmatpontja [287]
SPE-AIME engedélyével

5.1.7.3. Etilén-hidrát

Az etilén-hidrátra vonatkozó korai vizsgálati eredményeket elsőként CLAUSSEN [79] összegezte és megállapította, hogy az etilén vízkoordinációs száma 7,4. Ezt megelőzően VILLARD [30] $0^{\circ}\text{--}17\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérséklet-, és $6,0\text{--}6,7 \cdot 10^5\text{ Pa}$ nyomás-intervallumban mutatta ki a stabilis hidrátot. Az ő adatainak extrapolálásával a kritikus bomlási hőmérséklet $18,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál adódik. DIEPEN és SCHEFFER [339] a háromfázisú egyensúlyokat $52 \cdot 10^5\text{ Pa}$ nyomás felett vizsgálta az etilén-víz rendszer esetében, míg REAMER, SELLECK és SAGE [89] $36 \cdot 10^5\text{ Pa}$ -tól végezték a kísérleteket; ez utóbbi adatok kevésbé egyeznek a korábbiakkal. SNELL, OTTO és ROBINSON [116] az etilén-hidrát egyensúlyi adatainak értékelésénél úgy találta, hogy a hidrát-gőz-vízben dús folyadék egyensúlyi görbe dőlése kb. $49 \cdot 10^5\text{ Pa}$ nyomásnál és $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál rohamosan emelkedni kezd. Ez az iránytangensnövekedés maximumot mutat $78 \cdot 10^5\text{ Pa}$ nyomásnál és $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletértéknél. További nyomásnövelés hatására a dőlésszög fokozatosan csökkenni kezd. Az egyensúlyi viszonyok előrejelzésére végzett számításokat OTTO és ROBINSON [115], ill. CARSON és KATZ [46] adatait is felhasználták. Következtéseikben lerögzítik, hogy az etilén-hidrát egyensúlyi $p\text{--}t$ függése két ponton, $49,6 \cdot 10^5\text{ Pa}$ és $78 \cdot 10^5\text{ Pa}$ feletti értéknél inflexión megy át. Minthogy ismert tény, hogy a kristályszerkezet

5.17. táblázat

Az etilén-hidrát egyensúlyi adatai [89]

| Izobár körülmények | | Izoterm körülmények | |
|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| p (10^6Pa) | t ($^{\circ}\text{C}$) | p (10^6Pa) | t ($^{\circ}\text{C}$) |
| 10,15 | 1,5 | 5,75 | -1,17 |
| 11,98 | 5,2 | 6,46 | 0,0 |
| 12,72 | 5,2 | 7,07 | 1,4 |
| 14,34 | 5,5 | 8,99 | 3,9 |
| 18,18 | 5,1 | 12,12 | 5,2 |
| 19,88 | 7,3 | 15,95 | 6,5 |
| 21,41 | 6,5 | 18,28 | 8,0 |
| 22,72 | 8,5 | 21,41 | 8,8 |
| 24,6 | 9,6 | 23,91 | 10,2 |
| 25,65 | 9,7 | 28,38 | 11,4 |
| 27,27 | 10,5 | 31,20 | 12,6 |
| 30,30 | 10,2 | | |
| 32,11 | 11,5 | | |
| 33,53 | 12,0 | | |
| 36,26 | 13,0 | | |

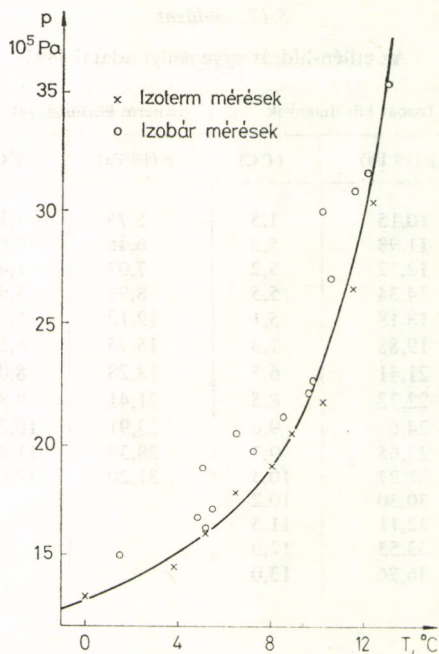
változása együtt jár a gőznyomásgörbe dőlésének változásával, feltételezték, hogy az etilén-hidrát tenziógörbéjének iránytangens-változása is a szénhidrogén-molekulával asszociálódott vízmolekulák számának változásával függ össze, és így a hidrát kristályszerkezete a nyomástól függően változik is.

Az etilén-hidrát $p-t$ adatait, REAMER, SELLECK és SAGE [89] nyomán az 5.17. táblázatban és az 5.20. ábrán mutatjuk be. Az 5.17. táblázatban egymás mellett láthatók a szerzők izoterm és izobár körülmények között végzett egyensúlyi vizsgálatainak eredményei. Az adatok azt mutatják, hogy az egyensúly beállítását sok tényező, pl. a vizsgálat időtartama, a jelenlevő vízmennyiség erősen befolyásolja.

Az 5.21. ábrán SNELL és munkatársai [116], valamint DIEPEN és SCHEFFER [339] adatainak felhasználásával az egyensúlyi vizsgálatok eredményeit a magasabb nyomások területére is kiterjesztették.

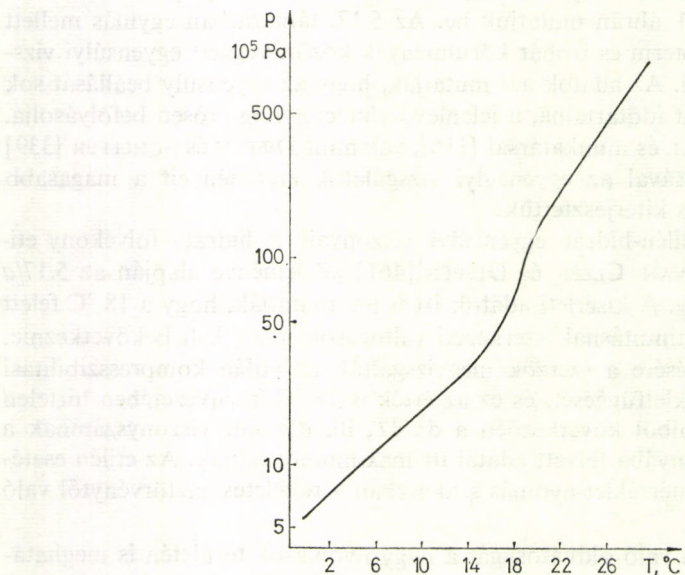
A nagynyomású etilén-hidrát egyensúlyi viszonyait a hidrát–folyékony etilén–gáz rendszerre VAN CLEEF és DIEPEN [461] közleménye alapján az 5.17/a táblázatban adjuk meg. A kísérleti adatok itt is azt mutatják, hogy a 18°C felett tapasztalható diszkontinuitásnak szerkezeti változások miatt kell bekövetkeznie. A töréspont értelmezésére a szerzők megvizsgálták az etilén kompresszibilitási tényezőjének hőmérsékletfüggését, és ez az érték is 18°C környezetében hirtelen csökkenést mutat, amiből következően a dp/dT , ill. $dlg\ p/dt$ viszonyzámnak a hőmérsékletemelés irányába felvett adatai itt maximumot adnak. Az etilén esetében tehát ebben a hőmérséklet-nyomás szakaszban a tökéletes gáztörvénytől való eltérés igen jelentős.

Az etilénnek vízben való oldhatóságát a nagy nyomások területén is meghatározva, a szerzők a vizsgálati eredményeik alapján a kompresszibilitási tényező pontosítására is javaslatot tesznek.



5.20. ábra. Az etilén-hidrát egyensúlyi p - t diagramja [89]

SPE-AIME engedélyével



5.21. ábra. Az etilén-hidrát egyensúlyi p - t adatai nagy nyomásnál [116, 339]

5.17/a táblázat

Az etilén-hidrát egyensúlyi adatai [461]

| t (°C) | p (bar) | t (°C) | p (bar) |
|----------|-----------|----------|-----------|
| 17,1 | 46,5 | 22,1 | 248,0 |
| 17,9 | 55,0 | 23,1 | 312,0 |
| 18,1 | 57,9 | 24,1 | 377,0 |
| 18,3 | 61,9 | 25,1 | 443,0 |
| 18,5 | 67,7 | 26,3 | 532,0 |
| 18,7 | 76,9 | 27,3 | 608,0 |
| 18,9 | 84,0 | 28,1 | 670,0 |
| 19,5 | 106,0 | 29,0 | 745,0 |
| 20,1 | 137,0 | 30,2 | 844,0 |
| 21,1 | 191,0 | 31,9 | 1015,0 |

Az etilén-hidrát képződési folyamatának vizsgálatánál MORLAT és munkatársai [496] elsősorban az etilénnel történő vízsótalanítási rendszerek hidrátegyensúlyi körülményeit tartották szem előtt. A vízgőz parciális nyomásának meghatározásával arra az eredményre jutottak, hogy a hidrátképződés során a víz-váz kis üregei kezdetben csak átmenetileg töltődnek fel etilénmolekulákkal, így stabilizálják a hálózatot, majd ezután a kis üregek tartós feltöltődésével éri el a rendszer a $C_2H_4 \cdot 7,67 H_2O$ összetételt.

Az etán-etilén hidrátok összetételének kromatográfias elemzése alapján KOSELEV és munkatársai [462] azt bizonyították, hogy a hidrát mindig gazdagabb az etánban, annak ellenére, hogy a megoszlási hányadosuk nem erre engedne következtetni.

5.1.7.4. Propán-hidrát

A propán-hidrát egyensúlyi körülményeinek leírásában DEATON és FROST [324, 325, 340] munkái kiemelkedőek, ezeket jól kiegészíti WILCOX, CARSON és KATZ [341] vizsgálata, majd MILLER és STRONG [50] eredményei. A későbbiekben REAMER és munkatársai [89], valamint ROBINSON és MEHTA [156] foglalkozott a propán-hidrát egyensúlyi vizsgálatával.

A felsorolt szerzők 99,5–99,9% tisztaságú propángázzal dolgoztak. A propán molekulaméretét figyelembe véve, ez a gáz már folyadék-hidráatot képez, amelynek kristályszerkezete CLAUSSEN [78, 79] és VON STACKELBERG [66–68] munkái alapján jól ismert.

A két-, ill. háromfázisú egyensúlyi adatokat az 5.18. táblázatban, ill. az 5.22. ábrán szemléltetjük.

A propán-hidrát összetételének meghatározására vonatkozó, MILLER és STRONG [50] által végzett vizsgálatokkal, ill. azok eredményeivel a 4.1. fejezetben már foglalkotunk, és megadtuk az általuk levezetett, a fugacitás, az aktivitás és a hidratációs szám összefüggését leíró (4.33) egyenletet is. MILLER és STRONG [50] számítá-

5.18. táblázat

A propán-hidrát egyensúlyi adatai

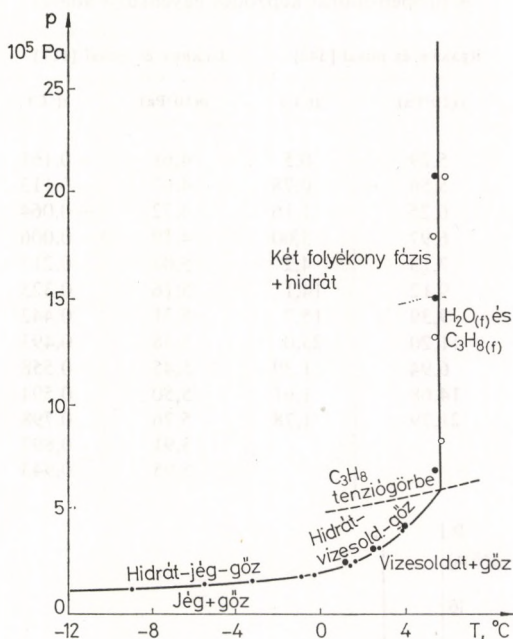
| DEATON—FROST [340] | | DEATON—FROST [324] | | FROST—DEATON [325] | | WILCOX és mtsai [341] | | MILLER—STRONG [50] | | REAMER és mtsai [89] | | ROBINSON—MEHTA [156] | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| $p(10^5\text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ | $p(10^5\text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ | $p(10^5\text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ | $p(10^5\text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ | $p(10^5\text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ | $p(10^5\text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ | $p(10^5\text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ |
| 1,84 | 0,55 | 1,87 | 0,55 | 1,02 | -11,9 | 8,20 | 5,72 | 1,70 | 0,05 | 2,46 | 1,17 | 2,12 | 1,12 |
| 2,40 | 1,66 | 2,38 | 1,66 | 1,18 | - 9,0 | 13,28 | 5,38 | 1,77 | 0,25 | 3,12 | 2,55 | 2,47 | 1,67 |
| 2,76 | 2,22 | 2,77 | 2,22 | 1,35 | - 5,75 | 18,02 | 5,38 | 1,77 | 0,35 | 4,24 | 4,05 | 3,39 | 3,23 |
| 3,11 | 2,77 | 3,08 | 2,77 | 1,38 | - 5,55 | 20,85 | 5,94 | 1,92 | 0,60 | 7,00 | 5,44 | 4,66 | 4,70 |
| 3,96 | 3,89 | 3,95 | 3,89 | 1,52 | - 3,3 | 29,79 | 6,00 | 1,94 | 0,70 | 15,15 | 5,50 | 5,55 | 5,78 |
| | | | | 1,73 | - 0,9 | 43,55 | 5,60 | 2,26 | 1,40 | 20,98 | 5,61 | | |
| | | | | 1,76 | - 0,3 | 62,72 | 5,72 | 3,00 | 2,70 | | | | |
| | | | | 1,86 | 0,22 | | | 3,25 | 3,05 | | | | |
| | | | | 1,97 | 0,44 | | | 3,53 | 3,50 | | | | |
| | | | | 1,98 | 0,61 | | | 3,75 | 3,70 | | | | |
| | | | | 2,10 | 0,72 | | | 3,99 | 3,95 | | | | |
| | | | | 2,98 | 2,38 | | | 4,02 | 4,00 | | | | |
| | | | | 4,11 | 3,78 | | | 4,70 | 4,70 | | | | |
| | | | | | | | | 4,83 | 4,90 | | | | |
| | | | | | | | | 4,90 | 4,95 | | | | |
| | | | | | | | | 5,61 | 5,60 | | | | |
| | | | | | | | | 5,80 | 5,70 | | | | |

sai alapján f_2 értékének hőmérsékletfüggését jól kifejezi a

$$\lg f_2 = 26,253 - 6,7992 (10^3/T) \quad (5.14)$$

egyenlet.

A propán fugacitására különböző $p-t$ értékpároknál SAGE és munkatársai [342] is közöltek adatokat, amelyek a propán-hidrátra jellemző $0-5,7^\circ\text{C}$ hőmérséklet-határookra extrapolálhatók. A hidrátösszetétel meghatározására bármilyen vizes



5.22. ábra. C_3H_8 -hidrát egyensúlyi diagramja [50, 89, 156, 324, 325, 340, 341]

Amer. Chem. Soc. engedélyének felhasználásával

oldat felhasználható, amelyiknek a fagyáspontcsökkenése nem haladja meg a 4°C értéket. A hidrát különböző körülmények között meghatározott $p-t$ adataihoz tartozó gázfugacitások ismeretében a hidrát összetételének meghatározására lehetőség nyílik.

5.1.7.5. Propén-hidrát

A propén-hidrát vizsgálata csak az elmúlt évtizedben vált jelentőssé. A korábbiakban REAMER és munkatársai [343] már megállapították, hogy a propilén-hidrát stabilitása jóval kisebb, mint a propán-hidráté, annak ellenére, hogy fizikai sajátságai nagyon hasonlóak. A propilén-hidrátra vonatkozó részletesebb vizsgálatokat CLARKE és munkatársai [117] végezték el, egy 99,4% tisztaságú propén alkalmazásával -13 és $+6^\circ\text{C}$ hőmérséklet-határok között. A vizsgált rendszer össznyomása és a hidrát egyensúlyi hőmérséklete közötti összefüggést a szerzők

az alábbi egyenlettel adták meg:

$$\lg p = 4,30595 \pm 6 \cdot 10^{-5} - (968,4 \pm 0,8) \cdot T^{-1}. \quad (5.15)$$

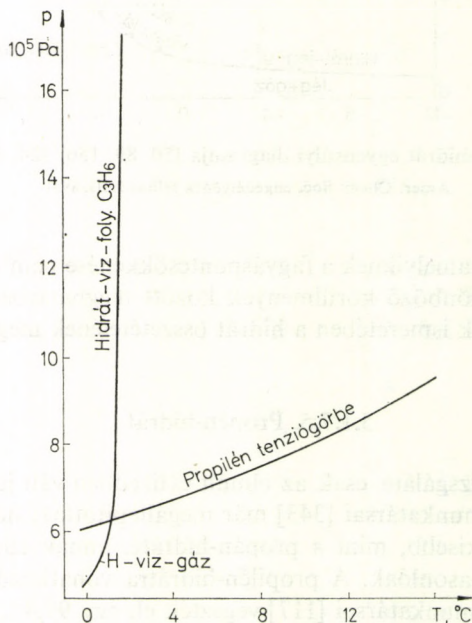
Figyelembe véve a víz gőznyomását, a propén fugacitására

$$\lg f = 24,8309 \pm 1 \cdot 10^{-4} - (6610 \pm 20) \cdot T^{-1} \quad (5.16)$$

5.19. táblázat

A propén-hidrát-képződés egyensúlyi adatai

| REAMER és mtsai [343] | | CLARKE és mtsai [117] | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $p(10^5 \text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ | $p(10^5 \text{Pa})$ | $t(^{\circ}\text{C})$ |
| 5,29 | 0,5 | 4,61 | -0,161 |
| 5,56 | 0,78 | 4,67 | -0,113 |
| 6,25 | 1,16 | 4,72 | -0,064 |
| 6,97 | 5,00 | 4,79 | 0,006 |
| 7,13 | 4,2 | 5,04 | 0,217 |
| 9,12 | 14,1 | 5,16 | 0,325 |
| 9,39 | 15,2 | 5,31 | 0,442 |
| 11,20 | 23,0 | 5,38 | 0,493 |
| 6,94 | 1,39 | 5,45 | 0,558 |
| 14,68 | 1,61 | 5,50 | 0,594 |
| 21,79 | 1,78 | 5,76 | 0,798 |
| | | 5,91 | 0,897 |
| | | 5,95 | 0,943 |



5.23. ábra. A C_3H_6 -hidrát egyensúlyi p - t diagramja [343, 117]

SPE-AIME és a National Research Council of Canada engedélyével

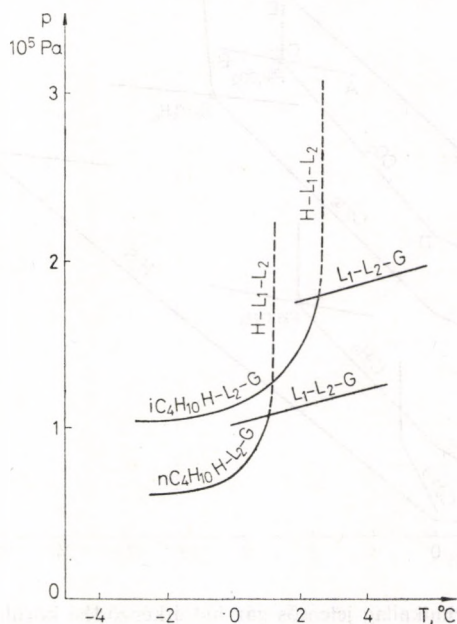
egyenlet írható fel. A hidrát bomláshője $30320 \pm 90 \text{ cal mol}^{-1} = 126567 \pm \pm 377 \text{ J mol}^{-1}$.

Az adatokból arra lehet következtetni, hogy a propén H_{II} szerkezetű hidrátot képez, $C_3H_6 \cdot 17 H_2O$ összetétellel. Az első négyfázisú pontot $-0,134 \text{ }^\circ\text{C}$ -nál, a felső négyespontot pedig $0,958 \text{ }^\circ\text{C}$ -nál találták. Ez egyértelműen azt mutatja, hogy a hidrát főleg csak a szénhidrogénben dús folyadékfázis jelenlétében képződhet. Hasonló eredményekről adott számot OTTO és ROBINSON [115] is.

A propén-hidrát képződésének $p-t$ adatait az 5.19. táblázatban, ill. az 5.23. ábrán foglaljuk össze.

5.1.7.6. Bután-hidrát

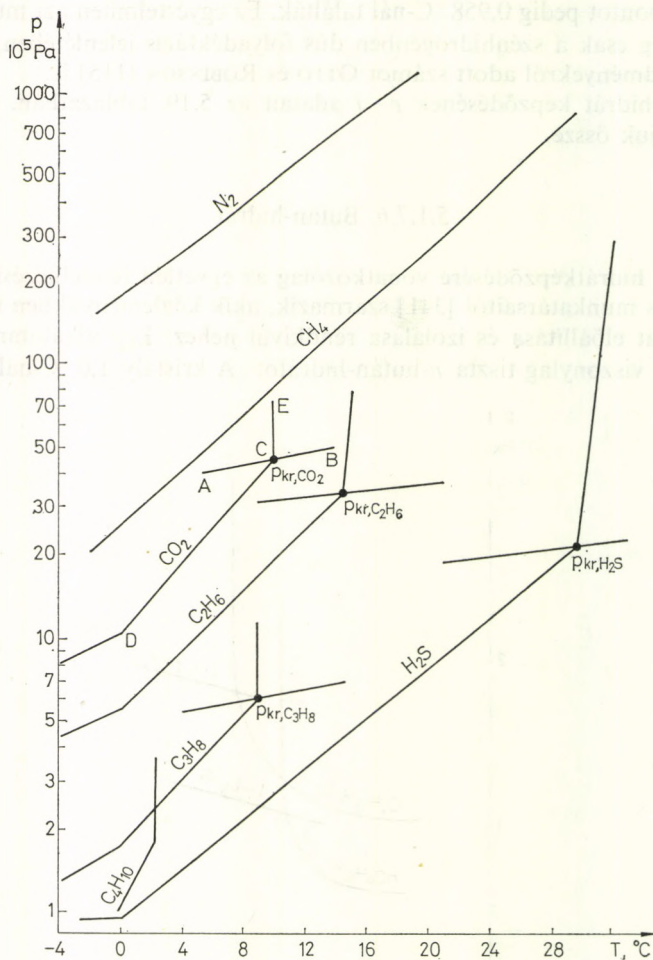
A n -bután hidrátképződésére vonatkozólag az egyetlen rendelkezésre álló adat WILCOXTól és munkatársaitól [341] származik, akik közleményükben megjegyzik, hogy a hidrát előállítása és izolálása rendkívül nehéz. Egy alkalommal sikerült előállítaniok viszonylag tiszta n -bután-hidrátot. A kristály $1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -nál megolvad.



5.24. ábra. A C_4H_{10} -hidrát egyensúlyi $p-t$ diagramja [45]

Megbízható adatok az izobután hidrátjáról sem állnak rendelkezésre, bár hivatkozás található rá a BROWN [344] által szerkesztett táblázatos adatokban. DEATON és FROST, valamint más szerzők is megkísérelték, hogy ezen hidrátok fázisdiagramjait is megszerkesszék, de adataikban sok a bizonytalanság. Azt azonban több szerző is egyértelműen bizonyította, hogy bármelyik bután jelenléte jól érzékelhetően megváltoztatja a metán-hidrát képződési és bomlási feltételeit.

MUSZAJEV és munkatársai [133] egy laboratóriumi kísérletsorozat eredményeiről számolnak be, amelynek során folyékony $C_4H_{10}-H_2O$, folyékony $C_4H_{10}-N_2-H_2O$, ill. $C_4H_{10}-O_2-H_2O$, majd gázállapotú $C_4H_{10}-N_2-H_2O$



5.25. ábra. Néhány technikailag jelentős gáz hidrátképződési körülményeinek összehasonlítása

rendszerek hidrátképződési körülményeit vizsgálták 94,9% tisztaságú technikai bután felhasználásával, $50 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ felső nyomáshatárig. Megállapították, hogy a felsorolt rendszerekben bután-hidrát semmilyen körülmények között nem képződött, csak jég vált ki $-2,8^\circ\text{C}$ -nál. A kísérletek alapján megállapították, hogy a folyékony technikai bután vezetéki szállításánál fagyásgátló alkalmazása szükségtelen.

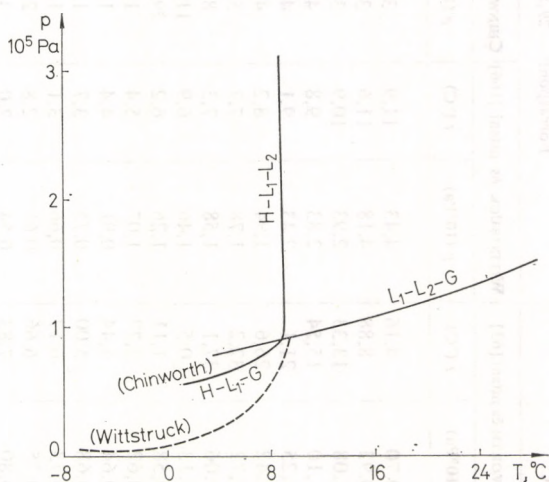
A rendelkezésre álló kevés irodalmi adat felhasználásával PARENT [45] összefoglalója alapján $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, ill. $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ -hidrátok fázisdiagramja az 5.24. ábrán látható.

Az $i\text{-C}_4$ hidrátképződési körülményeiről, valamint a $\text{CH}_4\text{-}i\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{-H}_2\text{O}$ elegyhidrátokról WU BING-JING és ROBINSON [477] is közölt adatokat.

Az eddig felsorolt hidrátképző gázok hidrátstabilitásai, ill. a hidrátképződésre jellemző $p\text{-}t$ adatai jól összehasonlíthatók az 5.25. ábra segítségével.

5.1.8. Freon-hidrátok

A hűtőiparban rendkívül fontos szerepet játszó freonok hidrátképződési körülményeinek vizsgálatával kapcsolatban két közleményt kell kiemelnünk, és pedig CHINWORTH és KATZ [63], valamint WITTSTRUCK és munkatársainak [166] munkáját. Mindkét szerzői kollektíva meghatározta három, gyakran alkalmazott freon (a 122, 113, ill. 121 halonszámú F 12, F 11, F 22 freon) egyensúlyi fázisadatait, ezen kívül CHINWORTH és KATZ a metil-kloridra, WITTSTRUCK és munkatársai pedig az 1301 halonszámú F13B1 freonra is közöltek adatokat. A két szerző közös mérései eléggé eltérő eredményekhez vezettek; a közleményekből a felhasznált anyagok tisztaságára vonatkozólag nem lehet konkrét következtetést levonni, de feltételezhetően az utóbbi szerzők nagyobb tisztaságú anyaggal dolgoztak. A hűtő-



5.26. ábra. A freon-11 hidrátképződésének egyensúlyi $p\text{-}t$ diagramja [63, 166]

Az American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, valamint az Amer. Chem. Society engedélyének felhasználásával

közlegekre vonatkozó hidrát-fázisegyensúlyi adatokat az 5.20. és 5.21. táblázatban és az 5.26–5.30. ábrákon mutatjuk be.

A szerzők megállapításai alapján érdemes megemlíteni, hogy legkönnyebben a CHClF_2 -ből képződött hidrát, a kristálykiváláshoz több esetben elegendő volt egy hirtelen kismértékű nyomáscsökkentés. Legnehezebben a CBrF_3 -hidrátja kép-

5.20. táblázat

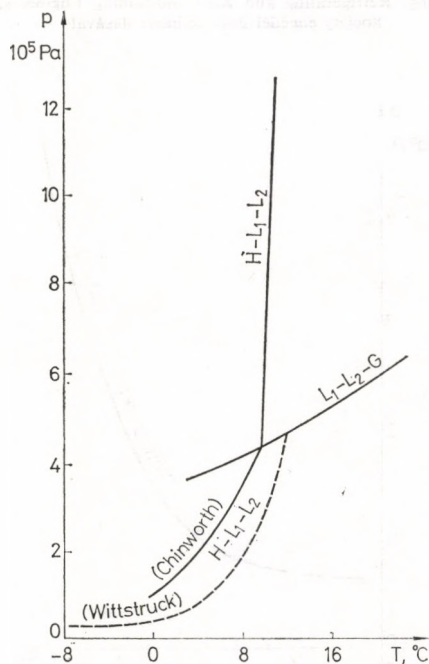
Különböző freonok hidrátképződési egyensúlyi adatai

| Freon 11: Hidrátösszetétel: $\text{CCl}_2\text{F} \cdot 16,6 \text{H}_2\text{O}$ Forráspont: $23,8^\circ\text{C}$ | | | | Freon 12: Hidrátösszetétel: $\text{CCl}_2\text{F}_2 \cdot 15, 6\text{H}_2\text{O}$ Forráspont: $-29,8^\circ\text{C}$ | | | | Freon 22: Hidrátösszetétel: $\text{CClF}_2 \cdot 12, 6\text{H}_2\text{O}$ Forráspont: $-40,8^\circ\text{C}$ | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| WITTSTRUCK és mtsai [166] | | CHINWORTH és mtsai [63] | | WITTSTRUCK és mtsai [166] | | CHINWORTH és mtsai [63] | | WITTSTRUCK és mtsai [166] | | CHINWORTH és mtsai [63] | |
| p (10^5Pa) | t ($^\circ\text{C}$) | p (10^5Pa) | t ($^\circ\text{C}$) | p (10^5Pa) | t ($^\circ\text{C}$) | p (10^5Pa) | t ($^\circ\text{C}$) | p (10^5Pa) | t ($^\circ\text{C}$) | p (10^5Pa) | t ($^\circ\text{C}$) |
| 0,63 | 8,3 | 0,70 | 4,16 | 4,43 | 11,9 | 3,70 | 4,22 | 7,93 | 16,3 | 7,77 | 7,22 |
| 0,46 | 7,2 | 0,93 | 8,88 | 4,18 | 11,6 | 3,86 | 5,33 | 7,26 | 15,8 | 8,23 | 10,00 |
| 0,43 | 6,8 | 1,08 | 13,33 | 2,93 | 10,9 | 3,91 | 6,33 | 6,48 | 15,0 | 9,91 | 18,05 |
| 0,36 | 6,1 | 1,10 | 15,54 | 2,83 | 9,8 | 4,13 | 7,50 | 5,45 | 13,6 | 10,67 | 21,10 |
| 0,32 | 5,7 | 1,25 | 21,1 | 2,43 | 9,1 | 4,27 | 9,30 | 4,67 | 12,4 | 11,40 | 23,90 |
| 0,28 | 5,3 | 1,42 | 26,6 | 1,94 | 8,2 | 4,75 | 12,90 | 4,15 | 11,5 | 15,35 | 17,16 |
| 0,17 | 3,5 | 1,72 | 32,2 | 1,78 | 7,7 | 5,58 | 18,40 | 3,73 | 10,6 | 22,97 | 17,14 |
| 0,12 | 1,8 | 2,06 | 37,1 | 1,58 | 7,3 | 8,79 | 10,00 | 3,05 | 9,1 | 4,27 | 0,83 |
| 0,07 | -0,5 | 3,13 | 0,5 | 1,46 | 6,9 | 11,55 | 11,11 | 2,76 | 8,4 | 4,62 | 2,78 |
| 0,07 | -2,7 | 0,58 | 1,11 | 1,26 | 6,2 | 29,00 | 10,55 | 2,24 | 6,9 | 4,83 | 3,33 |
| 0,05 | -6,6 | 0,62 | 2,77 | 1,07 | 5,4 | 1,06 | 0,89 | 1,84 | 5,4 | 6,48 | 8,72 |
| | | 0,64 | 4,44 | 0,91 | 4,4 | 1,20 | 1,00 | 1,49 | 3,7 | 6,92 | 11,65 |
| | | 0,68 | 5,00 | 0,75 | 3,7 | 1,30 | 1,66 | 1,28 | 2,6 | 7,71 | 13,22 |
| | | 0,73 | 6,17 | 0,66 | 3,1 | 1,73 | 2,66 | 1,19 | 2,0 | 8,16 | 15,27 |
| | | 0,75 | 6,66 | 0,61 | 2,8 | 2,99 | 9,16 | 1,01 | 0,7 | 9,19 | 17,00 |
| | | 0,80 | 7,83 | 0,54 | 2,0 | 3,96 | 7,50 | 0,89 | -0,3 | 9,64 | 17,22 |
| | | 0,89 | 8,27 | 0,44 | 0,8 | 4,36 | 9,90 | 0,85 | -2,2 | 9,80 | 17,50 |
| | | | | 0,35 | -2,2 | 4,39 | 9,90 | 0,85 | -3,1 | | |
| | | | | 0,27 | -6,8 | | | 0,74 | -5,5 | | |

5.21. táblázat

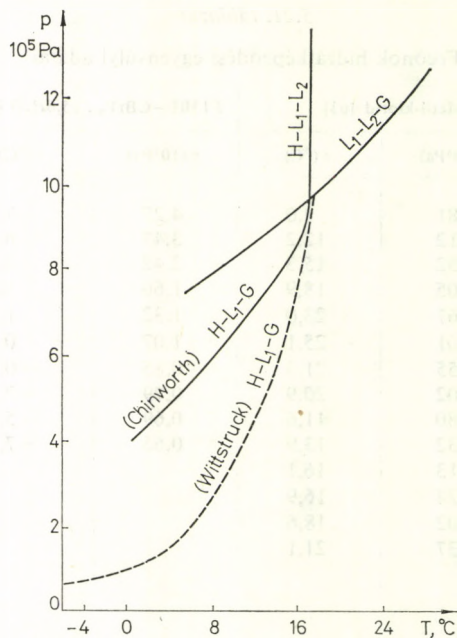
Freonok hidrátképződési egyensúlyi adatai

| Metil-klorid [63] | | F13B1—CBrF ₃ · 15,6H ₂ O [166] | |
|--------------------------|----------|------------------------------------------------------|----------|
| p (10 ⁵ Pa) | t (°C) | p (10 ⁵ Pa) | t (°C) |
| 3,81 | 9,0 | 4,27 | 7,2 |
| 4,12 | 12,2 | 3,47 | 6,4 |
| 4,52 | 15,3 | 2,42 | 4,5 |
| 5,05 | 18,9 | 1,66 | 3,0 |
| 5,67 | 23,0 | 1,32 | 1,7 |
| 6,01 | 25,1 | 1,07 | 0,8 |
| 11,55 | 21,3 | 0,85 | -0,9 |
| 22,02 | 20,9 | 0,79 | -2,5 |
| 1,80 | 11,6 | 0,69 | -5,0 |
| 2,32 | 13,9 | 0,65 | -7,0 |
| 3,13 | 16,1 | | |
| 2,24 | 16,9 | | |
| 4,02 | 18,6 | | |
| 5,37 | 21,1 | | |



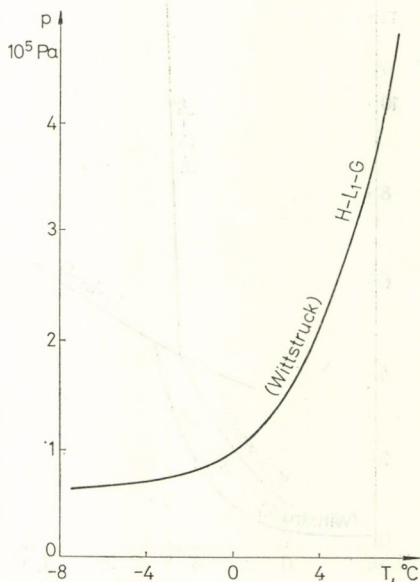
5.27. ábra. A freon-12 hidrátképződésének egyensúlyi diagramja [63, 166]

Az American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, valamint az Amer. Chem. Society engedélyének felhasználásával



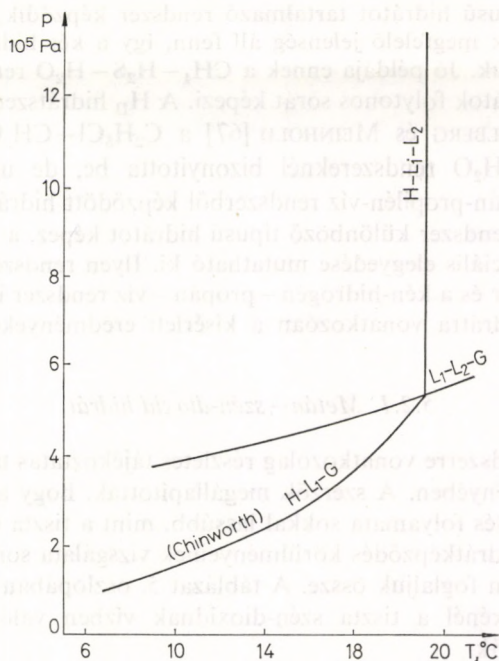
5.28. ábra. A freon-22 hidrátképződésének egyensúlyi diagramja [63, 166]

Az American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, valamint az Amer. Chem. Society engedélyének felhasználásával



5.29. ábra. Az F13B1 hidrátképződésének egyensúlyi diagramja [166]

Az American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, valamint az Amer. Chem. Society engedélyének felhasználásával



5.30. ábra. A CH_2Cl_2 hidrátképződésének egyensúlyi diagramja [63]

Az American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, valamint az Amer. Chem. Society engedélyének felhasználásával.

zódott, következésképpen ez bomlik el a legkönnyebben, olyannyira, hogy több esetben mindössze két $t-p$ adatpárt tudtak rögzíteni a bomlása közben. A CCl_2F_2 és a CHClF_2 hidrátjai elég stabilisak.

WITTSTRUCK és munkatársai megkísérelték, hogy a 242 halonszámú Freon 114 (diklór-tetrafluor-etán) hidrátját is előállítsák, de $-2^\circ - +10^\circ \text{C}$ hőmérséklet-határok között kísérleteik sikertelenek voltak. Ezt azzal indokolják, hogy miután a Freon 114 moláris térfogata 0°C -nál $111,5 \text{ cm}^3$, így túlságosan nagy a molekulája ahhoz, hogy hidrátképződésre alkalmas lehetne.

A szerzők röntgendiffrakciós vizsgálatokkal ellenőrizték a freon-hidrátok klatrátszerkezetét is, és bebizonyították, hogy a Freon 11, Freon 12 és a Freon 13B1 H_{II} -szerkezetben kristályosodik, míg a Freon 22-re a H_I kristályszerkezet jellemző, de az üregek csak részben töltődnek ki freonnal, mert a kis üregekbe nem férnek be a molekulák.

5.2. Több gázkomponensű rendszerek hidrátjai

A különböző gázok hidrátjai a két alapszerkezetnek megfelelően H_I , ill. H_{II} típusúak lehetnek. Több gázalkotó elegyének hidrátjai is kialakíthatnak egyféle hidrátszerkezetet, de lehetséges, hogy az egyes alkotókra más-más szerkezeti felépítés jellemző.

Ha csak egy típusú hidrátot tartalmazó rendszer képződik, a szilárd oldatok teljes elegyedésének megfelelő jelenség áll fenn, így a két hidrátból összetevődő elegyhidrát képződik. Jó példája ennek a $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ rendszer, amely a H_I típusú keverékhidrátok folytonos sorát képezi. A H_{II} hidrátszerkezet teljes elegyedését VON STACKELBERG és MEINHOLD [67] a $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl-CH}_3\text{CHCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ és a $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl-CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ rendszereknél bizonyította be, de ugyanilyen sajátság mutatkozik a propán-propilén-víz rendszerből képződött hidrátoknál is.

Ha a két biner rendszer különböző típusú hidrátot képez, a terner rendszerben a szilárd oldat parciális elegyedése mutatható ki. Ilyen rendszert képez a metán-propán-víz rendszer és a kén-hidrogén-propán-víz rendszer is.

Néhány elegyhidrátra vonatkozóan a kísérleti eredményeket a továbbiakban ismertetjük.

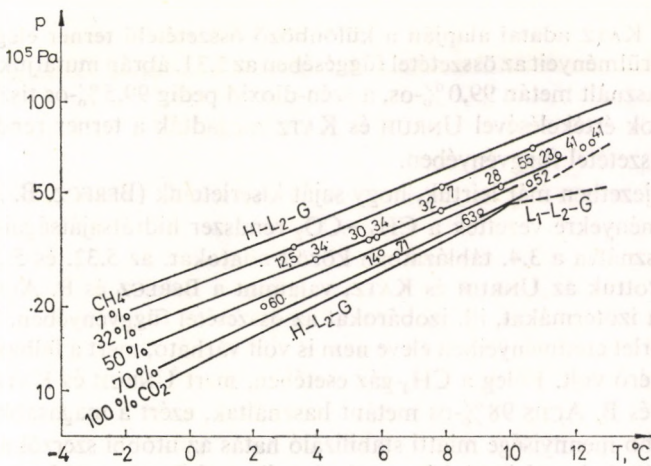
5.2.1. Metán-szén-dioxid hidrát

Erre a hidrátrendszerre vonatkozólag részletes tájékoztatás található UNRUH és KATZ [64] közleményében. A szerzők megállapították, hogy a $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ elegyben a hidrátképződés folyamata sokkal lassúbb, mint a tiszta CO_2 -gáznál. A terner rendszerre a hidrátképződés körülményeinek vizsgálata során nyert adataikat az 5.22. táblázatban foglaljuk össze. A táblázat 5. oszlopában szereplő számított CO_2 -tartalom értékénél a tiszta szén-dioxidnak vízben való oldódását vették figyelembe a szerzők.

5.22. táblázat

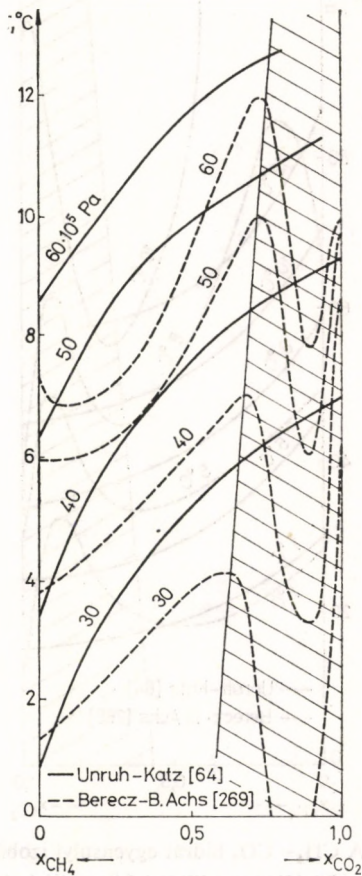
A $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ gázelegyhidrátképződése [64]

| Gáz-minta | t (°C) | p (10^5Pa) | CO_2 a vizsg. gázban (mól%) | Számított CO_2 a gázban (mól%) | Gáztérfogat (cm^3) | Foly. fázis térfogata (cm^3) |
|-----------|----------|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|
| 1. | 3,83 | 29,13 | 53,9 | 34 | 47 | 47 |
| | 5,72 | 35,49 | | 30 | 38 | 56 |
| 2. | 5,77 | 35,19 | 54,6 | 36 | 47 | 47 |
| | 7,77 | 43,48 | | 32 | 38 | 56 |
| | 9,72 | 53,02 | | 28 | 28 | 66 |
| | 11,55 | 64,29 | | 23 | 20 | 74 |
| 3. | 2,33 | 20,43 | 77,7 | 60 | 42 | 52 |
| | 6,00 | 31,60 | | 44 | 20 | 74 |
| 4. | 3,22 | 32,80 | 27,4 | 12,5 | 42 | 52 |
| | 5,22 | 40,51 | | 8,5 | 28 | 66 |
| | 7,83 | 52,34 | | 7,0 | 21 | 73 |
| | 10,61 | 40,40 | | 5,5 | 15 | 79 |
| 5. | 6,39 | 30,75 | 82,4 | 71,0 | 47 | 47 |
| | 9,00 | 43,83 | | 63,0 | 28 | 66 |
| | 10,61 | 54,08 | | 52,0 | 15 | 79 |
| | 12,33 | 70,70 | | 41,0 | 8,5 | 85,5 |
| | 12,50 | 71,76 | | 41,0 | 8,5 | 85,5 |



5.31. ábra. A CH_4 - CO_2 hidrát egyensúlyi diagramja [64]

Az SPE-AIME engedélyének felhasználásával

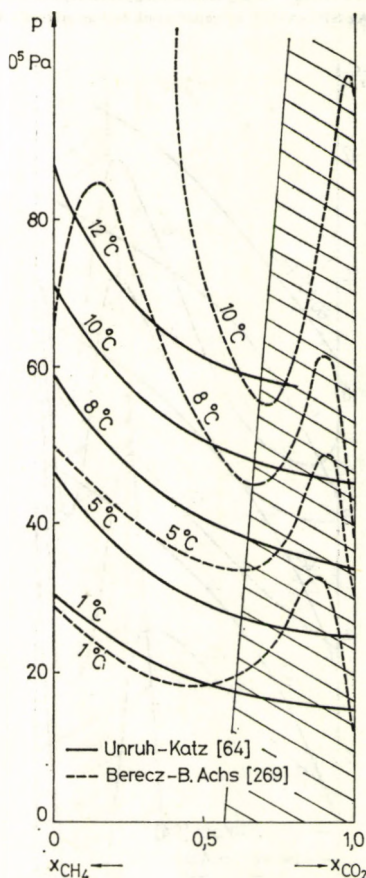


5.32. ábra. A CH_4 - CO_2 hidrát egyensúlyi izotermái [269]

Az SPE-AIME engedélyének felhasználásával

UNRUH és KATZ adatai alapján a különböző összetételű terner elegyek hidratképződési körülményeit az összetétel függésében az 5.31. ábrán mutatjuk be. A kísérleteknél felhasznált metán 99,0%-os, a szén-dioxid pedig 99,5%-os tisztaságú volt. A mért adatok értékelésével UNRUH és KATZ megadták a terner rendszer izotermáit is az összetétel függvényében.

A 3.2.1. fejezetben már leírtuk, hogy saját kísérleteink (BERECZ, B. ACHS [269]) milyen eredményekre vezettek a CH_4 – CO_2 rendszer hidratásajátságaira vonatkozólag. Felhasználva a 3.4. táblázatban közölt adatokat, az 5.32. és 5.33. ábrákon összehasonlítottuk az UNRUH és KATZ, valamint a BERECZ és B. ACHS kísérletei alapján nyert izotermákat, ill. izobárokat az összetétel függvényében. Teljes egyezés a két kísérlet eredményeiben eleve nem is volt várható, mert a felhasznált gázok tisztasága eltérő volt. Főleg a CH_4 -gáz esetében, mert UNRUH és KATZ 99,0%-os, míg BERECZ és B. ACHS 98%-os metánt használtak, ezért a magasabb szénhidrogének nagyobb mennyisége miatti stabilizáló hatás az utóbbi szerzőknél indokolt. Lényeges különbség e két kísérlet eredményeiben elsősorban abban mutatkozik,



5.33. ábra. A CH_4 – CO_2 hidrat egyensúlyi izobárjai [269]
Az SPE-AIME engedélyének felhasználásával

hogy BEREZC és B. ACHS eredményeiben a terner rendszerben fellépő retrográd kondenzáció lehetősége és a kondenzált fázis megjelenése következtében a hidrátképződés, ill. bomlás körülményeinek lényeges megváltozására is felhívja a figyelmet.

5.2.2. Metán—kén-hidrogén hidrát

Erről a hidrátrendszeréről NOAKER és KATZ [113] adott részletes tájékoztatást, akik a kialakuló hidráttal egyensúlyt tartó gázfázis H_2S/CH_4 molarányának az össznyomással való változását is meghatározták egy konstans hőmérsékleten, és ennek alapján erősítették meg azt a feltételezést, hogy a szilárd fázisban a hidrátok teljes elegyedésének kell végbemennie. Az elegyhidrát képződési körülményeinek vizsgálata során nyert kísérleti adataikat az 5.23. táblázatban, ill. az 5.34. – 5.36. ábrákon szemléltetjük.

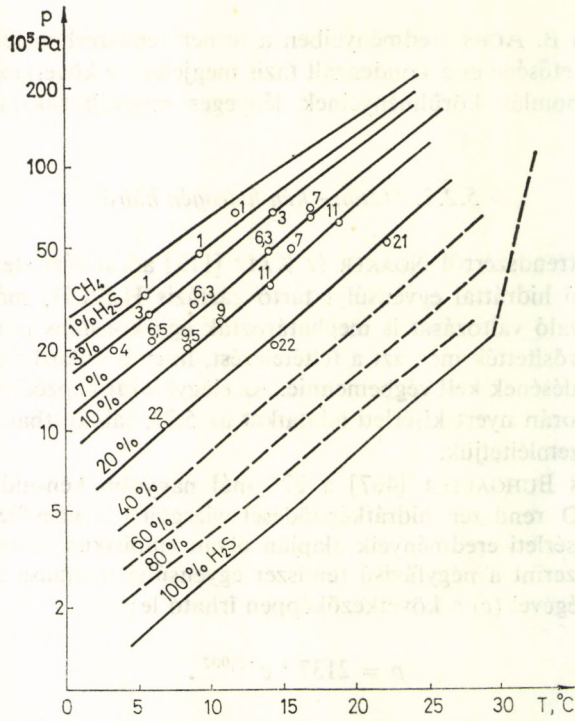
HOROSILOV és BUHGALTER [467] a 27%-nál nagyobb kén-hidrogén-tartalmú $CH_4-H_2S-H_2O$ rendszer hidrátképződését vizsgálta a négyfázisú egyensúlyi rendszerben. Kísérleti eredményeik alapján olyan empirikus összefüggést állítottak fel, amely szerint a négyfázisú rendszer egyensúlyi nyomása a kén-hidrogén $t\%$ -os mennyiségével (c) a következőképpen írható le:

$$p = 2137 \cdot c^{-1,005}.$$

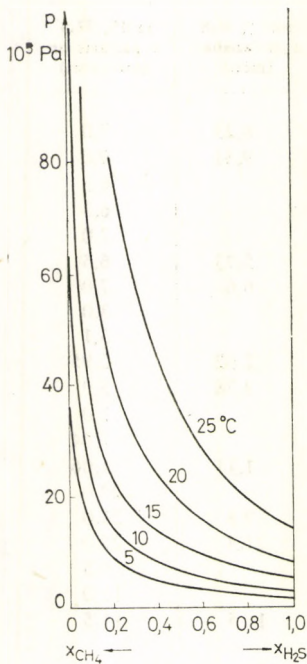
5.23. táblázat

A metán—kén-hidrogén hidrát egyensúlyi adatai [113]

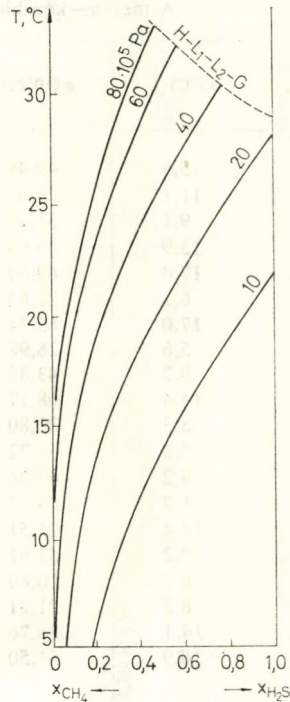
| t (°C) | p (10 ⁵ Pa) | mól % H_2S a töltőgázban | mól % H_2S a gázfázisban (mért) | mól % H_2S a gázfázisban (számított) |
|----------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|
| 15,5 | 49,49 | 11,6 | 8,23 | 7,0 |
| 11,1 | 26,46 | | 9,51 | 9,0 |
| 9,1 | 31,20 | 7,1 | | 6,3 |
| 13,9 | 49,08 | | | 6,3 |
| 17,0 | 69,69 | | | 7,0 |
| 6,1 | 22,62 | | 5,73 | 6,5 |
| 17,0 | 65,34 | | 6,6 | 7,0 |
| 5,6 | 28,98 | 3,11 | | 3,0 |
| 9,7 | 43,83 | | | 3,1 |
| 14,4 | 68,17 | | 2,92 | 2,95 |
| 3,3 | 20,80 | | 3,78 | 3,9 |
| 5,3 | 33,22 | 1,09 | | 1,0 |
| 9,2 | 47,36 | | | 1,04 |
| 11,7 | 68,57 | | 1,11 | 1,06 |
| 14,4 | 21,51 | 22,2 | | 22,0 |
| 22,2 | 51,91 | | 19,8 | 21,0 |
| 6,7 | 10,60 | | 21,4 | 22,0 |
| 8,3 | 21,21 | 12,5 | | 9,5 |
| 14,1 | 36,76 | | | 11,0 |
| 18,9 | 61,50 | | 11,5 | 11,5 |



5.34. ábra. A $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ hidrát egyensúlyi diagramja [113]
Az SPE-AIME engedélyének felhasználásával



5.35. ábra. A $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ hidrát egyensúlyi izotermái [113]

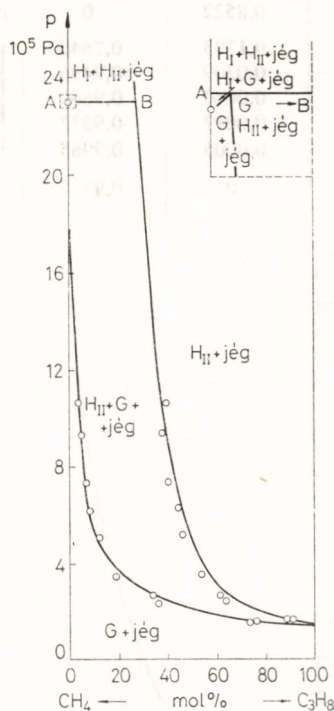


5.36. ábra. A $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ hidrát egyensúlyi izobárjai [113]

Az SPE-AIME engedélyének felhasználásával

5.2.3. Metán-propán hidrát

Ebben a hidrátrendszerben a gázalkotók különböző szerkezetű hidrátot képeznek. VAN DER WAALS és PLATTEEUW [98] a kialakuló hidrát összetételét $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál részletesen értékelte. A gázfázis és az ezen a hőmérsékleten vele egyensúlyban levő hidrát összetételét a nyomás függvényében az 5.37. ábrán ismertetjük.



5.37. ábra. A CH_4 – C_3H_8 hidrát egyensúlyi izotermája $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on [98]

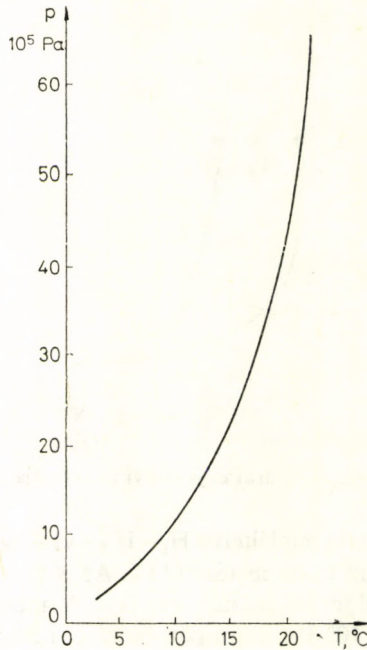
Az 5.37. ábrán az AB vonal szemlélteti a H_I – H_{II} – G –jég négyfázisú egyensúlyt, ahol a gázfázis már csaknem tiszta metánból áll. Az A pont körül kialakuló fázis-sajátosságok az ábrán külön ki vannak emelve. A metán-hidrát disszociációs nyomása $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on $23,4 \cdot 10^5$ Pa, a propán-hidráté $1,50 \cdot 10^5$ Pa. $23,4 \cdot 10^5$ Pa nyomás felett a H_{II} – G –jég egyensúly a két tiszta hidrát egyensúlyához viszonyítva metastabilissá válik, és a két háromfázisú felületet választja el egymástól a H_I – H_{II} – G –jég négyfázisú egyensúlyi vonal. A 5.37. ábrán a kísérleti úton felvett adatok mellett berajzolt pontok a szerzőknek a Lennard-Jones–Devonshire-elmélet alapján, a gőznyomásadatok felhasználásával számított elegyhidrát-összetétel adatait szemléltetik. A nyomás függvényében, a $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten kialakuló számított összetételadatokat az 5.24. táblázat tartalmazza.

CARSON és KATZ [46] szintén vizsgálták ezt a rendszert és megállapították, hogy a négyfázisú egyensúlyt a p – t diagramon egy folyamatos görbével lehet leírni. Feltehető, hogy ők a H_{II} – L_1 – L_2 – G négyfázisú vonalnak csak egy szakaszán

5.24. táblázat

A CH_4 – C_3H_8 -hidrátrendszerben az üregbetöltöttség mértéke – 3 °C-hőmérsékleten [98]

| Nyomás p (10^5Pa) | A CH_4 -gyel betöltött kis üregek aránya γ_{M_1} | Nagyobb üregek betöltődése | | Megjegyzés |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|
| | | metánnal γ_{M_2} | propánnal γ_{P_2} | |
| 36,16 | 0,8836 | 0,8522 | 0 | metastabilis CH_4 -hidrát |
| 20,20 | 0,8088 | 0,1795 | 0,7646 | } stabilis } „homogén” } oldatok |
| 10,10 | 0,6762 | 0,0309 | 0,9496 | |
| 5,05 | 0,4952 | 0,0060 | 0,9860 | |
| 3,03 | 0,3317 | 0,0017 | 0,9937 | |
| 2,02 | 0,1739 | 0,0005 | 0,9965 | |
| 1,58 | 0 | 0 | 0,99795 | C_3H_8 -hidrát |



5.38. ábra. A CH_4 – C_3H_8 hidrát egyensúlya [46] alapján
Az SPE-AIME engedélyének felhasználásával

dolgoztak. Az ő eredményeiket mutatja a négyfázisú egyensúlyi adatokkal az 5.38. ábra.

A gázhidrátok elméletének gyakorlati alkalmazása során BÜK és FOMINA [475] az individuális CH_4 - és C_3H_8 -molekulák hidrátsajátságainak vizsgálata mellett a két gáz elegyének tanulmányozásával is foglalkoztak. Megállapították, hogy a Gibbs-féle fázisszabály figyelembevételével is lehetséges, hogy a metán-propán

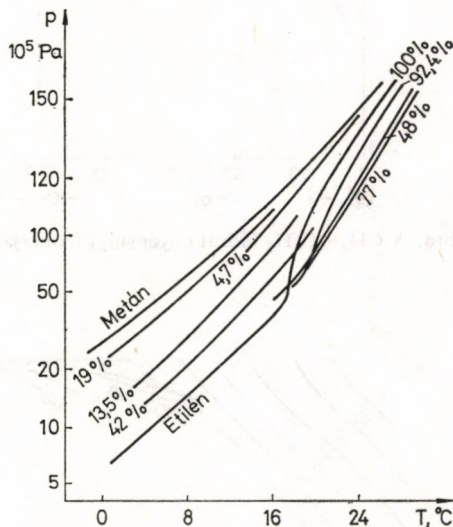
gázelegyen izobár körülmények között a két különböző szerkezetű hidrát egymás mellett is létezen.

A H_I és H_{II} típusú hidrátok együttes előfordulásának vizsgálatáról, ugyancsak a metán-propán elegyen MALISEV, TYUSNYAKOVA és KAPTYELINYIN [468] is jelentett meg közleményt.

5.2.4. Metán-etilén hidrát

Ezt a hidrátrendszer SNELL és munkatársai [116] igen részletesen vizsgálták, és több érdekes jelenségre hívták fel a figyelmet. Megállapították ugyanis, hogy $50 \cdot 10^5$ Pa nyomás alatt a 70 mól%-nál nagyobb etiléntartalmú gőzfázis hidrát egyensúlyi görbéit nem lehet megkülönböztetni a tiszta etilén-hidrát görbéjétől.

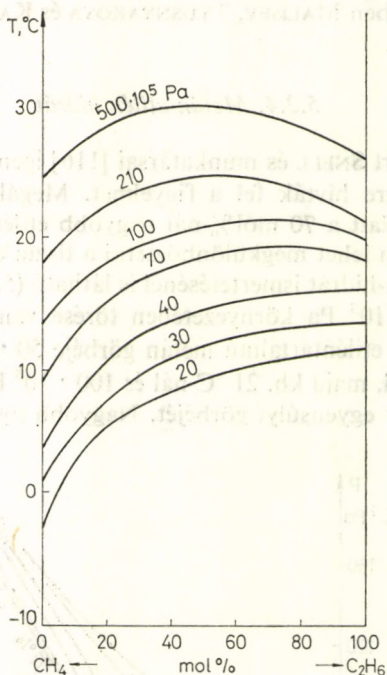
Amint a tiszta etilén-hidrát ismertetésénél is látható (5.21. ábra), a hidrát egyensúlyi görbéjének $50 \cdot 10^5$ Pa környezetében törése van, a dőlésszöge valamivel nagyobb lesz. A 42% etiléntartalmú metán görbéje $50 \cdot 10^5$ Pa-ig párhuzamosan fut az etilén görbéjével, majd kb. 21 °C-nál és $100 \cdot 10^5$ Pa nyomás környezetében metszi az etilén-hidrát egyensúlyi görbéjét. Nagyobb nyomásoknál azt tapasztal-



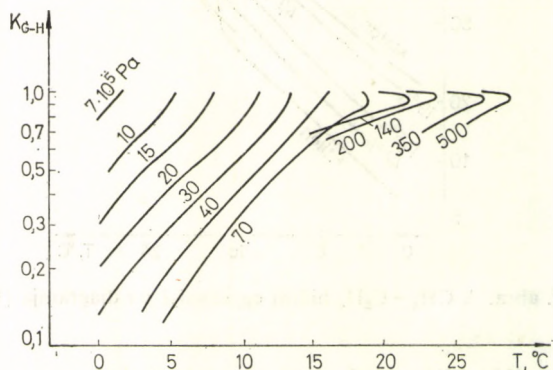
5.39. ábra. A $CH_4-C_2H_6$ hidrát egyensúlyi $p-t$ diagramja [116]

ták, hogy a 47,7 mól% etiléntartalmú elegy egy kitüntetett összetételt jelent, mert 48–84% között stabilizálódik a hidrát, 84–92% között azonban már kisebb a stabilitása, mint a 47,7 mól%-os etiléné, és a görbe közelít a tiszta etilén görbéjéhez, azaz a tenziógörbék irántangense az etilénkoncentráció növekedésével kezdetben csökken, majd nő. Ez egyben azt is jelenti, hogy $50 \cdot 10^5$ Pa-nál nagyobb nyomáson a hidrátképződés hőmérséklete valamennyi nyomásértéknél maximumon megy keresztül, tehát adott összetételnél minden nyomásértéknél van olyan maximális hőmérséklet, amely felett hidrát nem képződhet.

A hidrátképződési körülményeknek ezt az érdekes változatát szemlélteti az 5.39. ábra, az összetételnek a hidrátképződésre gyakorolt hatását pedig az 5.40. ábrán mutatjuk be.



5.40. ábra. A CH_4 – C_2H_6 hidrát egyensúlyi izobárjai [116]



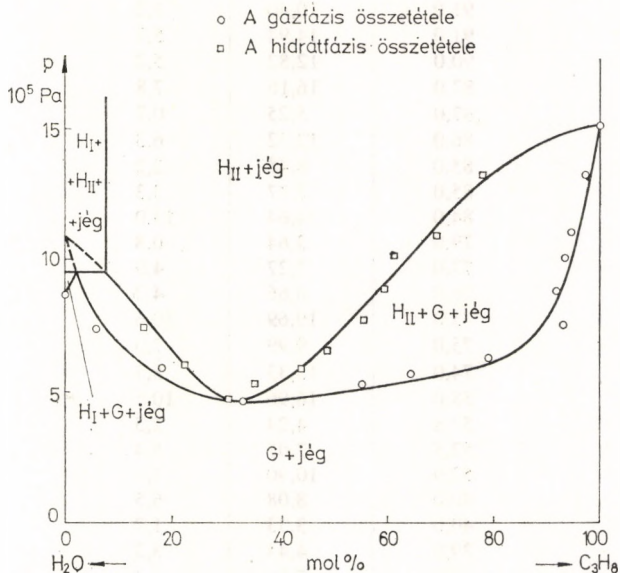
5.41. ábra. A CH_4 – C_2H_6 hidrát szilárd-gáz egyensúlyi állandója [116]

A hidrátképződési körülmények vizsgálata lehetőséget adott arra, hogy meghatározzák az etilén szilárd-gőz egyensúlyi arányát a metán-etilén rendszerben. Ez látható az 5.41. ábrán, ahol az izobárok fokozatosan csökkenő iránytangensűek mindaddig, amíg a K értéke eléri a 0,8 értéket. Ennél az értéknél az iránytangens élesen növekedni kezd. A görbelefutásokból jól látszanak a $70 \cdot 10^5$ Pa nyo-

más felett, $K > 0,9$ értéknél adódó hőmérséklet-maximumok is, szemléltetve azt a különleges esetet, amikor az elegy hidrátképződési hőmérséklete magasabb mindkét tiszta alkotónál. Hasonló jelenséggel találkozunk a $C_3H_8 - H_2S$ rendszernél is.

5.2.5. Propán – kén-hidrogén hidrát

PLATTEEUW és munkatársai [345] ezt a hidrátrendszert a $CH_4 - C_3H_8$ -hidráthoz hasonlóan ugyancsak $-3^\circ C$ hőmérsékleten vizsgálták részletesebben. Megállapították, hogy ez a hidrát sem tartozik a sztöchiometrikus kettős hidrátok sorába,



5.42. ábra. A $C_3H_8 - H_2O$ hidrát egyensúlya $-3^\circ C$ hőmérsékleten [345]

hanem elegyhidrát képződik változó összetétellel, mint az az 5.42. ábrán is látható. A kialakuló hidrátszerkezet hasonlít ugyan a metán-propán hidráthoz, de itt egy azeotrópos rendszer alakul ki. $-3^\circ C$ -nál ugyanis, ha a kén-hidrogén – propán arány megfelel az azeotrópos 3 : 1 aránynak, a bomlási nyomás állandó, és ez a nyomás alacsonyabb a két tiszta alkotó hidrátjának azonos hőmérsékletre tartozó bomlási nyomásánál.

5.2.6. Propán – szén-dioxid hidrát

A propán – szén-dioxid rendszer hidrátképződési körülményeit ROBINSON és munkatársai [156] tárgyalták részletesen, széles koncentrációtartományban. Ez a gázrendszer is különböző típusú hidrátszerkezet képzésére alkalmas alkotókból tevődik össze.

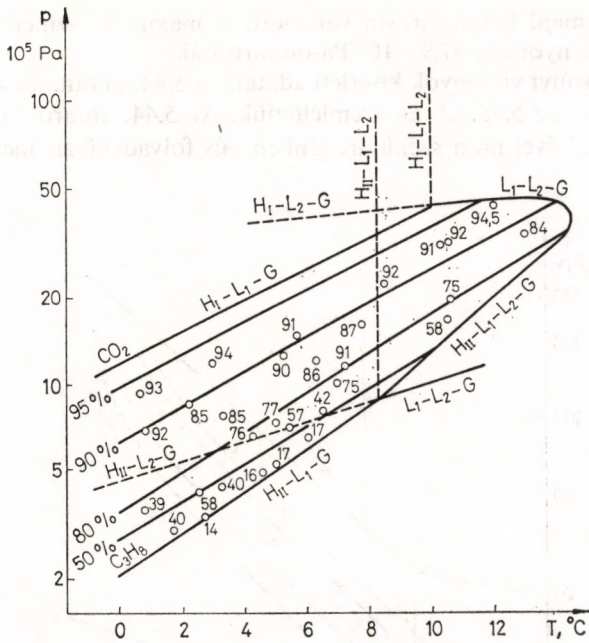
5.25. táblázat

A propán–szén-dioxid hidrát egyensúlyi adatai [156]

| mól % CO ₂ a gázfázisban | <i>p</i> (10 ⁵ Pa) | <i>t</i> ₁ (°C) |
|----------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 94,5 | 43,73 | 12,0 |
| 94,0 | 11,81 | 3,1 |
| 93,0 | 8,38 | 0,66 |
| 92,0 | 32,62 | 10,5 |
| 92,0 | 22,42 | 8,5 |
| 92,0 | 6,87 | 0,8 |
| 91,0 | 31,10 | 10,3 |
| 91,0 | 10,40 | 7,2 |
| 91,0 | 14,94 | 5,7 |
| 90,0 | 12,82 | 5,2 |
| 87,0 | 16,16 | 7,8 |
| 87,0 | 5,25 | 0,7 |
| 86,0 | 12,32 | 6,3 |
| 85,0 | 8,48 | 2,2 |
| 85,0 | 7,77 | 3,3 |
| 84,0 | 34,64 | 13,0 |
| 79,0 | 3,64 | 0,8 |
| 77,0 | 7,27 | 4,9 |
| 76,0 | 6,66 | 4,2 |
| 75,0 | 19,69 | 10,6 |
| 75,0 | 9,99 | 7,0 |
| 74,0 | 13,33 | 8,7 |
| 58,0 | 16,96 | 10,5 |
| 57,8 | 4,24 | 2,5 |
| 52,5 | 7,07 | 5,4 |
| 52,0 | 10,90 | 7,9 |
| 40,0 | 8,08 | 6,5 |
| 40,0 | 3,33 | 1,7 |
| 39,0 | 4,44 | 3,2 |
| 37,0 | 7,68 | 6,4 |
| 35,0 | 5,95 | 5,1 |
| 28,0 | 3,13 | 2,0 |
| 18,0 | 5,05 | 5,9 |
| 17,0 | 5,15 | 5,0 |
| 17,0 | 6,56 | 5,9 |
| 16,0 | 4,84 | 4,6 |
| 14,0 | 3,43 | 2,8 |

A szerzők megállapították [470], hogy a háromkomponensű rendszerben a hidrátképződés legmagasabb hőmérséklete 14,2 °C, ami nagyobb, mint a tiszta CO₂-ra talált 10,15 °C, ill. a tiszta propánra mért 5,5 °C hőmérséklet.

A terner rendszerben két négyfázisú egyensúlyi összetételt mutattak ki, egy H_{II} – vízben dús folyadék (L₁)–gőz(G) – C₃H₈–CO₂-ben dús folyadék (L₂), ill. egy H_I–L₁–G–L₂ egyensúlyi összetételt. Az alkalmazott kísérleti eljárás nem volt alkalmas arra, hogy a két különböző szerkezetű hidrátot szétválasszák, de következtetni tudtak arra, hogy a H_{II}–L₁–G–L₂ univariáns egyensúly csak



5.43. ábra. A C_3H_8 – CO_2 hidrát egyensúlyi p - t diagramja [156]

95 mól% CO_2 -tartalom fölött alakul ki. A háromfázisú egyensúlyi adatokat az 5.25. táblázat mutatja be. Eme adatok alapján állítottuk össze az 5.43. ábrán az egyensúlyi p - t adatpárokat a gázelegy összetételének figyelembevételével.

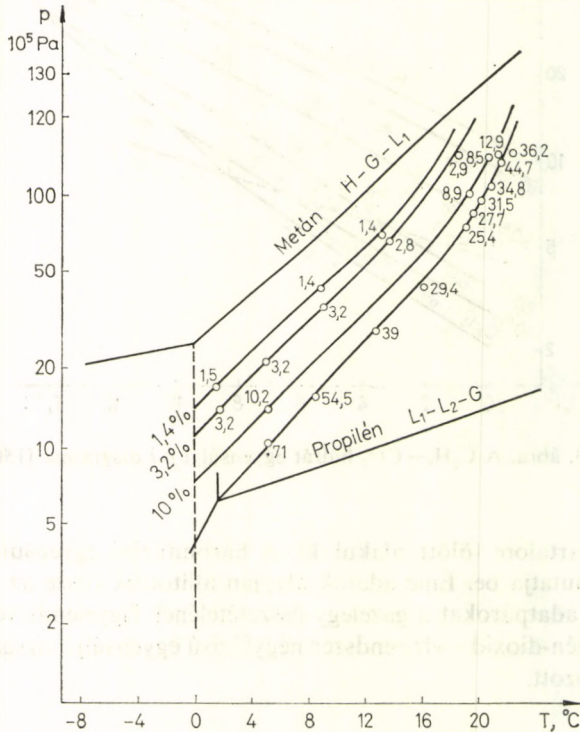
A propán–szén-dioxid–víz rendszer négyfázisú egyensúlyi vizsgálatával CRAIG [471] is foglalkozott.

5.2.7. Metán-propén hidrát

A metán-propén hidrát képződésének feltételeit OTTO és ROBINSON [115] adták meg. Megállapították, hogy a rendszer rendkívül érzékeny a propén mennyiségére, olyannyira, hogy pl. $10\text{ }^\circ\text{C}$ -nál 1,4% propéntartalom a metán-hidrát képződési nyomását mintegy $35 \cdot 10^5$ Pa-al csökkenti. 25%-nál több propén jelenlétében minden hőmérsékleten négyfázisú egyensúly alakul ki. A hidrátképződési körülményeknek az összetétellel való változását vizsgálva, a szerzők tömegspektroszkópiás módszerrel határozták meg a gőzfázis összetételét. Megállapították, hogy a legnagyobb nyomás, ahol még hidrát képződhet, $97,3 \cdot 10^5$ Pa. Ehhez a nyomáshoz $20,72\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet és 34,8 mól% propéntartalom tartozik. Ennél a pontnál egy kritikus jelenség mutatkozott, a szénhidrogénben dús folyadék és a gőz egy fázissá alakult, és ezzel megszűnt a négyfázisú egyensúly. $97,9 \cdot 10^5$ Pa nyomáson, tehát a kritikus nyomást valamivel meghaladó nyomáson a rendszer elszintelenedett, de ahogy csökkentették a nyomást vagy a hőmérsékletet, a szín

előbb sárgásra, majd barnáspirosra változott. A maximális színerősséget 9,6 °C-nál érték el, ha a nyomást $97,9 \cdot 10^5$ Pa-on tartották.

A hidratégyensúlyi viszonyok kísérleti adatait az 5.44. ábrán, ill. az összetétellel való változásukat az 5.45. ábrán szemléltetjük. Az 5.44. ábráról látható, hogy a nyomás növekedésével nő a szénhidrogénben dús folyadékfázis mennyisége, és a

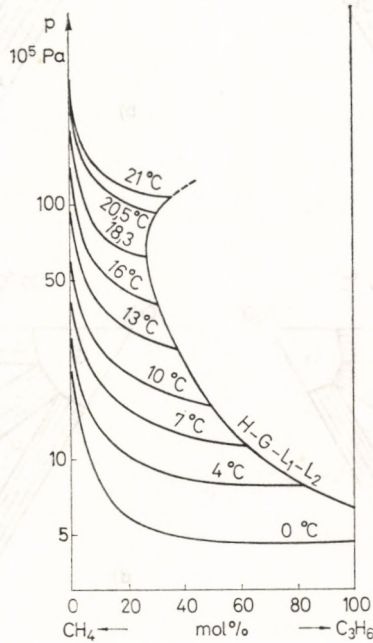


5.44. ábra. A $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_6$ hidratégyensúlyi p - t diagramja [115]

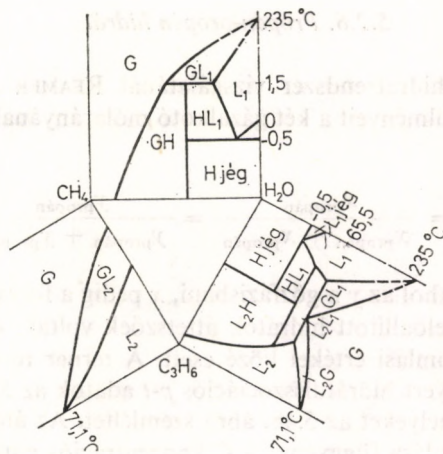
gőzfázis egyre gazdagabbá válik metánban. $70 \cdot 10^5$ Pa felett a metánkoncentráció ismét csökken. A maximumhely 74,3% CH_4 -tartalomnál van.

A szerzők nyomán az 5.46. ábrán bemutatjuk a metán-propén-víz rendszer sematikus fázisdiagramját $31,9 \cdot 10^5$ Pa nyomásnál. A négyfázisú egyensúlyi hőmérséklet ezen a nyomáson 13,7 °C. Itt egyensúlyban van a $\text{H-G-L}_1\text{-L}_2$ fázis, amelyek mellett a háromfázisú egyensúlyban létezhet $\text{G-L}_1\text{-L}_2$, H-G-L_1 és $\text{H-L}_1\text{-L}_2$. A háromfázisú egyensúlyi helyek állapotparamétereinek ismeretében a négyespontnak megfelelő hőmérséklet sematikus szemlélteti, hogy a $31,0 \cdot 10^5$ Pa nyomáson a háromfázisú területeken milyen egyensúlyi viszonyok lehetségesek az adott nyomáshoz tartozó kritikus hőmérsékleten, ill. az az alatti vagy feletti hőmérsékleteken. Ezt szemlélteti az 5.47. ábra, amelynek a része a 13,7–65,6 °C hőmérséklet közötti $\text{G-L}_1\text{-L}_2$ egyensúly háromszögdiagramja. Ennek a három-

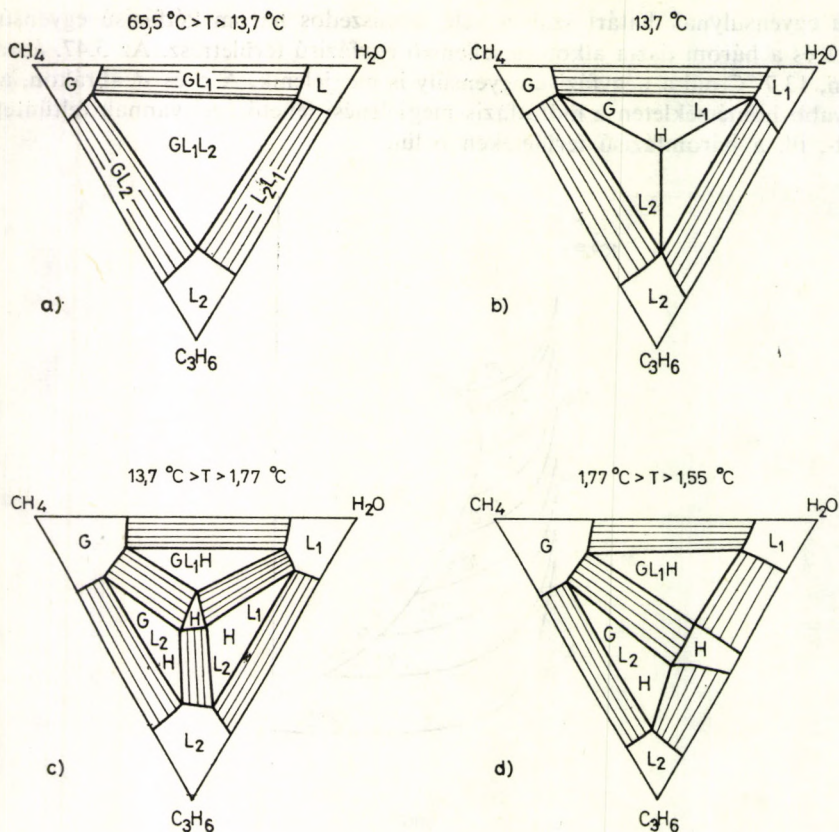
fázisú egyensúlynak határt szab a vele szomszédos három kétfázisú egyensúlyi terület és a három tiszta alkotóra jellemző egyfázisú területrészt. Az 5.47. ábra *b* részén, 13,7 °C-nál a négyfázisú egyensúly is megjelenik. A *c* és *d* ábrákon, alacsonyabb hőmérsékleten a hidrátfázis megjelenési lehetőségei vannak feltüntetve a két-, ill. a háromfázisú területeken belül.



5.45. ábra. A $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_6$ hidrát egyensúlyi izotermái [115]



5.46. ábra. A $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_6$ hidrát sematikus fázisdiagramja $31,9 \cdot 10^5 \text{Pa}$ nyomásnál [115]



5.47. ábra. A $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_6$ hidrát fázisegyensúlya [115]

5.2.8. Propán-propén hidrát

A propán-propén hidrátrendszer vizsgálatánál REAMER és munkatársai [89] a hidrátképződés körülményeit a két gázalkotó mólarányának állandó értéke mellett vizsgálták, a

$$C = \frac{x_{\text{propán}}}{x_{\text{propán}} + x_{\text{propén}}} = \frac{y_{\text{propán}}}{y_{\text{propán}} + y_{\text{propén}}}$$

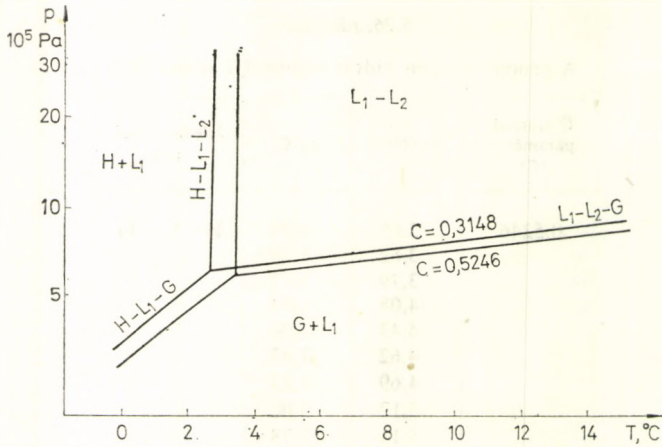
viszonyszám szerint, ahol az y a gőzfázisbani, x pedig a folyadékfázisbani móltörtet jelentették. Az előállított hidrátok áttetszőek voltak, olvadáspontjuk a két tiszta alkotó hidrátbomlási értékei közé esett. A terner rendszer két különböző összetételű elegyére nyert hidrátdisszociációs p - t adatok az 5.26. táblázatban vannak összefoglalva, amelyeket az 5.48. ábra szemléltet. Az ábráról látható, hogy a hidrátbomlás megindulása függvénye a C koncentrációs paraméternek. Ez a függés a $\text{H-L}_1\text{-L}_2$ és a $\text{H-L}_1\text{-G}$ egyensúlyoknál egyaránt jelentkezik.

5.26. táblázat

A propán-propén hidrát egyensúlyi adatai [89]

| Összetétel paraméter (C) | p (10 ⁵ Pa) | t (°C) | Jelenlevő fázisok |
|--------------------------------|--------------------------|----------|-----------------------------------|
| 0,5246 | 3,08 | 0,55 | H-L ₁ -G |
| | 3,62 | 1,28 | |
| | 3,79 | 1,17 | |
| | 4,08 | 1,44 | |
| | 4,43 | 2,00 | |
| | 4,62 | 1,83 | |
| | 4,69 | 1,83 | |
| | 5,12 | 3,00 | |
| | 5,14 | 2,78 | |
| | 5,17 | 2,94 | |
| | 5,26 | 4,00 | L ₁ -L ₂ -G |
| | 6,38 | 5,16 | |
| | 6,58 | 7,50 | |
| | 7,45 | 12,39 | |
| | 8,52 | 15,27 | |
| | 9,77 | 21,77 | |
| | 6,94 | 3,50 | H-L ₁ -L ₂ |
| | 8,25 | 3,50 | |
| | 8,96 | 3,50 | |
| | 9,73 | 3,55 | |
| | 12,95 | 3,55 | |
| | 18,69 | 3,78 | |
| | 19,58 | 3,78 | |
| 20,37 | 3,78 | | |
| 20,97 | 3,83 | | |
| 0,3148 | 4,04 | 0,67 | H-L ₁ -G |
| | 4,56 | 1,33 | |
| | 5,10 | 1,89 | |
| | 5,29 | 2,00 | |
| | 5,47 | 2,05 | |
| | 6,64 | 5,39 | L ₁ -L ₂ -G |
| | 8,01 | 12,00 | |
| | 9,32 | 17,70 | |
| | 7,59 | 2,55 | H-L ₁ -L ₂ |
| | 13,78 | 2,78 | |
| | 19,67 | 2,83 | |

A szerzők abból a feltételezésből kiindulva, hogy nincs kölcsönös oldhatóság a víz és a folyékony szénhidrogénfázisok között, és a gázfázisban az oldhatóság ideális, 4,5 és 21 °C hőmérsékleteknél számítás útján is meghatározták a hidrátképződés várható nyomásértékét. A mért és számított értékek jó egyezést mutattak, amint az 5.27. táblázatról az látható.

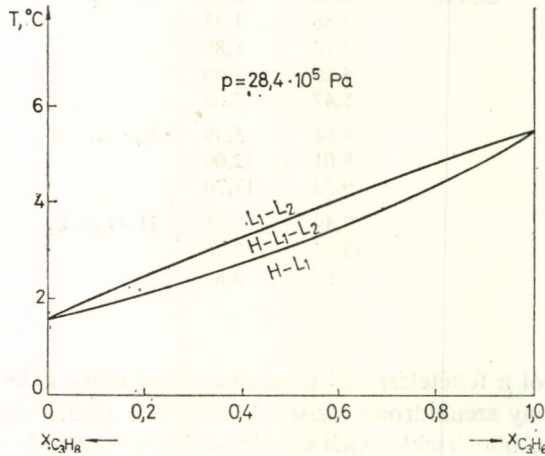


5.48. ábra. A $C_3H_8-C_3H_6$ hidrát egyensúlyi $p-t$ diagramja [89]
Az SPE-AIME engedélyének felhasználásával

5.27. táblázat

A $C_3H_8-C_3H_6$ hidrát egyensúlyi adatai [89]

| Összetétel paraméter (C) | nyomás ($10^5 Pa$) $t = 4,5^\circ C$ | | nyomás ($10^5 Pa$) $t = 21,1^\circ C$ | |
|--------------------------------|-------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------|-----------|
| | mért | számított | mért | számított |
| 0,3148 | 6,50 | 6,50 | 10,29 | 10,30 |
| 0,3711 | 6,46 | 6,43 | 10,19 | 10,21 |
| 0,5246 | 6,24 | 6,25 | 9,91 | 9,94 |
| 0,7589 | 5,96 | 5,95 | 9,45 | 9,46 |



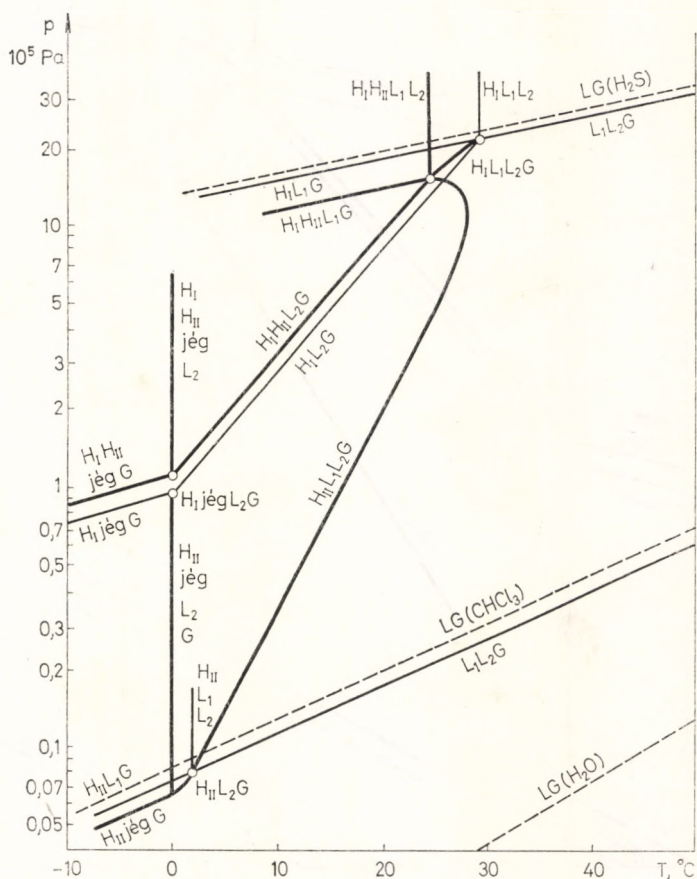
5.49. ábra. A $C_3H_8-C_3H_6$ hidrát fázisegyensúlya $28,4 \cdot 10^5 Pa$ nyomásnál [89]

Az SPE-AIME engedélyének felhasználásával

Az egymással egyensúlyban levő fázisok direkt analizise útján nyert adatokból megszerkesztették a hidrát hőmérséklet-összetétel diagramját, amelyet $28,4 \cdot 10^5$ Pa nyomásra az 5.49. ábrán mutatunk be.

5.2.9. Kloroform–kén-hidrogén hidrát

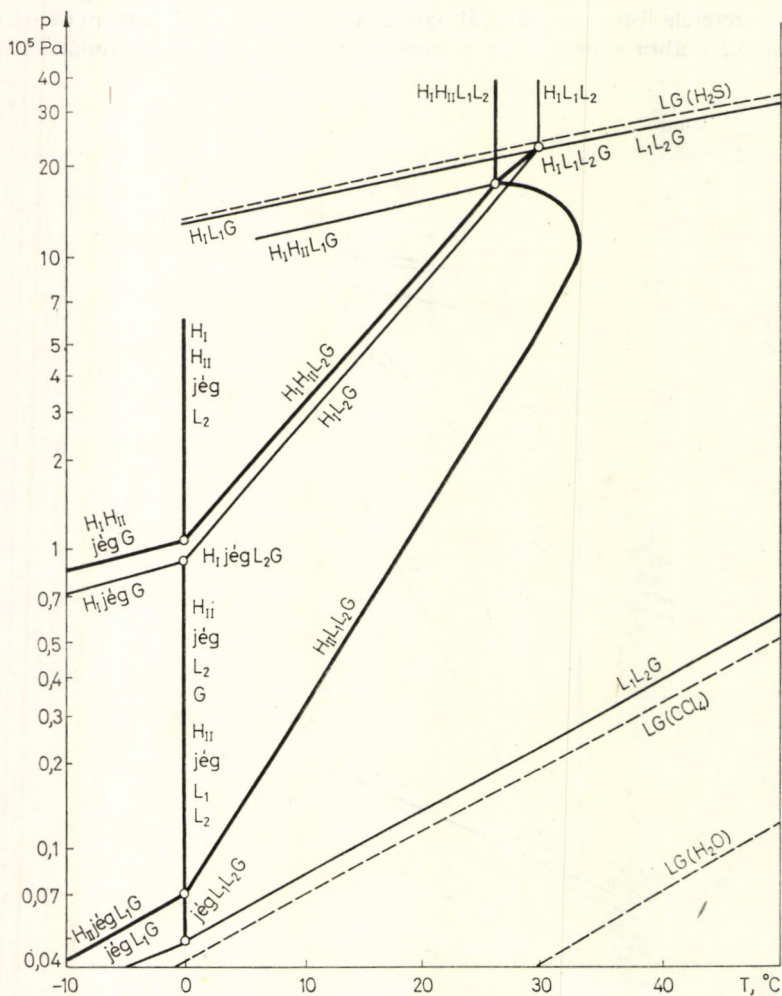
A korábbiakban felsorolt hidrátrendszereknél sokkal bonyolultabb egyensúlyi viszonyok tapasztalhatók a kloroform–kén-hidrogén hidrátnál, amelyet VON STACKELBERG és FRÜHBUSS [68] vizsgált. A biner hidrátokat SELLECK és munkatársai [86], valamint VON STACKELBERG és MÜLLER [66] kísérletei alapján jól ismerték. Ha feltételezték, hogy a H_2S és a $CHCl_3$ a folyadékfázisban nem mutat elkülönülést, akkor ennél a rendszernél az L_1 egy nemvizes folyadékfázist jelent, amelynek az összetétele folyamatosan változik a tiszta elegyalkotók mennyiségétől függően. Az 5.50. ábra ennek a rendszernek az egyensúlyi p - t diagramját ábrázolja.



5.50. ábra. A kloroform–kén-hidrogén hidrát egyensúlyi p - t diagramja [68]

Az ábrán az egykomponensű rendszerek egyensúlyai szaggatott vonallal, a biner rendszereké vékony vonallal, a terner rendszerek egyensúlya pedig vastagabb vonallal van kihúzva. Ez utóbbira a mérési adatok a $H_{II}-L_1-L_2-G$ vonal alsó részében a legpontosabbak, ezeket határozta meg VON STACKELBERG és FRÜH-BUSS. Az ábra teljes megszerkesztéséhez VAN DER WAALS és PLATTEEUW [98] is hozzájárult.

A kísérletek során megállapították, hogy kloroformot adva a H_I-G -jég háromfázisú egyensúlyi H_2S-H_2O rendszerhez, az össznyomás mindaddig növekszik, amíg a H_{II} szerkezetű elegyhidrát ki nem alakul, ezért a négyfázisú $H_I-H_{II}-G$ -jég vonal a H_I-G -jég vonal felett kell, hogy haladjon. Hasonló a helyzet a jég olvadáspontja felett a H_I-L_2-G , ill. a $H_I-H_{II}-G-L_2$ egyensúlyi vonalak relatív helyzetét illetően.



5.51. ábra. A CCl_4-H_2S hidrát egyensúlyi $p-t$ diagramja [98, 68]

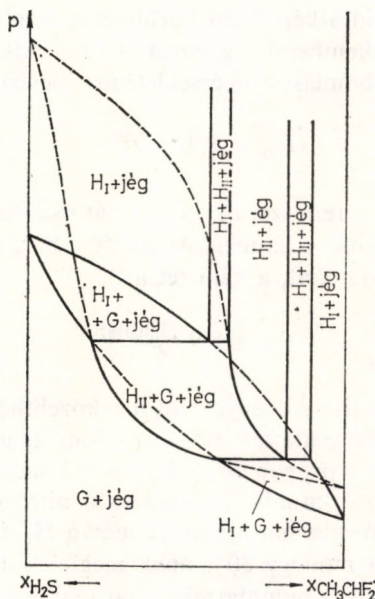
A víz és a kloroform tenziója sokkal alacsonyabb, mint az azonos hőmérsékletű kén-hidrogéné, ezért a $H_I-H_{II}-L_1-G$ és $H_I-H_{II}-L_2-G$ négyfázisú egyensúlyi vonalak metszéspontjában kialakuló ötöspontban alacsonyabb a nyomás és a hőmérséklet, mint a biner $H_I-L_1-L_2-G$ négyespontban. Az ötöspontban a rendszer minden valószínűség szerint metastabilis, ezért a helyzete csak közelítőleg határozható meg.

A $H_{II}-L_1-L_2-G$ négyfázisú vonalnál hőmérsékletmaximum is mutatkozik. Ez olyan határhőmérsékletet jelent, amely felett H_{II} szerkezetű hidrát nem képződhet.

5.2.10. Szén-tetraklorid–kén-hidrogén hidrát

A kloroformhoz hasonlóan bonyolult hidrátszerkezet tapasztalható ennél a rendszernél is. Tovább bonyolítja a helyzetet, hogy a CCl_4-H_2O rendszer önmagában nem hidrátképző. A terner rendszer vizsgálatára ugyancsak VON STACKELBERG és FRÜHBUSS [68], valamint VAN DER WAALS és PLATTEEUW [98] munkáiból tájékozódhatunk. Az egyensúlyi viszonyok láthatók az 5.51. ábrán.

Különösen e két utóbbi hidrátrendszer vizsgálata alapján VAN DER WAALS és PLATTEEUW [98] megkérdőjelezi VON STACKELBERG és munkatársainak azt az állítását, hogy a sztöchiometrikus összetételű kettős hidrátok és a nem sztöchiometrikus elegyhidrátok között különbséget lehet tenni, és hogy egyáltalán valószínűsíthető-e a kettős hidrátok létezése. Az itt is felsorolt terner rendszerek közül több hidrátalkotó H_{II} szerkezet kialakítására alkalmas, így a H_2S -nel kettős hidrátok kellene képződnie, ennek ellenére a szilárd oldat képződése bizonyítható volt.



5.52. ábra. A $CH_3CHF_2-H_2S$ hidrát fázisegyensúlya $0^\circ C$ alatti hőmérsékleten [98]

5.2.11. Difluor-etán – kén-hidrogén hidrát

Különleges hidrátképződési körülmények tapasztalhatók a $\text{CH}_3\text{CHF}_2-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ rendszernél. Itt ugyanis mindkét tiszta komponens H_I szerkezetű hidrátot képez, ennek ellenére a terner rendszerben VON STACKELBERG és JAHNS [70] H_II hidrátszerkezetet is kimutatott. Ez a jelenség VAN DER WAALS [98] szerint csak úgy értelmezhető, hogy a CH_3CHF_2 valójában H_II szerkezetet alakít ki, de a hidrát disszociációs nyomása nagyon közel esik a H_I szerkezethez azonos hőmérsékletnél lehetséges disszociációs nyomáshoz.

Az 5.52. ábrán a $\text{CH}_3\text{CHF}_2-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ rendszerre 0°C alatti hőmérsékleten kísérletileg meghatározott fázisdiagram látható. Feltételezhető, hogy a szerkezeti változás létrejöttében elsősorban az játszik szerepet, hogy a H_II szerkezet sok kis méretű üregébe a H_2S épül be és nem a difluor-etán.

5.3 A földgázok hidrátjai

A természetes gázok hidrátjai sok gázkomponenst tartalmazó szilárd vegyületek. Az elegyhidrát olvadáspontját elsősorban a hidrát összetétele, és ennek függvényében a nyomás határozza meg, de lényeges befolyást gyakorol rá a hidrátképződés körülményeit bizonyos mértékig megváltoztató ún. másodlagos tényezők (áramlási sebesség, nyomáslüktetés) hatása is.

A természetes gázok ipari feldolgozásánál már a mennyiségi mérés és a szállítás szempontjából is gondot okoz a jelenlevő víztartalom, de ez a gond még csak fokozódik akkor, ha a termelés vagy a szállítás nyomás-, ill. hőmérsékletviszonyai lehetőséget adnak a hidrátképződésre is.

A természetes gázok hidrátképződési körülményeire elsőként HAMMERSCHMIDT [41] hívta fel az ipari szakemberek figyelmét. Az első kísérletsorozatok alapján a természetes gázok hidrátbomlási hőmérsékletének meghatározására ő a

$$T_{\text{op}} = 8,9 \cdot p^{0,285} \quad (5.17)$$

egyenletet javasolta, ahol a rendszer össznyomását psia-ban, a bomlási hőmérsékletet pedig Fahrenheit fokban adta meg. Átszámítva bar, ill. $^\circ\text{C}$ értékekre a Hammerschmidt által nyert adatokat, a képletet a

$$T_{\text{op}} = 8,9 \cdot p^{0,0787} \quad (5.18)$$

formában felírva a kísérleti eredmények jól megközelíthetők.

Már az első kísérletek azt mutatták, hogy a viszonylag nagyobb szénatomszámú szénhidrogének, mint már a propán és a butánok is koncentrálnak a hidrátban. Amint az 5.28. táblázatból kitűnik, az etán és a nitrogén csaknem változatlan mennyiségben található meg a hidrátban. A metán H_I típusú hidrátot képez, és kiindulási koncentrációja mintegy 50%-ának megfelelő mennyiségben épül be a hidrátba. A hidrát propán- és butántartalma ugyanakkor többszöröse a gázfázisának, és ezek már H_II típusú hidrátot képeznek.

5.28. táblázat

A fázisösszetétel változása a földgázhidrát-képződés során [41]

| Összetevők | Gázösszetétel (mól %) | Hidrátössze- tétel (mól %) | Megoszlási hányados |
|----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|------------------------|
| CH ₄ | 82,50 | 56,95 | 0,7 |
| C ₂ H ₆ | 5,99 | 5,66 | 1,0 |
| C ₃ H ₈ | 3,26 | 24,97 | 8,0 |
| i-C ₄ H ₁₀ | 0,30 | 4,69 | 16,0 |
| n-C ₄ H ₁₀ | 0,49 | 0,83 | 2,0 |
| C ₅₊ | 0,07 | 0,00 | 0,0 |
| CO ₂ | 0,20 | 0,44 | 2,2 |
| N ₂ | 7,19 | 6,46 | 0,9 |

Az 5.28. táblázat adatait értékelve olyan hidrátszerkezet alakul itt ki, ahol az üregek 62,5%-át a kis méretű molekulák, 30,5%-át a nagyméretű molekulák töltik ki, a fennmaradó 6,8% az ugyancsak kis méretű CO₂- és N₂-molekulákkal töltődik fel. Ez utóbbi alkotók jelenlétében a hidrátképződés folyamata sokkal intenzívebb.

A C₃ szénhidrogéneknek a hidrátban bekövetkező feldúsulását más szerzők is tapasztalták, KEDZIERSKI és CHOWANIEC [143] pl. az 5.29. táblázatban látható adatokat közölte.

SIMANEK és PICK [486] közleményükben kiemelik, hogy az elegyhidrátokra komplexebb töltetű kristályrács jellemző, mint az individuális komponensek jelenlétében kialakuló hidrátoknál; ezzel indokolják, hogy a földgázok hidrátképződése intenzívebb, és a kialakuló hidrátszerkezet stabilisabb, mint az egykomponensű gázrendszerek hidrátjai.

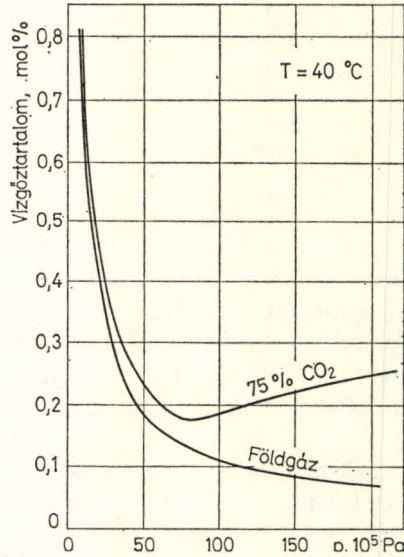
A szén-dioxid intenzifikáló hatása a hidrátképződésre feltehetően azon alapul, hogy a földgázok vízgőztartalma a CO₂-koncentráció növekedésével nő. Különösen nagyobb nyomásokon számottevő ez a növekedés, amely nem számolható a tiszta komponensekre vonatkozó adatokból az ideális viselkedést feltételező keverési szabállyal (TÖRÖK, FÜRCHT, B. ACHS [346]). 40–200 · 10⁵ Pa nyomás- és

5.29. táblázat

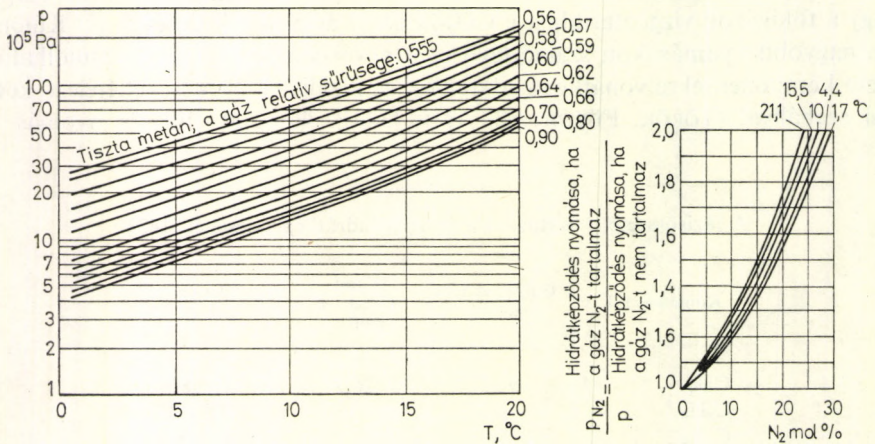
A fázisösszetétel változása a földgáz hidrátképződésénél [143]

| Komponensek | Gázösszetétel (mól %) | Hidrát- összetétel (mól %) | Mólarány (H/gáz) |
|----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|---------------------|
| CH ₄ | 96,37 | 76,96 | 0,7986 |
| C ₂ H ₆ | 0,61 | 0,49 | 0,8033 |
| C ₃ H ₈ | 0,33 | 11,54 | 34,9696 |
| n-C ₄ H ₁₀ | 0,08 | 3,73 | 47,2500 |
| i-C ₄ H ₁₀ | 0,11 | 7,28 | 66,1818 |
| N ₂ | 2,5 | — | — |

20–100 °C hőmérsékletarárok között átlagosan a 25% CO₂-tartalmú gáz vízgőz-koncentrációja 20%-kal, az 50%-os gázé mintegy 36%-kal, a 75%-osé 53%-kal, míg a tiszta CO₂ nedvességtartalma kb. 82%-kal nagyobb, mint a gyakorlatilag tiszta szénhidrogénekből álló földgázoké. Amint az 5.53. ábrán a 75% CO₂-tartalmú földgázra látható, a nedvességtartalomnak a nyomás függvényében minimuma van. Ez a minimum annál élesebb, minél nagyobb a CO₂-tartalom, ill. minél alacsonyabb a hőmérséklet.



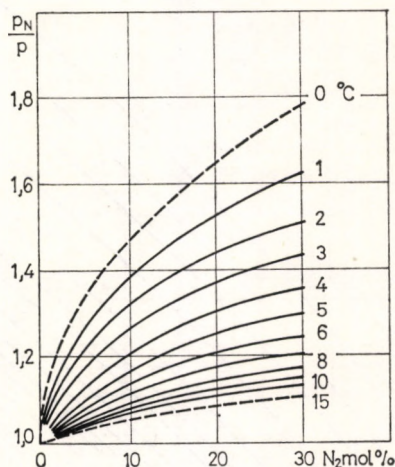
5.53. ábra. A földgáz nedvességtartalmának változása a nyomással [346]



5.54. ábra. A nitrogén hatása a földgáz hidrátképződési egyensúlyára [557, 341]

D. L. KATZ: Handbook of Natural Gas Engineering p. 213, 5.4 ábra. A McGraw-Hill Book Company és az Amer. Chem. Soc. engedélyével

A nitrogéntartalom növekedésével éppen ellenkezőleg, a vízgőztartalom csökkenésével kell számolnunk. A hidrátképződési feltételek becslésénél tehát feltétlenül hibát okoz a normál földgázokra vonatkozó harmatpontgörbék alkalmazása. Ez egyben alátámasztja azt a 3.2.1 fejezetben leírt jelenséget is, miszerint saját kísérleteink alapján (BERECZ, B. ACHS [274]) nem észleltük a nitrogéngáznak az irodalomban jelzett stabilizáló hatását a $\text{CH}_4 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ hidrárendszerben. A nitrogénnek a szénhidrogének hidrátképződésére gyakorolt hatása KATZ vizsgálatai alapján



5.55. ábra. A nitrogén hatása a CO_2 -ben dús földgázra [274]

az 5.54. ábrán látható. Saját kísérleteink eredményét [274] a $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ rendszer hidrátbomlási körülményeinek a nitrogéntartalom függésében bekövetkező változását illetően az 5.55. ábrán szemléltetjük. Az ábrán a $\frac{P_N}{P}$ viszonyszám az azonos CO_2 -tartalmú $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ gázelegeknél a nitrogéntartalmú és nitrogénmentes állapotnak megfelelő hidrátbomlási nyomás viszonyát adja meg.

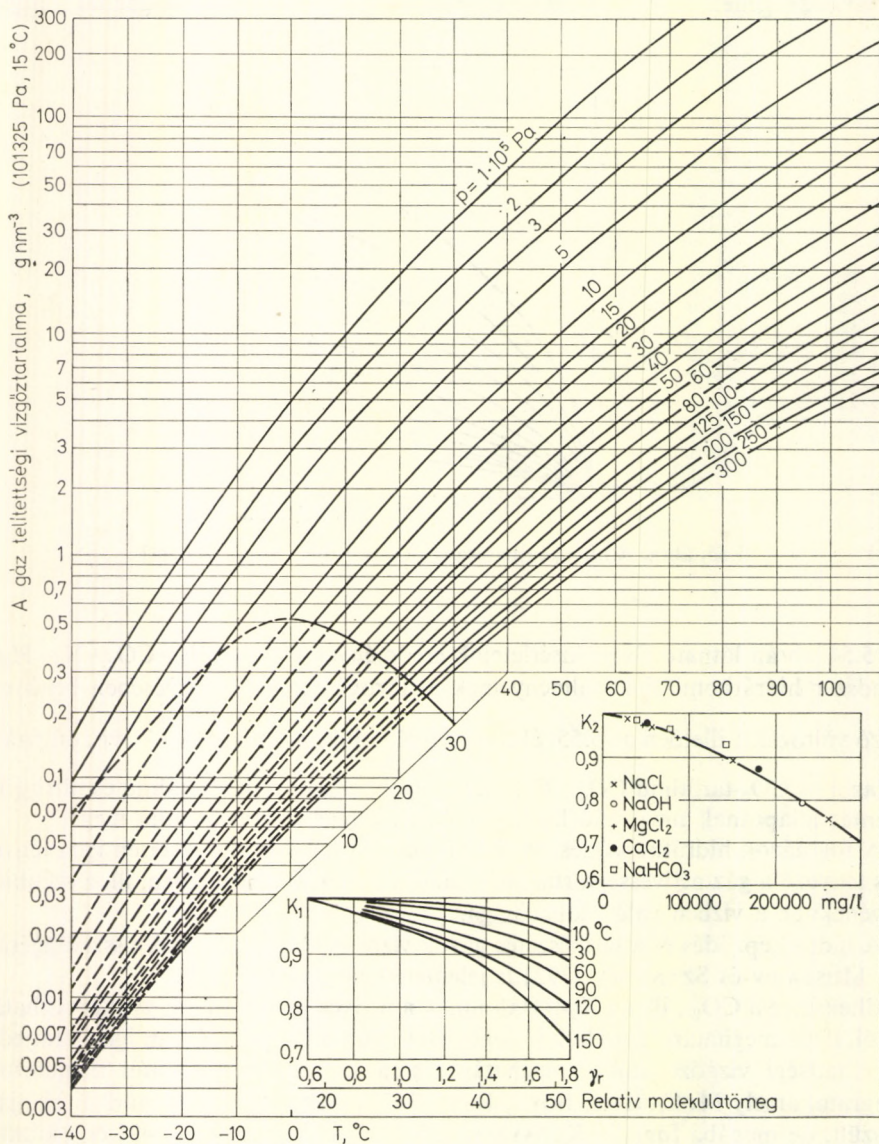
A földgázok hidrátképződési feltételei szempontjából természetesen igen lényeges tényező a gáz nedvességtartalma, a víznek a szénhidrogénekben, ill. a szénhidrogéneknek a vízben való oldhatósága.

A hidrátképződés és a természetes gázok vízbeni oldhatóságának összefüggéseiről MUSZAJEV és SZANYIJEV [392] is jelentetett meg tanulmányt.

Eltekintve a CO_2 -, ill. az N_2 -tartalomnak a nedvességtartalomra gyakorolt hatásától, ilyen meghatározásokhoz jó segédletet nyújt a földgáziparban igen elterjedt, a telítettségi vízgőztartalom meghatározására szolgáló 5.56. ábrán bemutatott diagram, amely MCCARTHY, BOYD, REID [347] és SKINNER [348] munkái alapján készült, de magába foglalja KOBAYASHI [350], HAMMERSCHMIDT [349] és BRICKEL [351] adatait is. Az ábra a 0,6 relatív sűrűségű földgáz és a víz egyensúlyi viszonyait mutatja. A sűrűsége növekedés, ill. a víz ásványi só-tartalma csökkenti a földgáz telítettségi vízgőztartalmát. Ezeket a befolyásoló tényezőket az ábra betét-

diagramjain látható, ill. ott meghatározott korrekciós tényezővel való szorzás útján vehetjük figyelembe.

A természetes gázok hidrátképződési és elbomlási körülményeinek meghatározásánál MALENKOV és munkatársai [478] szerint nem elhanyagolható az a körülmény, hogy ismétlődő hidrátképződés esetén a földgáz-víz rendszerben jelentősen

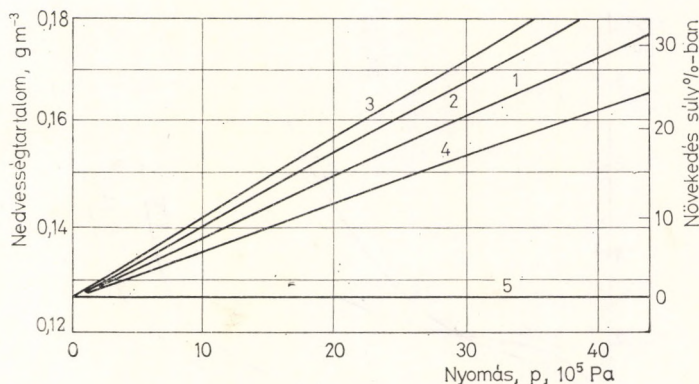


5.56. ábra. A 0,6 relatív sűrűségű földgáz telítettségi vízgőz tartalmának meghatározására szolgáló diagram [347, 348]

Az SPE-AIME engedélyének felhasználásával

megnö a víz szerkezeti érzékenysége. A szilárd hidrát elbontását követően ugyanis a vízmolekulák szerkezeti elrendezése alig tér el a hidrátra jellemző vázszerkezettől, így kisebb energiaszükséglettel megismétlődhet a hidrátkiválás.

DEATON és FROST [291] vizsgálatai alapján az 5.57. ábrán három különböző összetételű földgáz, ill. a levegő és a hélium-gáz telítettségi vízgőztartalmát szem-



5.57. ábra. Különböző gázok telítettségi vízgőztartalma 15 °C-on [291]

léltetjük 15 °C hőmérsékleten. Az 5.30. táblázat a vizsgált gázok összetételéről ad tájékoztatást.

CARSON és KATZ [46] a magasabb szénhidrogéneknek a metán hidrátképződésére gyakorolt hatását vizsgálva az 5.58. ábrán látható adatokat nyerte. Az ábráról nyilvánvaló, hogy a szénhidrogéneknek a metán-hidrát képződési hőmérsékletét növelő hatása – a normál bután kivételével – növekszik a szénatomszám növekedésével. Ebből arra lehetne következtetni, hogy ez a sajátosság a pentánnál is fennállhat. Minthogy azonban a vizsgált gázoknál a pentán gőztérbeni koncentrációja sehol nem haladta meg az 1,2–1,5%-ot, így nagy a valószínűsége, hogy

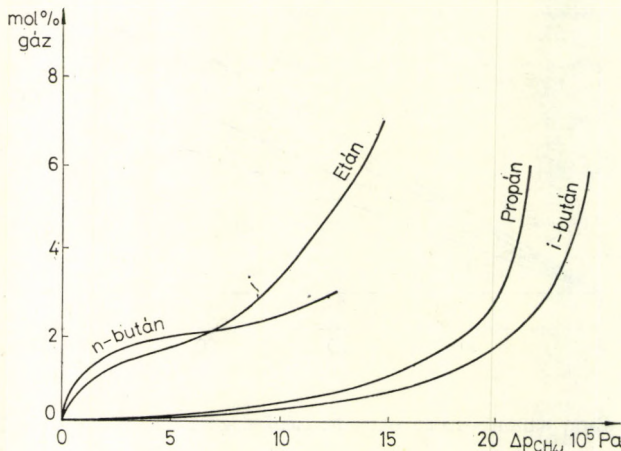
5.30. táblázat

Különböző gázok telítettségi vízgőztartalma 15 °C-on [291]

| Komponensek | mól % | | | | |
|-------------|-------|------|-------|-----|------|
| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
| Levegő | — | — | — | 100 | — |
| Szén-dioxid | 0,3 | 0,8 | 0,6 | — | — |
| Nitrogén | 9,4 | 25,0 | 1,0 | — | 2,0 |
| Hélium | — | — | — | — | 98,0 |
| Metán | 79,4 | 68,4 | 94,36 | — | — |
| Etán | 5,9 | 3,7 | 2,64 | — | — |
| Propán | 3,3 | 1,9 | 0,96 | — | — |
| Bután | 1,7 | 1,2 | 0,44 | — | — |

nagyobb nyomásoknál is a relatív koncentrációja túlságosan kicsiny volt ahhoz, hogy a metánnal elegyhidrátot képezzen.

A jég-hidrát-gáz, valamint a víz-hidrát-kondenzált gáz rendszerek képződési körülményeire vonatkozó állapotegyenletek alkalmazási lehetőségeivel BÜK és FOMINA [449], valamint MALISEV és munkatársai [452] is foglalkoztak.



5.58. ábra. Magasabb szénhidrogének hatása a CH_4 -hidrát képződésére [46]

Az SPE-AIME engedélyének felhasználásával

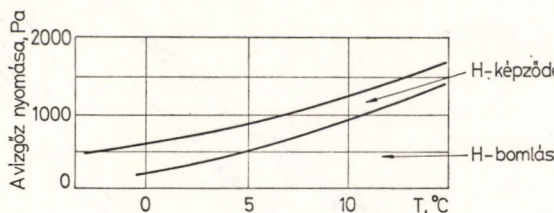
CARSON és KATZ [46] a hidrátképződés körülményeinek előrejelzése érdekében a földgázok hidrátégyensúlyi számítási lehetőségével is foglalkozott. Megállapították, hogy az etán, propán és az izobután alkotók egyensúlyi állandója a metánnal képzett biner elegyeik adataiból számítható. Ezeket a K - t °C adatpárokat kísérletileg meghatározták. A földgázokban előforduló CO_2 és H_2O szennyezések

5.31. táblázat

A hidrátösszetétel számítása az egyensúlyi állandók alapján [46]

| Gázösszetevők | $y_{\text{gáz}}$ | K ($21 \cdot 10^5 \text{Pa}$ nyomásnál) | y/K | K ($24,5 \cdot 10^5 \text{Pa}$ nyomásnál) | y/K |
|---------------|------------------|--------------------------------------------------|--------|----------------------------------------------------|--------|
| Metán | 0,784 | 2,04 | 0,384 | 1,90 | 0,4120 |
| Etán | 0,060 | 0,79 | 0,076 | 0,63 | 0,0953 |
| Propán | 0,036 | 0,113 | 0,318 | 0,090 | 0,4000 |
| Izobután | 0,005 | 0,0725 | 0,069 | 0,060 | 0,0834 |
| n-bután | 0,019 | 0,79 | 0,024 | 0,630 | 0,0302 |
| Nitrogén | 0,094 | ∞ | 0,0000 | ∞ | 0,0000 |
| Szén-dioxid | 0,002 | 1,41 | 0,0014 | 1,26 | 0,0016 |
| | 1,000 | | 0,8724 | | 1,0225 |

tiszta állapotbani hidrátképződési körülményeit vizsgálva úgy vélték, hogy a CO_2 egyensúlyi állandója az etán és metán között mintegy félfúton fekszik, a kén-hidrogén hidrátképződésének tendenciája pedig az izobutánéhoz hasonló. Kiderült azonban, hogy ez a megfontolás csak kis CO_2 - és H_2S -tartalmú gázok esetén alkalmazható. Minthogy a gőz-szilárd egyensúlyi állandó a gőzfázis szénhidrogén-tar-



5.59. ábra. A hidrát képződési és bomlási lehetőségének függése a nedvességtartalomtól [157]

talmának és a hidrátban lekötött szénhidrogénnek a móltörtviszonyát adja meg a természetes gázra vonatkozólag a szilárd hidrátban levő szénhidrogének mól-, törtösszege egyszerűen számítható a $\sum \frac{y_{\text{gőz}}}{K}$ viszonyszám alapján. Minthogy a gáz-

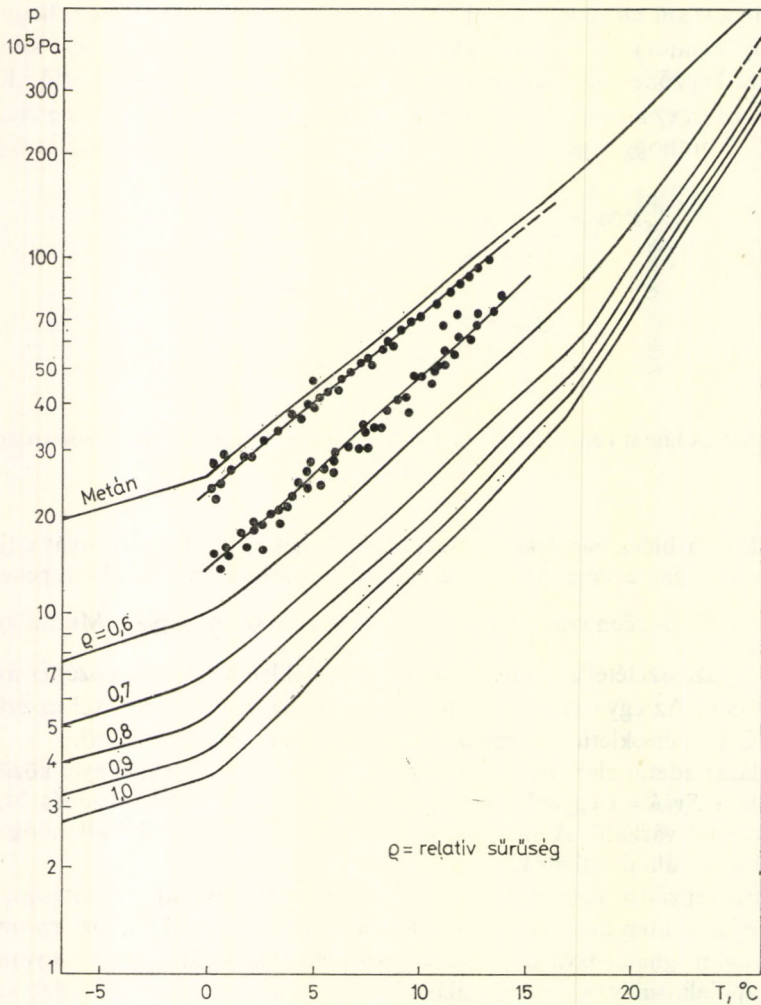
nyomás a gázösszetétellel arányos, adott hőmérsékleten a hidrátképződés nyomása kiszámítható. Az egyensúlyi állandók adatainak figyelembevételével az értékelést egy 10°C hőmérsékletű gázrendszerre az 5.31. táblázat szemlélteti.

A táblázat adatai alapján, minthogy a hidrátképződés körülményei között fenn kell állnia a $\Sigma y/K=1$ egyenlőségnek, az adott gáznál a hidrátképződés $24,3 \cdot 10^5$ Pa nyomásnál várható. A számításokhoz felhasznált egyensúlyi állandók értékei a 4.1–4.6. ábrákon láthatók.

A hidrátképződés egyensúlyi nyomása meghatározásának számításánál tehát úgy kell eljárni, hogy adott hőmérsékleteken felvesszünk két különböző nyomásértéket, ezeknél meghatározva az alkotók egyensúlyi állandóját, a pontos nyomásértéket extrapolálással vagy interpolálással döntjük el. Az így nyert adat azonban csak a hidrátképződés megindulásának várható értékét adja meg (túlhűtés nélkül), hiszen a hidrátképződés szempontjából a folyékony víz tenziója a meghatározó, míg a hidrát bomlásának feltételeit a hidrát feletti vízgőz tenziója határozza meg. A hidrát csak akkor bomlik el, ha a víz gőznyomása adott hőmérsékleten kisebb lesz, mint a víz hidrát feletti tenziója. MAKOGON és SZARKISZJANC [157] kísérleti úton nyert adatai, amelyeket az 5.59. és 5.60. ábrákon mutatunk be, szemléltetik egy földgáz esetében a hidrát képződési, ill. bomlási körülményei közötti eltérést. A kísérleteknél felhasznált gáz 83,7 mól% CH_4 -t, 3,4% C_2H_6 -t, 1,5% C_3H_8 -t, 0,3% C_4H_{10} -t, 7,0% N_2 -t és 0,1 mól% CO_2 -t tartalmazott.

A különböző földgázok hidrát egyensúlyi adatainak összevetésével a hidrátképződés körülményeinek meghatározására HOROSILOV, BUHGALTER és BURMISZTROV [453] egy empirikus összefüggést közöltek, amely szerint:

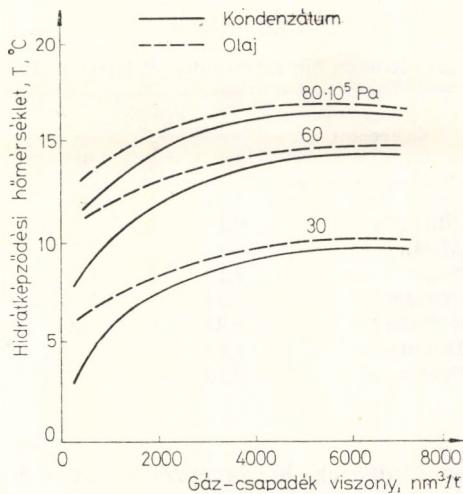
$$\ln Z = A - BT,$$



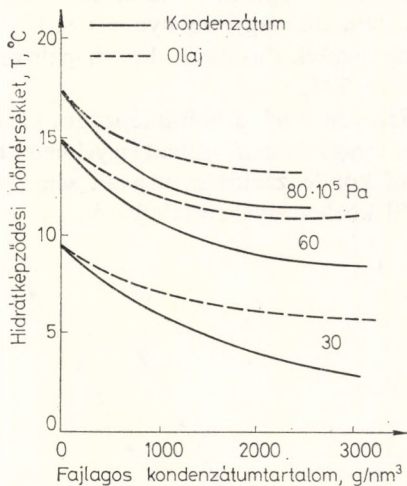
5.60. ábra. Különböző relatív sűrűségű földgázok hidrátképződési adatai [157]

ahol a különböző konstansok a Langmuir-féle adszorpciós egyenleteknél leírtak alapján határozhatók meg. Az A és B konstansok értékeit kén-hidrogén-mentes földgázra 70 bar-nál kisebb, és annál nagyobb nyomásokra, valamint a H_2S -tartalmú gázokra konkrétan meg is adják:

| | H ₂ S-tartalom nélkül | | H ₂ S-tartalmú gázokra |
|-----|----------------------------------|--------------|-----------------------------------|
| | $p < 70$ bar | $p > 70$ bar | |
| A | 3,5155705 | 8,975110 | 5,40696 |
| B | 0,0143360 | 0,033039 | 0,02133 |



5.61. ábra. Gáz—csapadék viszony hatása a földgáz hidrátképződésére [352]



5.62. ábra. A földgáz fajlagos kondenzátumtartalmának hatása a hidrátképződésre [352]

Az adatok alapján számítógépi programot is készítettek a hidrátképződés körülményeinek meghatározására.

A földgázok hidrátképződési és bomlási egyensúlyi körülményeinek meghatározásával MALENKOV [456], valamint BACKHURST és HARKER [482] is foglalkoztak, és a téma részletes összefoglalása FALABELLA [481] disszertációjában is megtalálható.

Ha a szénhidrogéngázok kondenzátumot vagy olajat is tartalmaznak, a hidrátképződés körülményei is megváltoznak. Általában csökken a hidrát stabilitása, mint ahogy azt már a korábbi fejezetekben is indokoltuk. DZSAVADOV és TRIBUSZ [352] kísérletei alapján egy 96 mól% metán- és 2,63 mól% etántartalmú földgáz esetében a gáz-csapadék viszonyának a hidrátképződés egyensúlyi körülményeire gyakorolt hatását az 5.61. és az 5.62. ábrákon szemléltetjük.

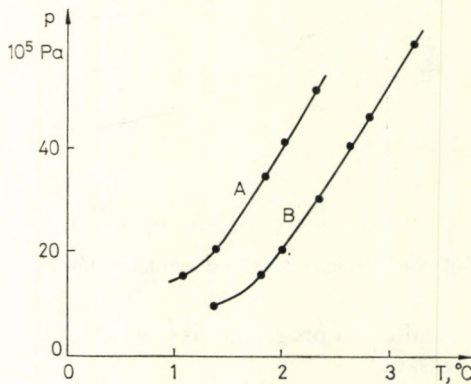
5.32. táblázat

Az 5.63. ábrán szemléltetett hidrátképződéshez tartozó gázösszetétel [128]

| Komponens | mól % | |
|-----------------|-------|-------|
| | A | B |
| Nitrogén | 0,16 | — |
| Metán | — | 0,26 |
| Etán | 7,10 | 5,00 |
| Propán | 90,84 | 92,70 |
| <i>n</i> -Bután | 0,33 | 1,77 |
| Izobután | 1,47 | 0,27 |
| Pentán | 0,10 | — |

A cseppfolyós szénhidrogének hidrátképződési és elbomlási körülményeit MUSZAJEV és CSERNYIHIN [128] vizsgálta behatóan. Az 5.32. táblázatban látható összetételű cseppfolyós szénhidrogének összehasonlítása azt mutatja, hogy ezek alacsonyabb hőmérsékleten, ill. nagyobb nyomáson képeznek hidrátot, mint a gázok, de a nehéz komponensek dúsulásával a vizsgált rendszerrel nőtt a hidrát stabilitása. Ezt mutatja az 5.63. ábra.

A cseppfolyós szénhidrogéneknek a hidrátképződés körülményeinek befolyásolására gyakorolt hatását vizsgálva nem szabad figyelmen kívül hagyni a szénhidrogén rendszerek retrográd kondenzációs sajátosságait sem. Erre vonatkozó utalások KATZ és BERGMAN [466] közleményében találhatóak.



5.63. ábra. A hidrátstabilitás függése a kondenzált fázis mennyiségétől [128]

MCLEOD és CAMPBELL [112] a földgázok hidrátképződését már nagy nyomáson vizsgálták, mert az 1950-es évekig végzett vizsgálatok általában nem haladták meg a $284 \cdot 10^5$ Pa nyomáshatárt. Ezek a munkák szinte kivétel nélkül a hidrátképződésre jellemző $\lg p = f(t)$ paraméterek mellett a gázsűrűségből adódó összefüggésre is igyekeznek rámutatni a hidrátkiválásra vonatkozó jelenségeknél, és lényegében ezzel függ össze a gőz-szilárd egyensúlyi adatok felhasználása is. A MCLEOD

és CAMPBELL munkásságát megelőző egyetlen nagynyomású kísérletsorozat KOBAYASHI és KATZ [65] nevéhez fűződik, de ők is csak tiszta metánnal dolgoztak, $797 \cdot 10^5$ Pa felső nyomáshatárig.

A későbbiekben több szerző az alacsonyabb nyomáson mért egyensúlyi adatok extrapolálásával igyekezett áttérni a nagy nyomások területére. Ezek az adatok azonban nagy hibával voltak terheltek, és ezért kétségbe vonhatók, mert pl. (mint az 5.25. ábra $\lg p-t$ görbéin is látható) a nagyobb nyomások területein ezeknek a görbéknek általában megváltozik a dőlésszögük.

A $700 \cdot 10^5$ Pa nyomásig végzett szisztematikus vizsgálatok alapján kiderült, hogy a korábbi közleményekkel szemben a földgázok hidrát egyensúlyi görbéi általában átmetszik a metán görbéjét olyan nyomásértékeknél, ami már meghaladja az irodalmi hivatkozásban található értékeket. Ezt a jelenséget a hidrátok nyomásérzékenységeivel indokolták. Azt is megállapították, hogy a természetes gázok hidrátképződésében a butánok hatása az ilyen nagy nyomások területén elenyésző, inkább csak inhibitorhatást vált ki, a kristályrács nyomásérzékenységét nem befolyásolja.

Ezek a kutatások azt bizonyítják, hogy a gőz-szilárd egyensúlyi állandókkal végzett számítások mindaddig kielégítő eredményt adnak a földgázokra is, amíg a földgáz-hidrátok egyensúlyi görbéi a CH_4 -hidrát egyensúlyi görbéjével párhuzamosan haladnak. A földgázoknál ezt a határértéket általában mintegy $280 \cdot 10^5$ Pa nyomásnál találták.

MCLEOD és munkatársa [112] a $280 \cdot 10^5$ Pa-t meghaladó nyomásokhoz tartozó egyensúlyi viszonyok meghatározására a Clausius—Clapeyron-egyenlet felhasználásával nyert félempirikus összefüggést javasolja, a

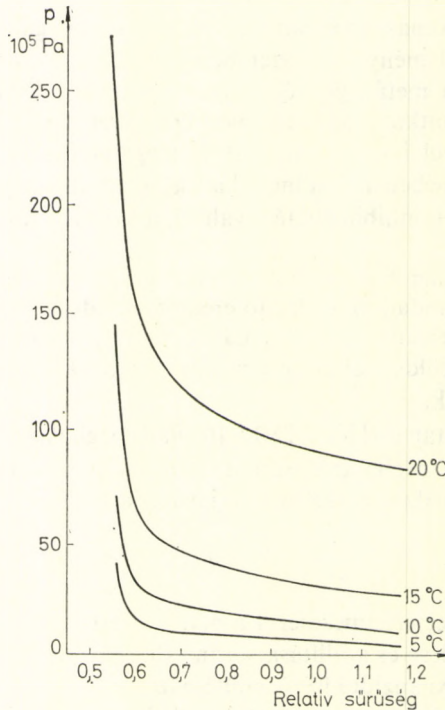
$$C = mT^2$$

formában. Az egyenlet értelmezéséről a 4.1. fejezetben már részletesen szóltunk.

A földgázok termelése és szállítása során szükségszerűen expanziós folyamatok is végbemennek. Az expanziót kísérő lehűlés víztartalmú földgázoknál hidrátképződéshez vezethet. A gázipari gyakorlatban előforduló földgázok 0,6–1,0 relatív sűrűséghatár között változnak, az összetétel függvényében. Ez azt jelenti, hogy a hidrátképződési egyensúlyaik a $\lg p-t$ ábrázolási mód esetében általában a metán és az etán hidrát egyensúlyi görbéi közötti területre esnek. KATZ [47] kísérletileg meghatározta különböző fajsúlyú földgázok hidrátképződési feltételeit, és a mért adatokat összevetette az egyensúlyi állandó alapján meghatározható értékekkel. Ezeknek az eredményeknek összegzéseként nyerték az 5.64. ábrán látható hidrátképződési izotermákat a különböző sűrűségű földgázokra. A vizsgált földgázok jellemző adatai az 5.33. táblázatban vannak összefoglalva. Ezek az adatok több korábbi munka [341, 353–356] eredményeit is tükrözik. Az 5.64. ábra segítségével szerkesztették meg az 5.65. ábrán látható diagramot a $280 \cdot 10^5$ Pa felső nyomáshatárig. Ezek a görbék adják meg megfelelő nyomáson azokat a minimális hőmérsékleteket, amelyekre az adott sűrűségű földgázok expanziójuk során hidrátképződés veszélye nélkül lehűthetők. A szabad expanzióra érvényes entalpia-vonalak megszerkesztésénél figyelembe vették BROWN [48] adatait a különböző gázsűrűségeknél. Az 5.66. ábra egy 0,6 relatív sűrűségű földgáz expanziójára vonat-

kozik, amikor az $141,75 \cdot 10^5$ Pa nyomású és $43,3$ °C hőmérsékletű (*A*), ill. $134,76 \cdot 10^5$ Pa nyomású és $48,8$ °C hőmérsékletű (*B*) kiinduló állapotból expandál. A görbék metszéspontja a hidrátképződési görbével azt a határhelyzetet mutatja, amikor az adott gáz hidrátképződése megindul.

Az entrópia- és entalpiaadatok ismeretében a különböző sűrűségű földgázok esetére megszerkeszthetők az expanszió kezdeti és végső nyomás-hőmérséklet adat-



5.64. ábra. Különböző relatív sűrűségű földgázok hidrátképződési izotermái [47, 64]

Az SPE-AIME engedélyének felhasználásával

párjai, amelyek a hidrátképződés veszélye nélküli expanszió lehetőségét megadják. A 0,6 relatív sűrűségű földgázra ilyen diagramot mutat be az 5.67. ábra. A nagyobb nyomások területén a görbék visszafordulnak, mert a földgázok $350-425 \cdot 10^5$ Pa közötti nyomásról induló expansziója során hőmérséklet-növekedés tapasztalható, és csak ezen nyomáshatár átlépésekor csökken a hőmérséklet. Ezen a nyomásterületen ugyanis a földgázok kompresszibilitási tényezője csökken a hőmérséklet függvényében. Az 5.67. ábráról leolvashatók pl. az alábbi következtetések:

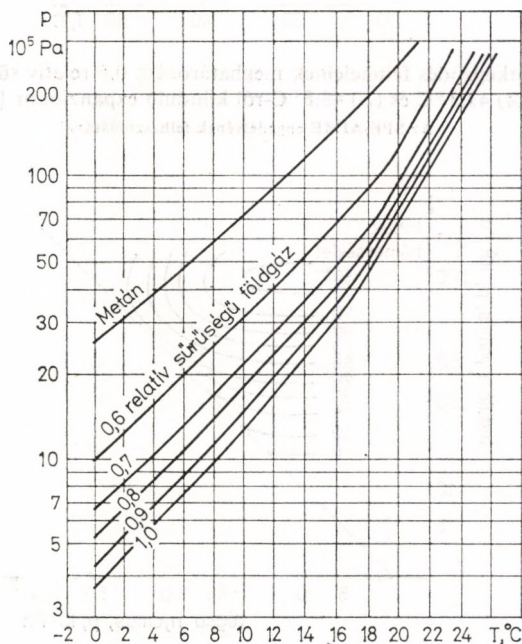
1. Egy $141,75 \cdot 10^5$ Pa induló nyomású, 38 °C hőmérsékletű és 0,6 relatív sűrűségű földgáz a hidrátképződés veszélye nélkül kb. $74 \cdot 10^5$ Pa-ra expandáltatható.

2. Ha az előbbi gáz 60 °C induló hőmérsékletű, akkor az expanszió során az atmoszferikus nyomás eléréséig sem képződik hidrát.

5.33. táblázat

A vizsgált földgázok sűrűség—összetétel adatai [47]

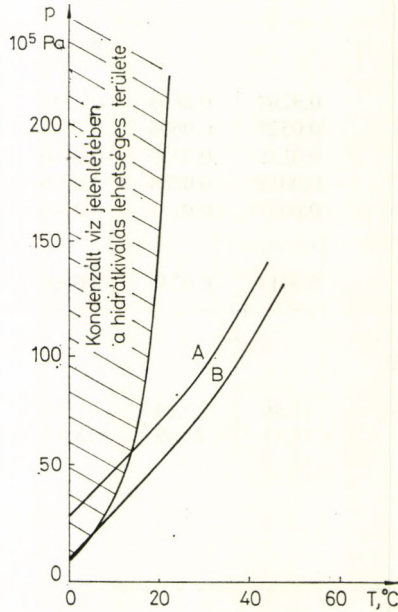
| Számított relatív gáz-sűrűség | 0,60 | 0,70 | 0,80 | 0,90 | 1,02 |
|---------------------------------------------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| összetétel | móltört | | | | |
| Metán | 0,9267 | 0,8605 | 0,7350 | 0,6198 | 0,5471 |
| Etán | 0,0529 | 0,0606 | 0,1340 | 0,1777 | 0,1745 |
| Propán | 0,0138 | 0,0339 | 0,0490 | 0,1118 | 0,1330 |
| Izobután | 0,00182 | 0,0084 | 0,0080 | 0,0150 | 0,0210 |
| n-Bután | 0,00338 | 0,0136 | 0,0240 | 0,0414 | 0,0640 |
| Pentán és nagyobb szénatomszámú homológok | 0,0014 | 0,0230 | 0,0300 | 0,0343 | 0,0604 |
| A hidrátképződés nyomása 10°C-nál 10 ⁵ Pa-ban: számított | 32,66 | 22,83 | 17,95 | 14,35 | 13,50 |
| mért | 31,81 | 22,48 | 18,45 | 15,55 | 13,15 |



5.65. ábra. Az expansió során hidrátképződés veszélye nélkül történő lehűtés határgörbéi különböző sűrűségű földgázok esetén [47]

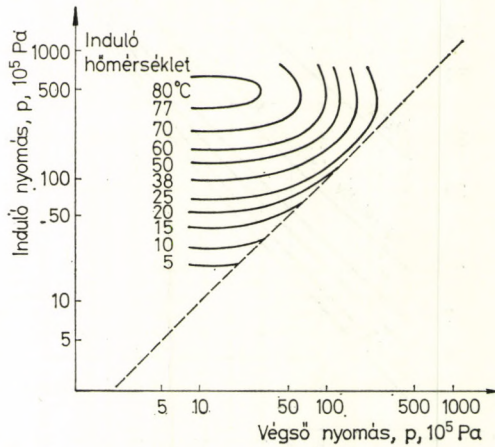
Az SPE-AIME engedélyének felhasználásával

3. Ahhoz, hogy egy 0,6 relatív sűrűségű gázt $106,5 \cdot 10^5$ Pa nyomásról $35,5 \cdot 10^5$ Pa-ra hidrátképződés nélkül expandáltatni lehessen, az induló hőmérsékletnek minimálisan 40°C -nak kell lennie.



5.66. ábra. A hidrátképződés feltételeinek meghatározása 0,6 relatív sűrűségű földgáz esetén (A) $43,3^\circ\text{C}$ és (B) $48,8^\circ\text{C}$ -ről kiinduló expansziókor [47]

Az SPE-AIME engedélyének felhasználásával



5.67. ábra. A hidrátképződés nélküli expanszió kezdeti és végső nyomás-hőmérséklet adatai 0,6 relatív sűrűségű földgázra [47]

Az SPE-AIME engedélyének felhasználásával

4. Ha a 0,6 relatív sűrűségű földgáz kiinduló paraméterei: $709,3 \cdot 10^5$ Pa és 60°C , a hőmérséklete $304 \cdot 10^5$ Pa-nál is 60°C lesz, és ennél a gáznál víz jelenlétében $86 \cdot 10^5$ Pa nyomásnál jelenik meg a hidrát.

KATZ a különböző sűrűségű földgázokra megszerkesztett hasonló diagramok alapján a módszert alkalmasnak találta arra, hogy szükség esetén bármilyen sűrűségű földgáz szabad expanziós körülményei interpolációs úton meghatározhatók legyenek, de felhívja a figyelmet arra, hogy ezek a görbék csak olyan földgázokra fogadhatók el, amelyeknek az összetétele hasonlít az 5.33. táblázatban feltüntetett gázösszetételekhez és a hozzájuk tartozó sűrűségértékekhez. Természetesen ezek a megfontolások mindig csak arra az esetre érvényesek, ha a földgázok elegendő nedvességtartalmúak ahhoz, hogy a hidrátképződés lehetősége elvileg fennálljon.

Az 5. fejezetben ismertetett gázok, ill. gázelegyek hidrátképződési körülményeinek elméleti és gyakorlati kérdései, a kialakuló szerkezet, a képződési körülmények szükséges megváltoztatása esetén az alkalmazható inhibitorok, ill. azok hatásmechanizmusa stb. a korábbi fejezetekben leírtak alapján értelmezhetők.

6. A GÁZHIDRÁTOK SZEREPÉNEK ÉS ALKALMAZÁSÁNAK NÉHÁNY TECHNOLÓGIAI ASPEKTUSA

Már a korábbi fejezetekben is – a történelmi-irodalmi összefoglalót nyújtó 1. fejezetben, a stabilitással, ill. annak befolyásolása lehetőségeivel és módjaival foglalkozó 3. fejezetben, és főként az 5.3. fejezetben – utaltunk a gázhidrátok szerepére egyes technológiai folyamatokban. Ezek sokszor olyan mérvűek, hogy – különösen a gázipar egyes technológiai fázisaiban, a termelésnél és a szállításnál – a gázhidrátok megjelenése az egyik igen komoly technológiai gond, nem kívánt jelenség, megakadályozandó tényező. Ezért nem is csodálatos, hogy pl. a földgázalkotók hidrátjaival kapcsolatos közlemények nagy részének – kivéve a kifejezetten elméleti célzatúakat – a témaválasztásában, ha nem is mindig *expressis verbis*, de mint katalizáló ok szerepelt a technológiai oldal szorító kérdése, az igény az ilyen technológiai tényezők tudományos felderítésére és a technológiai folyamatok célszerű vitelének beállítására.

A gázhidrátok technológiai szerepének és alkalmazásának fejlesztésére és az ezzel kapcsolatos körülmények további beható vizsgálatára az utóbbi két évtizedben különösen nagy hatást gyakorolt a földünk északi területein (Szibéria, Alaszka, Kanada) megindult olaj-, ill. gáztermelés, ahol a mélyben olyanok a nyomás és hőmérsékleti feltételek, amelyek lehetőséget adnak arra, hogy a porózus kőzetben a gáztartalék egyrészt eleve gázhidrátok alakjában legyen tárolva, másrészt kitermelésekor gázhidrátok nem kívánt képződése léphessen fel. Különösen sokat foglalkoztak ezzel a kérdéssel szovjet kutatók, akiknek munkáit jól foglalja össze néhány kisebb monográfia [158, 357], tematikus tudományos technikai összefoglaló [358], ill. közlemény [359], de van egyéb jelentős közlemény is [362] ebben a tárgykörben.

Jakutia északi részén a permafroszt terület igen nagy kiterjedésű. Azokban a zónákban, ahol kicsi a termikus gradiens, jelentős vastagságú rétegben szilárd hidrátformában található a földgázok. A gázhidrát-lerakódások mennyiségi viszonyait a közeg termodinamikai jellemzői határozzák meg. A porózus közegben létrejövő hidrát kiválást a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának több intézményében vizsgálták.

MAKOGON és munkatársai szerint [507] ezen a területen a hidrátzóna az üledékes kőzet felső rétegében található. SZAFIR és munkatársai [493] azt állapították meg, hogy pl. a mezozsiki gázmezőn a gáz-víz érintkezés hipszometrikus szintje – 779 és – 811 m között van. A próbafúrások alapján ezen a területen a réteghőmérséklet 8,4–12,5 °C között van. A hidrátformában megkötött gáz 98,2–98,5% CH₄, 0,034–0,12% C₂H₆, 0,0015–0,006% C₃H₈, 0,00021–0,0019% C₄, 0,00027–0,0008% C₅ szénhidrogéneket, 0,3–0,5% CO₂-ot és 0,21–0,22% N₂-t tartalmaz.

Ugyancsak a fenti szerzők állapították meg [494], hogy a szibériai Krasznojarszk és Tyumen körzetében a gázrétegek kb. azonos mélységű és korú homokkő-mész

rétege ágyazódtak, mint az üzbegisztáni természetes gázrétegek, azonban a szibériai réteghőmérséklet 9–31 °C közötti, míg az üzbegisztáni 37–59 °C között változik. Minthogy az alacsonyabb hőmérséklet a szárazabb, nagyobb metántartalmú frakciók kiválásának kedvez, a szibériai gázok szárazak, szemben a magasabb szénhidrogén-tartalmú üzbég gázokkal. A szénhidrogének hidrátjai abszorbeálódnak az üledékes kőzetben, és mintegy „lepecsételik” a gázsebeket. Észak-Szibériában a gázkészletnek mintegy 47%-a ilyen lezárt zsebekben, hidrátként tárolódik.

HOROSILOV, BUHGALTER és ZAJCEV [554] vizsgálatai szerint az orenburgi üledékre anomálishan alacsony képződési hőmérséklet jellemző, amit feltételezhetően a mezőt borító kőzetek nagy hővezető képességének kell tulajdonítani. A tároló gázösszetétele 81,6–87% C₁, 3–5% C₂, 1,3–1,8% C₃, 0,23–0,37% iC₄, 0,45–0,74% nC₄, 0,5–0,6% CO₂, 4–7,5% N₂ és 1,3–3,0% H₂S. A gázkinyerés közben jelentős a hidrátképződés veszélye. A hidrátképződés egyensúlyi hőmérsékletét lényegesen befolyásolja a gáz kén-hidrogén-tartalma. A szerzők ennek figyelembevételével egy empirikus összefüggést is szerkesztettek a hidrátképződés hőmérséklete, a gáznyomás (*p*) és a H₂S-tartalom (*c*) között:

$$T = 14,7 \lg p + 1,07 c - 15,7$$

alakban.

SESUKOV [487] közleményében arról tájékoztat, hogy a permafroszt rétegben, vagy az annak alapjául szolgáló vastag homokrétegben (BILY és DICK [510]) létrejövő hidrátképződés elhelyezkedéséről az alacsony másodlagos γ aktivitásról, a fajlagos vezetési görbék negatív anomáliáinak hiányáról, az üledék alacsony hip-szometriai szintjéből lehet következtetni, és abból a tényből, hogy az alacsonyabb nyomású helyekre nem történik gázbeáramlás. A gázhidráttartalmú üledékek jelenlétének kimutatására modellkísérletek alapján STOLL, EWING és BRYAN [504] az anomálishan nagy hangsebesség előfordulását is bizonyító erejűnek tekintik. Ezek a területeken a kutak megnyitásakor a kúthőmérséklet alacsonyabb, mint a termelési periódusban. Ezt a tényt CSERSZKIJ, MAKOGON és MEDOVSKIJ [553] azzal magyarázza, hogy a homlokzóna felszakadásakor a kútba jutó fúróiszap bizonyos mértékben elfojtja a gázt, és emiatt hőmérséklet-csökkenés lép fel, ami elősegíti a hidrátképződést. Ez a lehetőség azáltal is fokozódik, hogy a kialakuló gázfolyadék áramban igen nagy a turbulencia. A kútfejben létrejövő hidrátképződés ellen melegített fúróiszap vagy inhibitorok beadagolásával lehet védekezni.

A hidrátképződést elsősorban a kőzetnyomás, a hőmérsékletviszonyok, a rétegvíz sótartalma és a porózus közegben működő kapilláris erők energiája befolyásolja. Nagy nyomásokon és alacsony hőmérsékleteken megnő a valószínűsége a gázhidrátok megjelenésének. A porózus közegben találtak olyan tárolókat is, amelyekben 1 m³ gázhidrát 200 m³ gáznak felelt meg.

TROFIMUK és munkatársai [509, 511] ezek figyelembevételével részletezik, hogy a hidrátzónák mélysége hogyan változik a sarkokon, a trópusokon és a világ mérsékelt, ill. szubtrópusi részein. Pl. a szerves anyagok biológiai konverziója útján keletkező metán a pólusok közelében mintegy 250 m mélységben, a trópusi övezetben minimum 650 m mélységben alakul hidráttá.

TUCHOLKE, BRYAN és EWING [508] arról tájékoztatnak, hogy a szeizmikus reflexiós adatok eltéréseiből a vízszintes gáz-víz, gáz-olaj vagy olaj-víz érintkezési felületeket a tengeri üledékekben is ki lehet mutatni. A szerzők a vízszintes anomáliák eloszlási térképe alapján a tenger alatti területek geológiai szerkezetét, ill. a gáz-gáz-hidrát fázishatárnak az üledékbeni elhelyezkedését is meghatározták.

MAKOGON [503] vizsgálatai szerint az Északi-Jeges-tenger alatt már 120 m mélységben található gázhidrát réteg, amely elvegyül a tengeri üledékkel, és gázátmerezstővé teszi a réteget. JEFREMOVA és ZSIZSCSENKO [500] azt tapasztalták, hogy a Fekete- és a Kaszpi-tengerek üledékei nagy mennyiségű metánt és szén-dioxidot tartalmaznak. Ez a gázréteg a tengerfenék alatt 2–3 méterrel található. A Fekete-tenger alól kb. 2000 m mélységből vett magmintáknál a tengerfenék alatt mintegy 6,5 m-rel észlelték egy mikrokristályos szerkezetű hidrát-réteg létezését, amelyik feltehetően a hirtelen nyomáscsökkenés miatt felszabaduló gázok miatt töredezett össze, ugyanis a CH_4 -hidrát gázfelszabadulása során mintegy 180-szoros térfogatnövekedés lép fel. A felszabaduló gázok az üledékből nagyrészt a víz felé diffundálnak, és a tengerfenék alatt mintegy 2–3 méterre összegyűlnek. Ha a gázok kénhidrogént és magasabb szénhidrogéneket is tartalmaznak, tapasztalat szerint a hidrátok szétrétegződnek, a metán hidrátja mintegy 500 méterrel mélyebben, az 5°C körüli hőmérsékletű rétegben gyűlik össze.

Óceáni medencékben bizonyos mélységben nem ritka a $300 \cdot 10^5$ Pa nyomás és a maximálisan $+5^\circ\text{C}$ hőmérséklet. Ilyen körülmények között a gázok migrációjuk, ill. diffúziójuk során megszilárdulnak. A Szovjetunió területén a szilárd hidrátformában tárolódott földgáz mennyiségét mintegy 10^{14} m^3 -re becsülik. Ennek a gáznak a hasznosítása csak úgy oldható meg, ha a hidrátba zárt gázt réteggörülmények között tudják felszabadítani, és így kerül a gázvezetékbe. Ekkor ugyanis a kitermeléshez szükséges felszerelések nem különböznek lényegesen a normál gázkutak felszerelésétől.

A gázhidrátok rétegvizonyok közötti megbontása több módszerrel történhet. Az egyik megoldás, hogy a rétegnomást olyan értékre csökkentik, hogy a gázhidrát a réteghőmérsékletnél elbomoljon. A másik alkalmas megoldás szerint a hidrátlerakódást részben, vagy teljes egészében fel kell melegíteni olyan hőmérsékletre, hogy az a rétegnomásnál elérje a hidrát bomlási hőmérsékletét. A harmadik lehetőség az, hogy a hidrát bomlását elősegítő katalizátorokat juttassanak a hidrát-fázisba, lehetőleg a termelőréteg alá.

Elvileg legegyszerűbb megoldás a rétegnomás csökkentése lenne. Ha azonban túl kicsi a hőmérséklet és sok a földgázban a nehéz komponens, akkor nagy nyomáscsökkentést kell biztosítani. A módszer azonban csak akkor eredményes, ha a rétegnek jó a permeabilitása, mert különben a termelőkút igen kis hozamú.

A gázhidrát-réteg részleges vagy teljes melegítésekor a felszabaduló gázt azonnal el kell vonni, hogy a rétegnomás ne növekedjék meg jelentősen, mert ebben az esetben veszélyes gázkitörés léphet fel. A rétegek felmelegítése víz, gőz vagy meleg gáz bevezetésével történhet, vagy olyan anyagoknak a termelő réteg alá juttatásával, amelyek a rétegvízzel reakcióba lépve hőt termelnek. Leggazdaságosabbnak a meleg termálvíznek a termelőréteg alá történő benyomása mutatkozik, természetesen csak akkor, ha a közelben elegendő mennyiségben található ilyen termálvíz.

A szibériai permafroszt réteg mocsaras, kis hőmérsékletű, vastag hóréteggel borított tagja. A fagyott felszíni réteg több száz méter vastag, így a gázkutak és a vezetékrendszer kiépítése rendkívül nagy erőfeszítésekkel jár, és fennáll annak veszélye is, hogy egyrészt a felszínre jövő gáz a vezetékben vagy már a kútfejben ismét hidráttá alakul, másrészt a kitermelés során a termelőkút környezetében bekövetkezett olvadás miatt a kút fala széteshet. E rendkívüli nehézségek és a természeti körülményeket is esetlegesen irreverzibilisen megbontó tényezők miatt a szilárd földgáz kitermelése csak igen jól meggondolt és tervezett, ill. szervezett, összehangolt munkával lehetséges.

Az északi területeken működő gázkutak megnyitásokor és üzemeltetésekor előforduló hidrátképződés ellenőrzési módjait GYEGTYAREV és BUHGALTER [501] 1976-ban megjelent könyvében foglalta össze.

BUHGALTER korábbi munkájában [499] a kalugai alsó tárolórétegben levő, csúcsrezervoárként használt gáztároló hidrátellenőrzési és inhibíciós módszereiről ad tájékoztatást.

A gázhidrátok jellemző tulajdonságait megismerve nyilvánvaló, hogy a gáztárolás porózus közegben és esetlegesen gázhidrátos alakban történő lehetősége ugyancsak felmerült a kutatók gondolataiban, és amelyekre vonatkozólag szintén jelent meg jó néhány közlemény és javasolt elgondolás [50, 158, 289].

A következőkben — éppen mert hazánkban is szinte kizárólagosan a földgázipar a gázhidrátproblémák gyűjtőhelye — főként a gázhidrátoknak a földgáztermeléssel és szállítással kapcsolatos technológiai szerepéről és alkalmazási lehetőségeről fogunk egy rövid összefoglaló képet nyújtani, és csak kevésbé térünk ki az egyéb területekre, pl. a víz demineralizáció (édesvíz-előállítás) gázhidrátos módszereire, a gázhidrátokkal kapcsolatos kémiai technológiai módszerekre, mint pl. a gázok elválasztási lehetőségeire gázhidrátos úton, a kompresszor nélküli gáznyomásnövelés lehetőségeire, gázok szárítási lehetőségeire, ködök, felhők megszüntetésére, szénbányákban gázkitörések meggátlására gázhidrátok képzése útján stb.

6.1. A gázhidrátok szerepe és alkalmazása a földgáziparban

A gáziparban a gázhidrátokkal kapcsolatos problémák csak a földgáziparban, elsősorban a *földgáz termelésénél* és a *földgáz szállításánál* merülnek fel, mind a gáznemű, mind pedig a folyékony halmazállapotban történő továbbításnál. Ugyanakkor egyre fontosabbá válik a gázhidrátos módszer alkalmazása a gáztárolás kimerült telepekbeni megvalósításánál, úgyszintén az előkészítési stádiumban a gáz tisztításánál, ill. a gáz és folyadék halmazállapotú komponensek elválasztásánál.

A termelt, ill. szállított gázok hidrátosságait lényegesen befolyásolja a földgázok ún. inerttartalma, amely az 5–10 mól%, vagy annál nagyobb mennyiségben jelenlevő nitrogén-, szén-dioxid- és kén-hidrogén-tartalmat jelenti. A világ valamennyi földrészen gyakori az inerttartalmú földgázok előfordulása, amint az TÖRÖK [492] összefoglalójából is kitűnik. Hazánkban a 90 gázelfordulás 200 telepén vannak inerttartalmú földgázaink.

6.1.1. A gázhidrátok és a földgáztermelés

A földgáztermelés gázhidrátokkal kapcsolatos problémáihoz kötődő kérdések két alapvető kérdéscsoportra oszthatók. Ezek közül az egyik:

- keletkezhet-e, ill. ha igen, milyen körülmények között, gázhidrát magában a porózus köztszerkezetű mélységi tároló rétegben;
- általában befolyásolja-e a porózus közeg, ill. ha igen, milyen mértékben és irányban a hidrátképződés körülményeit.

A másik kérdéscsoport:

- mik a feltételei a gázhidrát-dugó kialakulásának a gáztermelő csőben;
- milyen módon lehet kiküszöbölni ezek keletkezését.

Vizsgáljuk meg ezeket a kérdéseket a fenti sorrendben.

A porózus közeg szerepe a gázhidrátképződésben

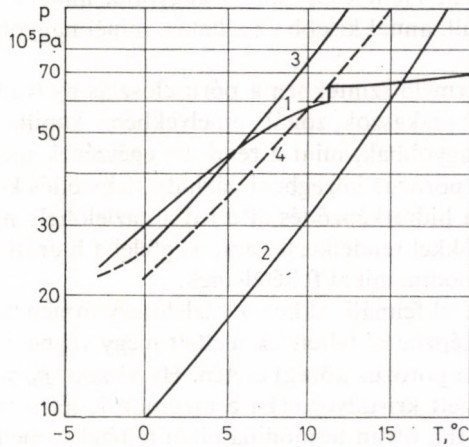
A porózus tároló kőzetbeni mélységi gázhidrátképződés problémájával legrésztetesebben a moszkvai Gubkin Olajkémiai és Gázipari Egyetemen foglalkoztak. Az ottani és a velük kapcsolatban dolgozó kutatók munkáját foglalja össze a MAKOGON és munkatársai által írt három [157, 158, 358] és a GYEGTYAREV és munkatársai által összeállított monográfia [357]. Az előbbi monográfiák főképpen a technológiai folyamatok irányításához elengedhetetlenül szükséges elméleti-kísérleti alapok kimunkálásának összefoglalásai, míg az utóbbi jóval kifejezettebben technológiai aspektusú, részletesebben tárgyalja a problémák effektív megoldásának gyakorlati módjait.

MAKOGON és munkatársainak vizsgálatai azért voltak különösen érdekesek, mert első ízben végeztek effektív kísérleti vizsgálatokat és számításokat a gázhidrátok porózus közegbeni létrejöttére, keletkezésére, ill. mélybeni felhalmozódási lehetőségére vonatkozólag. MAKOGON [358, 360] kísérleti vizsgálatait $270 \cdot 10^5$ Pa nyomásig, $300 - 980 \text{ cm}^3$ -es nyomástartó és a hőmérséklet állandóságát jól biztosító berendezésekben elhelyezett különböző, főként kvarchomokból álló porózus közegekkel végezte. A kvarchomokot olyan termelő rétegekből vették, amelyeknek a termodinamikai paraméterei megfeleltek a hidrátképződés lehetőségeinek, és amelyeket megfelelő módon telítettek gázzal és vízzel. A folyamat ellenőrzését a nyomásváltozás, ill. az elektromos ellenállás változása útján végezték, de alkalmazták a hidrát feletti gázösszetétel, valamint a hidrátképződési folyamat során fellépő hőmérsékletugrások vizsgálatát is, sőt vizuálisan is nyomon követték a folyamatot.

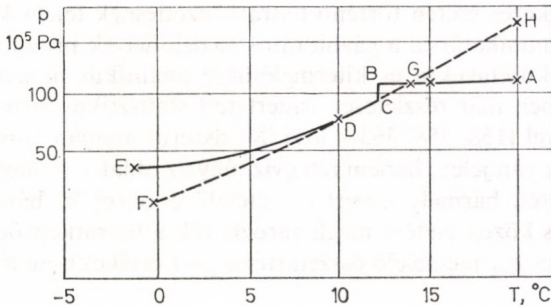
Az így nyert eredményeket mutatja be a 6.1 és 6.2. ábra. A 6.1. ábrán a kis kezdeti nyomásokhoz tartozó $p-t$ görbék láthatók a porózus közegbeni hidrátképződési folyamatra egy 0,6012 kezdeti relatív sűrűségű gáz hidrátjára (1. görbe), ugyanezen gázhidrátra szabad gáz-víz érintkezés esetére (tehát nem porózus közegre, 2. görbe), metán-hidrát-víz rendszerre nem porózus közegre (3. görbe) és

metán-hidrát – víz rendszerre porózus közegben (4. görbe). Az ábráról látható, hogy a porózus közegbeni esetre és a nem porózus közegbeni esetre vonatkozó görbék nem esnek egybe.

Ugyancsak ez látható a 6.2. ábrán is, ahol az FH görbe a nem porózus, a $BCDE$ görbe pedig a porózus közegbeni viszonyokat mutatja be metán-hidrát – víz rendszerre.



6.1. ábra. A porózus közegbeni hidrátképződés nyomás- és hőmérsékletfüggése kis kiindulási nyomásoknál [358]



6.2. ábra. Metánhidrátok képződésének egyensúlyi feltételei szabad víz-gáz] kontaktus ($F-H$ görbe) és porózus közeg ($BCDE$ görbe) esetén [358]

szer esetére. Az ábrán a B pont mutatja a porózus közegbeni hidrátképződés kezdeti $p-t$ értékét. A CD görbe mentén hidrát képződik a porózus közegben, amikor $p_h < p_g$, azaz a hidrát feletti p_h vízgőznyomás kisebb, mint a tiszta víz gőznyomása a porózus közegben, a DE görbe mentén pedig hidrát képződik a porózus közegben, amikor $p_h > p_g$.

A 6.2. ábra egyébként azt is jól mutatja, hogy a kristályosodási centrumok létrejötte a porózus közegnek a hidrátképződés feltételeire gyakorolt hatása csökkenését, ill. megszűnését okozza, mert ezek a feltételek ekkor már a szabad gáz-víz érintkezési felületnek megfelelő feltételekkel azonosak (lásd a CD szakaszt, ahol

a két görbe együtt fut). A kristályosodási centrumok jelenléte esetén tehát a porózus közeg hatása a hidrátképződés feltételeire $p_h \leq p_g$ esetében megszűnik, míg $p_h \geq p_g$ esetén ez a hatás a hidrátképződési folyamatra arányosan nő a két nyomás különbségével.

MAKOGON vizsgálatai során ugyancsak kimutatta, hogy a porózus közeg hatása a hidrátképződés kezdeti feltételeire annál nagyobb, minél kisebb a közepes effektív kapilláris sugár, ill. annál kisebb ez a hatás, minél nagyobb a nyomás és a gáz moláris tömege.

A valóságos gáztermelő szintekben a póruselozslás nyilván nem egyenletes, sőt mindig léteznek helyi szakaszok, zónák, amelyekben a kapilláris sugarak akár 1–2 nagyságrenddel is nagyobbak, mint a rendszer egészének megfelelő átlag. Ezek a szakaszok lesznek a porózus közegbeni gázhidrátképződés kezdetének centrumai, amelyekből azután a hidrátképződés áterjed a gázlelőhely minden olyan részére, amely olyan jellemzőkkel rendelkezik, ami megfelel a hidrátképződés adott körülmények közötti termodinamikai feltételeinek.

Ha a $p_h < p_g$ feltétel fennáll, akkor a gázlelőhely átmenete gázhidrátos szerkezetűbe olyan hidrátképződési feltételek mellett megy végbe, mint a szabad gáz-víz érintkezés (tehát nem porózus közeg) esetén. Ha viszont $p_h > p_g$, sőt, ha a mikropórusokban keletkezett kristályosodási centrumok is jelen vannak, a gázlelőhely átmenete a gázhidrátba olyan termodinamikai feltételek mellett megy végbe, ami a p_h hidrátfeletti gőznyomásértéknek felel meg. Így tehát $p_h \leq p_g$ esetén a gázhidrátos lelőhelyek kiterjedését meg lehet határozni képződésük feltételeiből olyan termodinamikai paramétereknél, amelyek a szabad gáz-víz (tehát nem porózus közegbeni) érintkezés esetén történő hidrátképződésnek felelnek meg.

MAKOGON és munkatársai a gázhidrátos gázlelőhelyek prognosztizálására, ezen keresztül reális kutatásukra és kitermelésükre analitikus módszereket dolgoztak ki a 4.2. fejezetben már részletesen ismertetett statisztikus termodinamikai módszerek segítségével [158, 358, 363–365]. Módszerük alapján, ismerve a víz – vagy ha nem tiszta víz van jelen, hanem rétegvíz, úgy az oldat – telített vízgőznyomásának a csökkenését, bármely ismert összetételű gázelegy és bármely folyadéktelítetttségű porózus közeg esetére meghatározhatók a hidrátképződés kezdeti egyensúlyi feltételei (azaz a megfelelő összetartozó $p-t$ értékek), amelyek a hidrát létezése

$$\ln \frac{p_{H_2O} - \Delta p_{por}}{p_{H_2O}^{\circ}} = \frac{n}{(1+n)m} \ln \left(1 - \sum_{A,B,C} \Theta_1\right) + \frac{1}{(1+n)m} \ln \left(1 - \sum_{A,B,C} \Theta_2\right) \quad (6.1)$$

termodinamikai feltételeinek felelnek meg.

(6.1) egyenletben p_{H_2O} a víz telített gőznyomása, $p_{H_2O}^{\circ}$ ugyanez az elméletileg üres kristályhidrát rácscsúcson felett, Δp_{por} a víz feletti telített gőznyomás csökkenése a porózus közegbeni kapilláris emelkedés esetén, Θ_1 és Θ_2 az üregek betöltöttségi foka, n a nagy üregek és a kis üregek számának a viszonya, m pedig az egy üregre eső vízmolekulák száma.

(6.1) megoldható analitikusan és grafikusán is, ha az egyenlet bal és jobb oldalának hőmérsékletfüggését felvesszük. Ez esetben a két függvény által meghatározott görbék metszéspontjának megfelelő értékek adják meg a hidrátképződés egyen-

súlyi feltételeit a porózus közegben. A számítások megkönnyítésére jól használható a

$$\lg p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = a + b \lg T - \frac{c}{T} \quad (6.2)$$

egyenlet, ahol a , b , és c értéke rendre a H_I hidrátstruktúrára: $-47,35031$; $+20,22408$; $+299,8385$; a H_II hidrátstruktúrára: $-52,7149$; $+22,09367$; $84,09853$.

A hidrátképződés kezdeti feltételeire kapott egyensúlyi adatok segítségével és azok változásából a kút körüli rétegben tehát meghatározható a hidrátképződési zóna lehetséges sugara és az a hidrátmennyiség is, ami a kút működése során adott időintervallumban összegyűlhet, sőt értékelhető a gázhidrátok képződése miatt fellépő áteresztőképesség-csökkenés is. Mindezek ismerete nyilvánvalóan megkönnyíti a tervezést, ill. lehetőséget ad a gázhidrátképződés megelőzésére alkalmas módszerek célszerű felhasználására.

MAKOGON és munkatársai [364] megállapítása szerint a hidrátok jelenléteben és az anélküli áteresztőképesség (K_h és K_0) viszonya, az ún. *relatív áteresztőképesség* a

$$\frac{K_\text{h}}{K_0} = (1 - S)^2 = \left(1 - \frac{S_\text{h} - S_\text{v}}{1 - S_\text{h}}\right)^2 \quad (6.3)$$

összefüggés szerint függ a pórusterfogot hidráttelítettségétől (S_h) és víztelítettségétől (S_v).

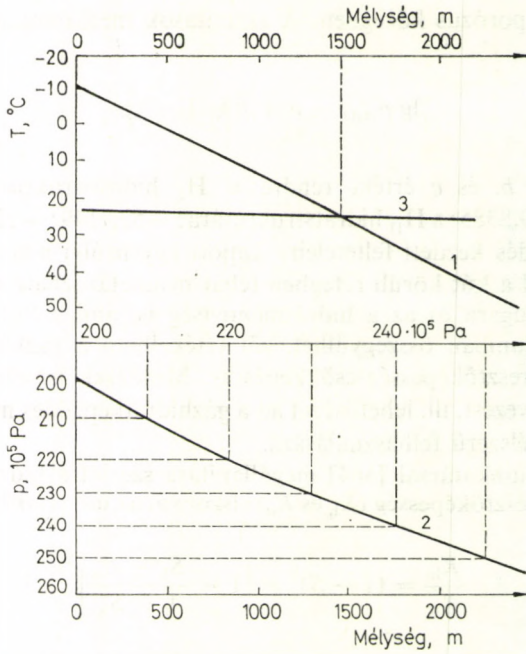
Összefoglalva most már az elmondottakat, válaszolhatunk a fejezet elején feltett két kérdésre, éspedig mindkettőre igennel; megfelelő körülmények között keletkezhet gázhidrát a mélybeni tároló rétegben, és a porózus közeg $- p_\text{h} > p_\text{g}$ feltétel fennállása esetén – hatással van a hidrátképződés kezdeti körülményeire.

A mélybeni gázhidrátképződés ugyanakkor adott térfogatban nagyobb gáztartalmot is jelent, mint ha a gáz csak gáznemű állapotban volna jelen a rétegben. MAKOGON megállapításai szerint a gázhidrát-állapotbani gáztartalom 4–9-szerese is lehet a tiszta gázállapotbaninak.

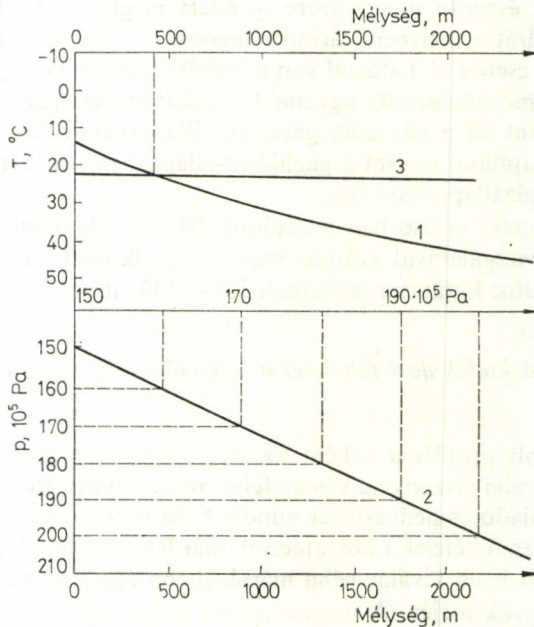
A porózus kőzetek, elsősorban a zeolitok felületén kialakuló hidrátképződés körülményeinek vizsgálatával számos szerző foglalkozott. Közülük elsősorban SCSEBAKOVA és BÜK kutatásai jelentősek [514–517, ill. 512–513].

A gázhidrát dugó kialakulási feltételei a termelőcsőben és az ellene alkalmazott módszerek

A címben vázolt probléma főként az északi területek gázlelőhelyein fontos, amennyiben itt a talaj viszonylag vastag felső része szinte örökké fagyott, így a mélyből felfelé haladó és nedvességet mindig tartalmazó nagynyomású gáz könnyen kerülhet olyan feltételek közé, amelyek már lehetővé teszik gázhidrátok kiválását. Előfordulhat ilyen kiválás néha mérsékeltébb éghajlati területeken is, különösen kemény fagyok idején. A megoldással kapcsolatos vizsgálatokról – sajátjaikról és másokéről – legrészletesebben GYEGTYAREV, LUTOSKIN és BUHGALTER számoltak be monográfiájukban [357].



6.3. ábra. A hidrátképződés lehetséges maximális mélységének meghatározására szolgáló diagram nem működő gázkút esetén [357]



6.4. ábra. A hidrátképződés lehetséges maximális mélységeinek meghatározására szolgáló diagram működő ($900 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{nap}^{-1}$ hozamú) gázkút esetén [357]

A gázhidrátképződés megakadályozására szolgáló alapvető tevékenység a hidrátképződés feltételeinek (hidrátösszetétel, nedvességtartalom, nyomás és hőmérséklet) az általános ismerete — erről, ill. ennek meghatározásáról a 3–5. fejezetben már részletesen szoltunk —, és ennek alapján annak előrejelzése, hogy a hidrátképződés lehetősége milyen mélységben léphet fel. Ehhez természetesen még ismerni kell azt is, hogy milyen a hőmérsékleteloszlás és a nyomáseloszlás a kútban.

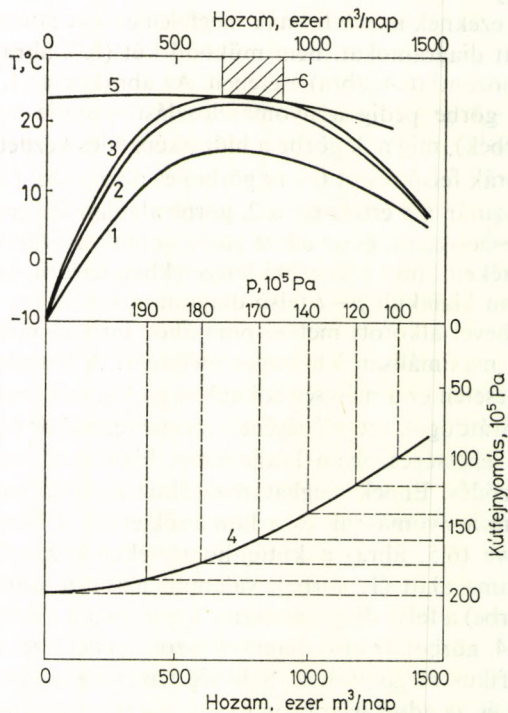
Nézzük meg az ezeknek az adatoknak megfelelően egy adott gázra és gázkútra, ill. hozamra felvett diagramokat, nem működő kút (6.3. ábra) és a működő kút (900 ezer m^3 /nap hozam) (6.4. ábra) esetében. Az ábrákon az 1. görbe a hőmérséklet-eloszlást, a 2. görbe pedig a nyomáseloszlást mutatja be a kút hosszában ($t-m$ és $p-m$ görbék), míg a 3. görbe a hidrátképződés kezdeti feltételeit megadó $p-t$ görbe. Az ábrák felső részét ($t-m$ görbe) és alsó részét ($p-m$ görbe) először külön veszik fel, azután a p értékeket a 2. görbe alapján áttranszformálják a középen húzott új p abszcisszára, és az adott gázra vonatkozó hidrátképződési kezdeti feltételek p és t értékeit (amit a korábbi fejezetekben leírt módon kaphatunk meg) erre az így újonnan kialakult $p-t$ felső diagramra veszik fel. Ez lesz a 3. görbe, aminek az 1. görbével alkotott metszéspontjához tartozó mélységérték a hidrátképződés keresett maximálisan lehetséges mélysége. A két ábráról látható, hogy nem működő kút esetén ez a mélység sokkal nagyobb, mint működő kút esetében.

A keletkező hidrátugók megelőzésének megtervezésekor figyelembe kell venni azt, hogy esetleg lehetséges olyan kúthozamot biztosítani, amelynél elkerülhető lehet a hidrátképződés. Ennek meghatározásához kísérleti vagy számítási úton meg kell határozni a nyomásnak és a hőmérsékletnek a hozamtól való függését a kútfejen. Felvéve (6.5. ábra) a kútfej-hőmérséklet hozamfüggését (t_y -hozam) a kísérlet időtartama alatt (1. görbe), valamint az ettől számított 1 és 3 hónap múlva (2. és 3. görbe) a felső diagramrészre, úgyszintén a kútfejnyomás hozamfüggését (p_y -hozam; 4. görbe) az alsó diagramrészre, rendelkezésre állnak a termelési alapadatok a grafikus megoldáshoz. Szükség van még a hidrátképződés kezdeti feltételeit megadó és az adott gázra vonatkozó $p-t$ függvénynek a felső diagramra való felvételére. Ez az előbbi két ábrához hasonlóan úgy történik, hogy az alsó diagram p értékeit a p_y -hozam görbe szerint feltranszformáljuk a felső diagramra, így kialakul a felső diagram új abszcisszája és vele az új $p-t$ diagram, ahova már a hidrátképződés kezdeti feltételeit megadó összetartozó $p-t$ értékek felvehetők. Ezt ábrázolja az 5. görbe. Látható, hogy a 3. görbe és az 5. görbe keresztezik, azaz két ponton metszik egymást; az e két pontnak megfelelő hozamok közötti rezsim esetén elkerülhető, ill. nem valószínű a hidrátképződés.

Az ábráról azonban az is látható, hogy ez a helyzet pl. 1 hónapos kútműködés esetén még nem áll fenn — amikor ugyanis a kúttalp körüli réteg és ennek következtében a kútfej hőmérséklete még nem emelkedett eléggé meg —, a két görbe (a 2. és 5.) ekkor nem metszi egymást.

Általában tehát a hozam megfelelő betartása mellett is, legalábbis eleinte, feltétlenül szükséges a hidrátképződés három alapfeltétele — nagy nyomás, kis hőmérséklet, szabad víztartalom — közül legalább egynek is a megfelelő megváltoztatása. Erre négy alapvető módszer állhat rendelkezésre: a nyomás csökkentése, a hőmérséklet növelése, a gáz vízmentesítése és inhibitorok alkalmazása, de léteznek egyéb speciális módszerek is.

Az inhibitorok alkalmazásával és annak elveivel a 3.2. fejezetben ugyancsak részletesen foglalkoztunk, így itt inkább csak néhány, a technológiával kapcsolatos kérdésre térünk ki. Az inhibitor adagolásánál nyilvánvalóan az a lényeg, hogy az inhibitor a gázhidrátképződés helye *előtt* kerüljön bele az áramló rendszerbe. Ez a kútbani gázhidrátképződés veszélye esetén azt jelenti, hogy a kúttalphoz kell el-



6.5. ábra. A gázhidrátképződés elkerülését lehetővé tevő kúthozam meghatározására szolgáló diagram [357]

juttatni az inhibitorot (sóoldatot, glikolt, metanolt) akár a termelőcső körüli térbe bejuttatva azt, akár olyan külön csövön keresztül (pl. [336]), amelynek végén megfelelő berendezés biztosítja az inhibitoroldat porlasztását. Éppen a porlasztás lehetősége miatt ez a megoldás általában nagyobb határfokú.

Az inhibitor fajtájának megválasztásánál nemcsak az egyes inhibitorok elméleti effektivitása a döntő. Szerepet játszanak ebben a legkülönbözőbb tényezők, mint pl. az előállítás módszere és lehetősége, a szállítási kapacitás, a regenerálhatóság, a mérgező hatás, a kúthoz történő egyedi vagy központosított inhibitorhozzávetés lehetősége, a várható korróziós jelenségek, az inhibitoroldat esetlegesen hőhordozóként való felhasználásának lehetősége, az egyes technológiai fázisok – a termelés, gyűjtés, előkészítés, továbbítás stb. – igényei, sőt északon még az időjárás által támasztott nehézségek is, pl. a hőszigetelés szükségessége, a szállítás esetleges akadályoztatása is. Csak az egyedi helyzet és mindezek komplex

ismeretében lehet az adott inhibitor megválasztása kérdésében dönteni, általános megoldás nemigen várható.

Az inhibitoros módszert egyébként főképpen a hidrátképződés megelőzésére szokták használni. Már kialakult hidrátdugó esetén ez a módszer csak akkor alkalmazható, ha a kivált gázhidrát még nem zárta le a termelőcső teljes keresztmetszetét. Ekkor megfelelő adag (200–400 dm³) inhibitoroldat, főként metanol vagy CaCl₂ egyszeri beadolásával, majd megfelelő idő után a levegőbe történő kifúvatással a hidrátdugó megszüntethető.

Ha a kivált hidrát már az egész keresztmetszetet hosszabb szelvényben eltömte, sőt ha benne még szilárd részecskék (homok, agyag stb.) is vannak, amelyek a bomlást akadályozzák, más – általában *kimelegítéses* – módszert kell alkalmazni.

Erre vonatkozóan különböző műszaki megoldások állnak rendelkezésre, amelyeknél a kimelegítés történhet meleg gázzal, ill. melegített inhibitoroldattal végrehajtott cirkulációval vagy eleve beépített csőkimelegítő berendezésekkel, mint legeffektívebb és legegyszerűbb módszerekkel.

Az említett két alapvető módszeren kívül léteznek egyéb speciális módszerek is. Az egyik ilyen módszer a termelőcső falának *hidrofób bevonattal* való ellátása. Ez két célt szolgál; egyrészt azt, hogy csökkentse a cső felületi durvaságait, és így mechanikailag is csökkentse az esetlegesen képződő gázhidrát és a cső közötti tapadást, másrészt a bevonat hidrofób sajátosságai miatt a víz nem, vagy csak sokkal kisebb mértékben tud adszorbeálódni a csőfalakra, ezért a kristályképződés csak a közönséges körülményekhez képest olyan szigorúbb feltételek mellett valósulhat meg, amelyek a rendes munkateljesítmény esetén általában már nem lépnek fel [367, 368]. Erre a célra a legalkalmasabbnak bizonyult a nyersolaj, különösen azok a fajták, amelyek sok aszfaltént és kátrányt tartalmaznak, de történtek már kísérletek felületaktív anyagok alkalmazására is.

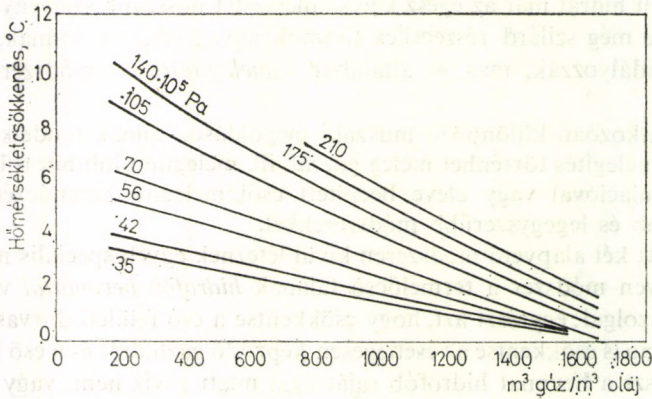
A hidrofób olajfilm felvitele a csőfalra történhet az olajjal való előzetes kezelés útján – ebben az esetben bizonyos idő elteltével – általában 4–7 naponként – a kezelést ismételni kell, mert az áramló rendszer és a benne levő kis szilárd szemcsék, valamint a képződött és felfelé mozgó kis hidrátszemcsék lassan „letörlik” a bevonatot a falról.

Alkalmazható a hidrofobizáló ágens úgy is, hogy azt közvetlenül a gázhoz adagolják. A gázhoz adagolt nyersolajnak a hidrátképződés hőmérsékletére gyakorolt hatását mutatja be a 6.6. ábra [357], amelyből látható, hogy relatíve minél több az olaj a gázban és minél nagyobb a nyomás, annál nagyobb a hőmérséklet-csökkenés mértéke. Ez utóbbi módszer alkalmazása egyébként megfelelő elővigyázatosságot igényel, mert a továbbfeldolgozásnál, ill. előkészítésnél az olaj gondokat okozhat.

A termelőcsőbeni hidrátképződés megakadályozására szolgáló többi módszer nem a gázhoz adagolt egyéb komponensek hatásán, hanem *termikus hatásokon*, a cső egészének vagy egy részének melegítésén [369–372] alapul. Ez történhet égetéses vagy elektromos módszerekkel, melegített szénhidrogén-folyadékok – petroléum, Diesel-olaj – vagy már eleve meleg termálvizek cirkuláltatásával, sőt, esetleg mindezek nélkül, a lehűlés megakadályozásával a cső megfelelő szigetelése útján (vákuum-, vagy porózus anyagokat is tartalmazó vákuumköpennyel).

Számos irodalmi utalás található a termelőcsövekben bekövetkező hidrátképződés folyamatának, ill. megelőzésének leírására.

MEDOVSKIJ [522] közleményében egy speciális védőcső-liftcsőpár beépítéséről ad számot, amelynek segítségével a fúróiszapot részben 25–30% CaCl_2 -tartalmú oldattal helyettesítették. CSERSZKIJ és munkatársai [521] ugyancsak CaCl_2 -tartalmú fúróiszapot használtak a kút perforálásánál, de metil-alkoholt, ill. etilénligkolt vagy ez utóbbiak elegyét is megfelelő arányban beadagolták a termelőrétegbe.



6.6. ábra. A gázhoz adagolt nyersolajnak a hidrátképződés hőmérsékletére gyakorolt hatása [357]

KOLODEZNYI és társai [520] szerint egy $1-3 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{nap}$ termelékenységű gázkútnál $5-10 \text{ m}^3$ inhibitor szükséges, akár 30%-os CaCl_2 -oldat, akár metanol és 30% CaCl_2 -oldat 1 : 9 arányú elegyből ahhoz, hogy a kút hidrátképződés veszélye nélkül dolgozhasson, amikor is a kútfej hőmérséklete elég meleg lesz ahhoz, hogy ott ne képződhessen hidrát. SZAJFEJEV [419] egy $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletű gázmezőn levő kút biztonságos üzemeltetésére a kompresszorvezetéken keresztül juttatta be a metanolt egy ellenáramú, túlfolyórendszerű adagolóberendezéssel. A vezetékbe egy golyós szelep–visszacsapó szelep rendszer volt beépítve, amely működésbe lépett, amikor a gáz nyomása 10–15 bar-ral csökkent. Ezzel az adagolóberendezéssel a metanolszükséglet kb. $0,5 \text{ dm}^3/1000 \text{ m}^3$ gáz értékű volt. KIJKO és munkatársai [421] egy folyamatos működésű inhibitoradagoló berendezést ismertettek. Készülékük 320 bar nyomáson működött 6 és 12 adagolónyílással. A szivattyú maximális teljesítménye $50 \text{ dm}^3/\text{perc}$ volt, az egyes fúvókák teljesítménye $0-1,6$ és $1-6,3 \text{ dm}^3$ volt percenként. VASZILJEV és munkatársai [523] ugyancsak metil-alkoholos inhibíciót alkalmaztak a gázhidrátoknak geológiai üledékekből való kinyerésénél. CLARK [529] az alkoholinjektálás automatikus ellenőrzési módját ismertette a disszertációjában. CIEMOCHOWSKI és BISHOP [556] olyan érzékelő rendszert szerkesztettek, amely a gázáram nedvességtartalmát és hőmérsékletét folyamatosan jelezte, és kellő időben megindította a hidrátinhibitor beadagolását is.

6.1.2. Gázhidrátok és a földgázszállítás

A mérsékelt éghajlati zónában történő földgáztermelés esetén a hidrátképződés fő veszélye nem a csöbenni, hanem a kútfejtől induló leválasztó, gyűjtő, előkészítő vagy szállító vezetékbeni hidrátképződés. Ezek meggátlásának első és legfőbb módszere a gázhidrátképződés legalapvetőbb feltételének a megszüntetése, vagyis a gáz szabad víztartalmának a megkötése adszorpciós vagy abszorpciós módszerrel, esetleg kémiai reakción keresztül vagy kifagyasztásos módszerrel, ahol éppen gázhidrátképzéses úton történhet a gáz víztartalmának megkötése és leválasztása [81]. Ha a vízmentesítés nem tökéletes, és a gáz nedves és inhibitort sem tartalmaz, csőszűkületek után, hideg szakaszok, helyi nyomásnövekedés, rossz hőszigetelés miatti lehűlés vagy fojtószelep utáni lehűlés lehetősége esetén a vezeték adott helyén vagy helyein gázhidrátképződés lép fel.

A szállítóvezetékbeni hidrátképződéssel kapcsolatos technológiai gondok elhárítására, és főként megelőzésére a hidrátképződés feltételeinek ismeretén kívül – amiről a korábbi fejezetekben már részletesen szoltunk – a tervező és üzemeltető számára egyaránt a legfontosabb a *hidrátképződés lehető, ill. valóságos helyének vagy helyeinek a megállapítása*, ill. ott esetlegesen a *hidrátképződés idejének, mennyiségének* és a képződés *sebességének* a becslése. Ehhez ismerni kell mindezekelőtt a gáz összetételét és a távvezeték technológiai üzemének megfelelően a nyomás, a hőmérséklet és a nedvességtartalom változását a távvezeték hosszában.

A 6.7. ábra [361] bemutatja ezeket az adatokat egy 0,6 relatív sűrűségű, $50 \cdot 10^5$ Pa indítónyomású és 40°C induló hőmérsékletű, inhibitor nélküli gázt szállító, szelvénycső nélküli, $L = 150$ km-es távvezetékre. A pont-vonallal jelzett görbe a gáz telítettségi vízgőztartalmának a változását adja meg a távolság függvényében (amit az 5.56. ábra alapján számíthatunk ki), a ponttal jelzett görbe a hidrátképződés egyensúlyi hőmérsékletének a távolságfüggését mutatja be (amelyet az 5.65. ábra alapján [65, 291, 361] lehet kiszámítani), a szaggatott vonal pedig a gáz vízgőztartalmának a távolságfüggését szemlélteti, egyben a vízszintes szakaszokon egyértelműen mutatva az első és második lehetséges hidrátképződési helyet.

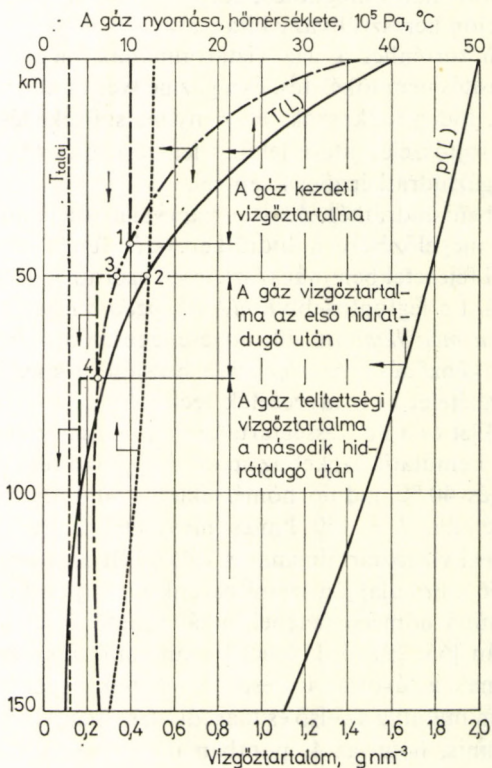
Nyilvánvaló ugyanis, hogy az 1. pontban indul meg a vízgőz kondenzációja még gázhidrátkiválás nélkül. A gáz vízgőztartalma így csökken, és a hidrátkiválás annál a vízgőztartalomnál indul meg, ahol a $t(L)$ görbe és $t_{\text{hidrátképz.}}^{\text{egyens.}}(L)$ görbe metszi egymást, azaz a két érték egyenlővé válik egymással, és a gáz is telített. Esetünkben ez 50 km-nél valósul meg. A gázhidrátkiválás során természetesen a nedvességtartalom még kisebb lesz, hiszen a víz a gázhidrátváz képződésére fordítódott. A 4. pontnak megfelelő távolságban – kb. 75 km-nél – ugyancsak várható gázhidrátképződés, mert az áramló gáz nedvességtartalma itt újból azonos lesz a gáz telítettségi vízgőztartalmával. Ennél nagyobb távolságoknál már nem lehetséges hidrátképződés, mert az áramló gáz nedvességtartalma már végig kisebb marad, mint a gáz telítettségi vízgőztartalma.

Ismerve az 1 nm^3 gázból a távvezeték adott pontjain lekondenzálódó víz ΔV mennyiségét, a hidrát ρ sűrűségét ($\rho = 0,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), és a szállított gáz $\text{nm}^3 \cdot \text{nap}^{-1}$ egységben számolt Q mennyiségét, kiszámítható a *hidrátképződés sebessége* is a

$$W = \frac{\Delta V}{\rho} Q \quad (6.4)$$

egyenlet alapján. Egy $2 \cdot 10^6 \text{ nm}^3 \cdot \text{nap}^{-1}$ mennyiségben szállított gáz esetén az első hidrátugónál (ahol $\Delta V = 0,4 - 0,25$) $0,334 \text{ m}^3 \cdot \text{nap}^{-1}$, a másodiknál (ahol $\Delta V = 0,25 - 0,17$) $0,177 \text{ m}^3 \cdot \text{nap}^{-1}$ érték adódik.

A földgázvezetékekben lehetséges gázhidrátképződéssel már a harmincas évek végétől kezdtek foglalkozni, ebben DEATON és FROST munkái az úttörőek [42],



6.7. ábra. A vezetéki hidrátképződés helyeinek meghatározására szolgáló diagram [361]

és HAMMERSCHMIDT [272] volt az, aki 1969-ben alapvetően összefoglalta és elemezte a földgázvezetékekbeni gázhidrátképződéssel kapcsolatos ellenőrzés technikai lehetőségeit és módszereit, beleértve a gáz előzetes adszorpciós és glikolos szárítását, a nyomásmérést és szabályozást, a környezeti hőmérséklet és az egyes szakaszok melegítésének a hatását mind az egyfázisú, mind a kétfázisú (gáz és folyékony szénhidrogén) áramlás esetére, sőt még a biztonsági teendőket is.

A gázvezetékekben történő hidrátkiválás kvantitatív értékelésére KEDZIERSKI és CHOWANIEC [483] jelentetett meg közleményt. A hidrátképződés előrejelzésének új módszeréről ROBINSON és HENG [484] adott tájékoztatást. Az angol nagynyomású gázrendszerekben a retrográd kondenzáció figyelembevételével a harmatpont-meghatározást, ill. ellenőrzést tekintette COOPER [414] az üzembiztos működtetés alapkérdésének. A hidrátinhibeálást ők is metanol beadagolással végezték.

BABE és munkatársai [479, 480] a gázvezetékbeni hidrátképződés kinetikai vizsgálatát végezték el áramló gázrendszerek esetében, különös tekintettel az áramlás során fellépő másodlagos tényezőknél a hidrátképződésre gyakorolt hatását értékelték. A groningeri földgáz szállításánál fellépő hidrátképződésre vonatkozó kísérleti vizsgálatokkal és egy, az alkoholos inibiálásra vonatkozó számítási módszerrel ismerkedhetünk meg DEWERDT és RONCIER [524] közleményében. A romániai földgázok vezetéki szállításának problémáit DANILA és DEBRESCU [519] tanulmánya foglalja össze. Mexikóból MENDEZ [451] írta le a hidrátképződés megelőzésére vonatkozó teendőket, Bulgáriából HRISZTOV és ARIZANOV [505] foglalkozott ezzel a témával. Az USA-ban több szabadalom közül HARBER [518] 1975-ös szabadalma szerint a természetes gázok hidrátképződésének megakadályozására 60–85 tömeg%-os metil-alkohollal mint folyékony szárítóközeggel vonják el a gáz nedvességtartalmát. A szerző megadja a műveleti feltételeket is.

CSERNISEV és BOJKO [420] a termelőberendezéshez csatlakozó speciális szerkezet leírását adják meg közleményükben, amely az ellenőrzőponton szeleprendszerrel csatlakoztat egy alkohollal vagy glikollal töltött függőleges hengeres tartályt. Ebbe a tartályba egy 30 mm magas 0,08–0,09 mm átmérőjű, kalibrált nyílású cső van beépítve, amely a hidrátkiválás következtében beálló nyomáslüktetés eredményeként és annak mértékében telik meg inhibitorral, és így jut a vezetékrendszerbe. Az adagolócső nyílását az inhibitorszükségletnek megfelelően kísérletileg határozták meg. Üzemi tapasztalataik szerint egy termelőkútnál az alkoholszükséglet 1–2 csepp volt 3–5 percenként, ami havonta kb. 500 cm³ alkoholfogyasztást eredményezett. Az inhibítortartály utántöltésére havonta került sor. A berendezés távirányítását és automatikus ellenőrzését is megoldották. Ugyancsak üzemi tapasztalatok ismertetésére került sor MALENKOV és munkatársai [412], MAMEDOV [525] és NYIKITYIN [429] közleményében.

A metanol inibiációs hatása mellett a gáz bizonyos mértékű tisztítására is alkalmas, így elsősorban az inert szén-dioxid és kén-hidrogén abszorpcióját lehet megfelelő üzemi körülmények között biztosítani. Ilyen kísérletekről számoltak be HINTON és KURATA [530], valamint PEHATA és munkatársai [413].

Az alkoholos inibiálás jó hatásfoka mellett sok esetben nehézséget jelent a regenerálás megoldása. Erre vonatkozó ipari tapasztalatokról HERRIN és ARMSTRONG [424], SZMOLJANYINOV és HADIKIN [423], LISZOVODER [502], valamint TYINNYIKOV és munkatársai [422] adnak tájékoztatást. KOLESZNYIKOVA és LEGEZIN [531] arra a problémára hívják fel a figyelmet, hogy a gázutakból származó rétegvizek sótartalmára a metanol kiszózó hatást gyakorol, ami a regeneráló berendezéseknél részben eltömődést eredményez, részben fokozza a korrózió veszélyét. Ennek elkerülésére különböző adalékokkal kísérleteztek. A legjobb eredményt 0,5%-os Na₃PO₄ bejuttatásával érték el. A foszfát jelenléte nem befolyásolta az alkohol regenerációját, de részben megakadályozta a sókiválást, részben pedig hatásos védőfilmet alakított ki a regeneráló berendezés fémfelületein.

A metanolos inibeáláson kívül természetesen más megoldásokat is alkalmaznak a vezetéki hidrátképződés megelőzésére. Alacsony nyomású gázvezetékknél jó hatásfokú a CaCl₂ vizes oldata [528], nagyobb nyomásoknál gyakori a különböző korróziógátló adalékok bevitele is. Ilyen megoldásokról tájékoztatnak HOROSILOV és munkatársainak közleményei [526, 527].

6.1.3. Gázhidrátok alkalmazása gáztárolás céljaira

Már az előző fejezetekben is utaltunk rá, hogy egy adott gázhidrát mennyisége, térfogata sokkal kisebb, mint annak a gáznak a normál térfogata, amellyel a hidrát képződött. Ez a tény nyilvánvalóan már elég korán felvetette annak lehetőségét, hogy a földgáz – de más gázok is – tárolhatók hidrátalakban kis nyomáson és hőmérsékleten. Az erre vonatkozó elképzeléseknek és szabadalmaknak már a 40-es évek végén jó összefoglalóját adta MILLER és STRONG [50], de különösen PARENT [289]. PARENT számításai szerint egy olyan földgáz, amelynek összetétele: 80% CH_4 , 10% C_2H_6 , 5% C_3H_8 , 4% normál-, ill. izobután és 1% inert gáz, 15 °C-on és $1,01 \cdot 10^5$ Pa nyomáson 4,42 m³ térfogatú. Gázhidrátos tárolása esetén szabad állapotbani térfogatának csak 156-od részére, azaz 0,028 m³ = 28 dm³-re van szükség.

Nyilvánvaló, hogy ha gazdaságos módszer fejleszthető ki a gázhidrátok előállítására (és ebben elsőrendű jelentőségű a hűtési igény a gázhidrát előállításánál és a hőigény az újbóli gázzáalakításnál), amire már számos próbálkozás, ill. azok eredményeként sok szakaszos és folyamatos üzemet javasoló szabadalom született, maga a sokszorosán kisebb tárolótér-szükséglet a legnagyobb előny. A másik fő előny azonban az, hogy a gázhidrátos alakban való tárolás biztonsági szempontból sokkal veszélytelenebb, mint akár a gázalakbani, akár folyadékká komprimált állapotbani tárolás. A hidrátok maguk ugyanis nem éghetők, nem gyúlékonyak, emellett azonban az újbóli gázzáalakításnál a gáz felszabadulása is viszonylag lassú, nem nagy hőmérsékleten történik, és szabályozható is, így ennél a folyamatnál is meggátolható a gyulladás, ill. a robbanás.

Különösen perspektivikus az ilyen típusú gáztárolás az örökké fagyott területeken, ahol akár a már kis mélységekben kialakított tárolóterekben a hőszigetelésről sem kell külön gondoskodni.

A földgázok hidrátformában történő tárolásának egyik alkalmazási módja a gázok hidrátállapotban való szállítása, ami sok esetben még ki nem aknázott előnyöket rejt magában. Ilyen feladatok megoldásáról tájékoztat CAHN és társai [473], valamint NIERMAN [532] szabadalmaztatott eljárása a gázok tengeri szállítására vonatkozólag.

6.1.4. Gázhidrátos módszerek gáz- és folyadék-halmazállapotú komponensek elválasztására

A gázkomponensek gázhidrátos úton való elválasztásának elve azon alapszik hogy egyes gázkomponensek hidrátképzők, mások nem; akár azért, mert méreteik miatt nem férnek be a hidrátváz üregeibe, de szerepet játszanak ebben egyéb tulajdonságaik is, ha esetleg méretük miatt egyébként képezhetnének hidrátokat. Ezzel a kérdéssel a 3. és 4. fejezetben részletesen foglalkoztunk. Már VON STACKELBERG [69] javasolta ezen a módon a N_2 és a H_2 elválasztását. Javaslatát HAMMERSCHMIDT-nek [41] a földgázok hidrátfázisbani és gázfázisbani összetételére vonatkozó adatain alapult, amelyből kiderült, hogy az egyes komponenseknek a gázfázisból a hidrátfázisba való átmenetének tendenciája és mértéke egyáltalán nem azonos; a több szénatomú szénhidrogének nagyobb része megy át a hidrátfázisba.

MUSZAJEV [146], felhasználva a KOROTAJEV és PONOMARJOV [373] által szerkesztett cikkgyűjtemény megfelelő adatait, a $K = y/x$ (y a komponens móltörtje a gázban, x a hidrátban) egyensúlyi állandón alapuló és három különböző p -re és t -re vonatkozó számításokkal kimutatta, hogy azonos gázösszetétel mellett a komponensek adott fázisbani mennyisége függ a termodinamikai feltételektől (p -től és t -től), mégpedig úgy, hogy a nyomás és a hőmérséklet emelésével a metántartalom a hidrátfázisban nő, a többieké csökken. Ugyanakkor sikerült kimutatni azt is, hogy a hőmérséklet változása nagyobb hatást gyakorol a hidrát összetételére, mint a nyomás, és ez még inkább így van kisebb hőmérsékleten. Ennek megfelelően nagyobb nyomáson és kisebb hőmérsékleten földgázokkal végzett kísérletei eredményeként elérte, hogy 1 m³ gázra vonatkoztatva az eredeti gázbeli 0,04 m³-es propán-bután mennyiség a hidrátfázisban 0,5 m³-re, tehát csaknem 12-szeresére dúsult.

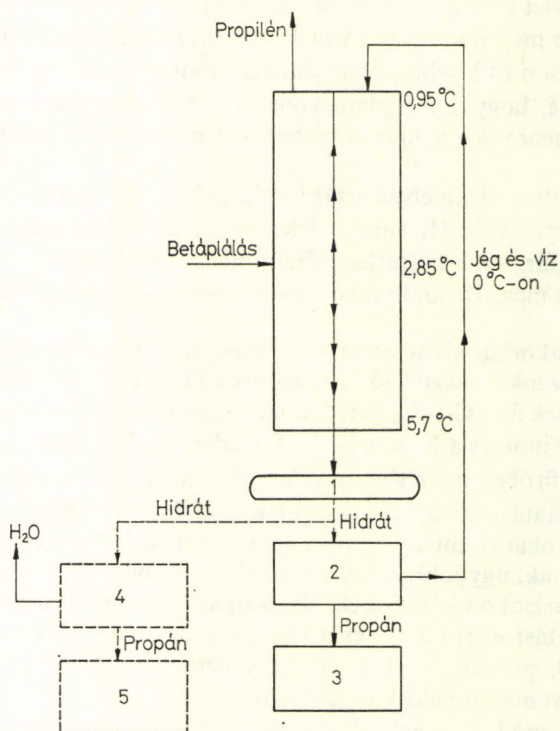
A tárgyalt esetben olyan elválasztás történt, ahol a gázban levő mindegyik komponens hidrátképző volt. Ha vannak jelen nem hidrátképző anyagok is, mint pl. a nagyméretű pentán, ez a hidrátba mérete miatt nem kerül bele és az elválasztás emiatt történhet meg. Hasonló alapokon választható le a kén-hidrogén is a földgázokból [374].

A módszer gyakorlati kivitelezése során követendő eljárások alapvető lényege az, hogy ha a földgázokat megfelelő körülmények között összehozzák a vízzel, akkor a hidrátba mennek át a C₁–C₄ paraffinok, a szén-dioxid és a kén-hidrogén, míg a magasabb paraffinok és a N₂ a gáz-, ill. folyadékfázisban maradnak. Ezután a szilárd hidrátot szűrőberendezésben elválasztják, majd a hőmérséklet és a nyomás megfelelő változtatásával újból gázzá alakítják. Ha a vízhez előzőleg különböző szerves folyadékokat (mint pl. halogénnel szubsztituált kis szénatomszámú paraffinokat) adagolnak, úgy jobb hatás érhető el, mert ebben az esetben az elegyhidrátok kisebb nyomásokon képződnek. Ilyen típusú módszerekkel sikerült megfelelő effektív elválasztást elérni a H₂ és a C₂H₆ elegyében [375], normál- és izobután elegyében [121], propán és propilén elegyében, a hélium földgázból kétfélecsős hidrátképző folyamattal való kiválasztásánál.

A gázhidratos módszer megfelelő berendezésben alkalmas *folyadékkomponensek elválasztására* is. BARRER és RUŽIČKA [100] vizsgálták elsőként ezt a lehetőséget és érték el elválasztást biner kloroform-benzol (toluol, szén-tetraklorid, metilén-klorid és metil-jodid) elegyek esetében különböző segédgázok (levegő, metán, Kr, CO₂) jelenlétében, majd GLEW [377] végzett gázhidratos módszerrel elválasztást propán-propilén elegyben. Módszerével a propán 98%-a a hidrátba került, a majdnem tiszta propilén pedig hidrátképződésének kritikus hőmérsékletén, 1 °C-on folyadékréteg alakjában gyűlt össze a kolonna felső részében (6.8. ábra [147]). Az ábrán látható vázlaton 1 a hidrátiszap összegyűjtésére szolgáló tartály, a 2-ben és a 4-ben történik a hidrát elbontása, 3-ban gyűlik össze a gáz alakú propán és 5 a folyékony propán tartálya.

MUSZAJEV [534] a szénhidrogének gázhidratos szeparálhatóságának termodinamikai feltételeit a C₂–C₄ rendszerek megoszlási viszonyai alapján vizsgálta, és kísérletileg is igazolta, hogy a megoszlási hányadosok a hőmérséklet növekedésével és a nyomás csökkenésével arányosan csökkennek. Számításai szerint a hidratos elválasztás különösen a C₃–C₄ rendszerek szétválasztására alkalmas. GEBHARDT,

MAKIN és PIERRON [472] a normál- és izobután szétválasztását Freon11 hozzáadásával segítették elő. Ilyen körülmények között az iC_4/nC_4 arány, az ún. dúsítási faktor a hidrátfázisban több mint kétszerese volt a betáplált anyagösszetételnek. Kísérleteik alapján az is megállapítható, hogy a szétválasztást minden olyan freon, pl. F21, F142B elősegíti, amelyek a H_{II} -típusnak megfelelő hidrátot képez, de a H_I típusú hidrátot képező halometánoknak nincs szeparációs hatásuk a butánokra.



6.8. ábra. Gázhidrátos módszer folyadékkomponensek elválasztására [147]

BUHGALTER [474] főleg a $CHCl_3$, de más halogénezett szénhidrogének szelektálóképességét a $CH_4-C_2H_6$, $H_2-C_2H_4$, $C_2H_6-C_2H_4$, ill. a $He-N_2$ -szénhidrogén rendszereknél vizsgálta meg.

AFDAH és BARBER [539] szabadalmukban olyan módszer leírását adják, amely a magasabb szénhidrogének alkoholos inhibeálás esetén történő szeparációját lehetővé teszi. A folyékony szénhidrogének hidrátos szétválasztásáról, az olajban abszorbeálódott szénhidrogének hidrátképződési sajátosságairól megjelent cikkek további részletezését adják e témakörnek [469, 535, 536, 537, 538, 540].

A gázhidrátos gáz-, ill. folyadékkomponens-elválasztási módszer egyik fő előnye a viszonylagos apparatív egyszerűség, típusberendezések alkalmazásának a lehetősége, valamint a viszonylag kis energiaszükséglet.

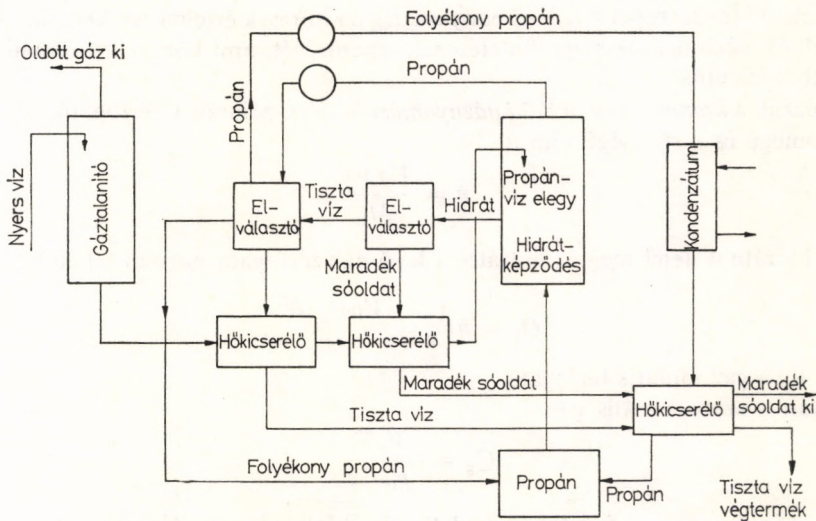
6.2. A víz sómentesítése gázhidrátos úton

Az eddig tárgyalt módszerek általában vagy a gázhidrátképződés megakadályozására, vagy a gázhidrátképződésen keresztül a vendégmolekulaként szerepet játszó valamelyik gáz- vagy folyadékkomponens kinyerésére szolgáltak. A víz sómentesítése a hidrátvíz tiszta, gyakorlatilag sómentes állapotban való kinyerésére irányul.

Már 1961-ben KARNOFSKY [378] megállapította, hogy a víz – főként tengervíz – sómentesítésére szolgáló sok lehetőség közül (elektrodialízis, elektroozmózis, fordított ozmózis, közönséges kifagyasztás, szénhidrogénnel történő kifagyasztás, desztilláció s.i.t.) a gyakorlati megvalósítás hatásfoka szempontjából a legtöbbet ígérőnek látszik a butános módszer, azaz a gázhidrátképzésen keresztüli kifagyasztás és azt követő megolvasztás, aminél a hidrát újra felhasználható gázra és tiszta vízre bomlik.

A bután és a víz kölcsönös oldhatósága elhanyagolhatóan kicsiny, a gáz gyakorlatilag nem lép kémiai kölcsönhatásba a vízzel, de mintegy $5 \cdot 10^5$ Pa nyomáson képezhet hidrátokat. Ezek a hidrátok fajsúlykülönbségük alapján jól elkülöníthetők a víztől, a szűrés tehát ez esetben nem jelent nagy nehézséget.

A feladat egyik legelső és legegyszerűbb, ún. nyílt cirkulációs gyakorlati megoldásának elvét mutatja be propánnal mint hidrátképző ágenssel a 6.9. ábra [158].



6.9. ábra. Gázhidrátos módszer a tengervíz sótelenítésére [158]

Általában nemcsak bután vagy propán alkalmazható a cél elérésére, hanem metán és különböző freonok is. A követelmények, amik megszabják a választandó anyagot [158] lehetőleg nagy víz-gáz molarány, kis fázisváltási hő, kis hidrátképződési nyomás és nagy hidrátképződési hőmérséklet, nagy hidrátképződési tömegsebesség, kis gázoldhatóság, nem mérgező gáz, robbanásmentesség, természetesen a minél kisebb energia- és anyagköltségek, és léteznek még egyéb, specifikus követelmények is. Mindezek együttes figyelembevétel alapján lehet dönteni a

felhasznált hidrátképzőről, és ezzel együtt a módszerről is, amelynek a fent bemutatott elven kívül igen sok és állandóan fejlődő változata van.

A tengervíz sótartalma és a hidrátos sómentesítés igen részletes tanulmányozása terén SAITO és munkatársa [543, 544], ill. SZMIRNOV [465, 463], valamint BARDUHN és munkatársai [464, 542] jelentettek meg közleményeket. Ezekben a halogénezett szénhidrogének alkalmazásakor vizsgálták a kristálynövekedés sebességét, a hidrátosodást kísérő hőeffektusokat, a másodlagos tényezők (áramlási sebesség, keverés) szerepét és a gazdaságossági tényezőket. Hasonlóan freonos sómentesítési eljárásra vonatkozik KIRKLEY [541] szabadalma is. A kísérleteknél a leggyakrabban alkalmazott ágensek a CCl_2F_2 , CHCl_2F , CHClF_2 , CCl_3F , MCClF_2 voltak.

6.3. A gázhidrátok alkalmazásának egyéb technológiai lehetőségei

A gázhidrátok már tárgyalt alkalmazási lehetőségei mellett is vannak még olyan módszerek, amelyek sokszor igen meglepő lehetőségeket nyitnak meg a mérnök számára, sőt, velük bizonyos folyamatokat korábban nem is gondolt módon lehetséges értelmezni, és ezen keresztül a megfelelő intézkedéseket más aspektusból szemlélve lehet – esetleg jóval célravezetőbben – megtenni. Ezen speciális lehetőségek közül hármat említünk: a kompresszor nélküli nyomásnövelést, a gázhidrátok lehetséges szerepét a szilárd bányászati gázkitörések értelmezésében, ill. a ködök és felhők gázhidrátos megszüntetésének lehetőségét, ami környezetvédelmi szempontból jelentős.

Nézünk a *kompresszor nélküli gáznyomásnövelést*. Miután V térfogatú, M_h moláris tömegű és ρ sűrűségű hidrát

$$n = \frac{V\rho 10^3}{M_h} \quad (6.5)$$

mól hidrátnek felel meg, a hidrátban levő gáz térfogata normál feltételek esetén

$$Q_h = nV_g = \frac{V\rho V_g 10^3}{M_h}, \quad (6.6)$$

ahol V_g a gáz moláris térfogata.

Miután a szabad reális gázra

$$Q_g = \frac{V_p T_0}{p_0 T z}, \quad (6.7)$$

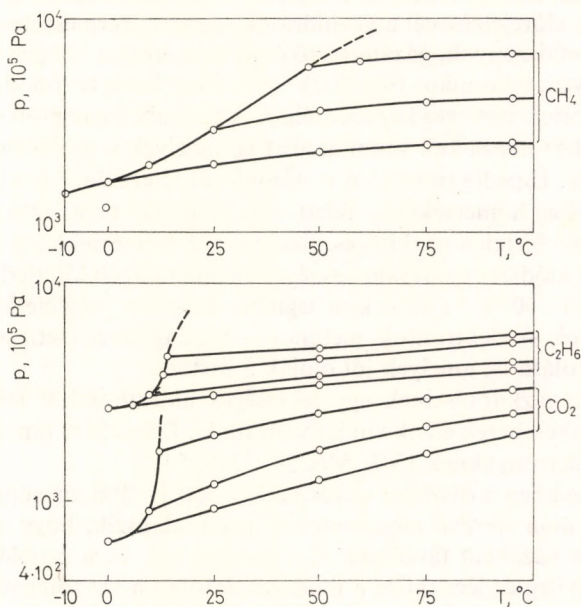
ahol p_0 és T_0 a nyomás és a hőmérséklet normál értékei, z az eltérítési (kompresszibilitási) tényező p nyomáson és T hőmérsékleten. A (6.6) és (6.7)-egyenleteket egyenlővé téve, kiszámítható az eredetileg szabad, de most már a gázhidrátban levő gáz nyomása:

$$p = z \frac{22,4 \cdot 10^3 \rho \cdot T}{M_h T_0} \approx \frac{2,24 \cdot 10^4 \rho}{M_h} z. \quad (6.8)$$

Lévén általában $\rho \approx 0,9$ és $M_h \approx 125$,

$$\frac{p}{z} \approx 150. \quad (6.9)$$

Nyilvánvaló tehát, hogy a gázhidrátképződés során az adott gáz nyomása 150-szeresére növekedett minden külső munkabefektetést jelentő gépi komprimálás nélkül! Ez a jelenség lehetőséget ad arra, hogy adott zárt térfogaton belül a bevitt gázhidrát elbontása útján a térbeni gáznyomást rendkívüli mértékben megnöveljük anélkül, hogy kompresszort alkalmaznánk [158]. A 6.10. ábra bemutatja a gáznyomás növekedését egy zárt térfogatban a metán-hidrát, etán-hidrát és a szén-dioxid-hidrát elbontásakor.



6.10. ábra. A gáznyomás növekedése adott zárt térfogatban metán-, etán- és szén-dioxid-hidrát elbontásakor [158]

A gáznyomásnövelés eme kompresszor nélküli módszere különösen alkalmas laboratóriumi körülmények közötti nagynyomású vizsgálatoknál, de alkalmazható technológiai körülmények között is, amikor pl. folyékony oldatok reakcióit nagy nyomáson kívánjuk lefolytatni, ill. így gyorsítani.

Ismeretes, hogy egyes *szénbányákban* nem ritkák a *gázkitörések*, amelyek sokszor mind emberéletben, mind a berendezésekben és a technológiai folyamatban a kidobott kőzet és főként a tűz miatt igen súlyos károkat okoznak. Az utóbbi időben, miután kiderült, hogy megfelelő körülmények között a gázok a mélybeni szinteken gázhidrátos alakban is jelen lehetnek, és jobban megismerték a gázhidrátoknak a szabad víz–gáz érintkezési felülethez tartozó és a porózus közegben megváltozott stabilitási viszonyait és határait, komolyan felmerült az a lehetőség (MAKOGON [158, 379]), hogy e hirtelen, és előre nem mindig jelezhető gázkitörések léte nincs-e összefüggésben az adott környezetben gázhidrátlencsék képződésével. Ez amiatt is különösen fontos, mert bár sok módszer áll rendelkezésre a hirtelen gázkitörések előzetes valószínűsítésére, helyük előrejelzésére és ezek ismeretében azok lehető

meggátlására, a ma meglevő módszerek mégsem teljesen megbízhatóak, és új, jobb elmélet esetén az annak alapján kidolgozott védekezési módszer alkalmazását is be kell vezetni.

Annak a megfigyelésnek az alapján, hogy a hirtelen gázkitörések adott területen mindig egy meghatározott mélység alatt történnek, MAKOGON az általa vizsgált Don-medencei bányára kiszámította, hogy eme mélységben a víz gőznyomása és általában a nyomás és a hőmérsékletviszonyok, ill. a geológiai tényezők olyanok, hogy lehetőség van metán-hidrát képződésére. Tehát nem vethető el a gázkitörések vizsgálatánál, ill. előrejelzésénél a gázhidrátok szerepe. Természetesen a bonyolult mélységbeni közetviszonyok, gázáteresztő és át nem eresztő rétegek léte vagy nemléte az adott helyen, tektonikus repedések stb., mind komplex módon hozzájárulhatnak a gázhidrátok esetleges képződéséhez. A bányabeli gázkitörések elleni védekezés módszereihez hozzá kell venni azokat is, amelyek a gázhidrátok szerepét is figyelembe veszik. Éspedig (miután a metán-hidrát létezésének kritikus hőmérséklete 55°C) ha a réteg hőmérséklete e felett van, általában nem várható gázhidrátok miatt bekövetkező hirtelen gázkitörés, alacsonyabb hőmérsékleten azonban lehetséges. Ezért mint módszer ajánlható egyrészt a körülhatárolt kiterjedésű gázkitörésveszélyes zóna $55-60^{\circ}\text{C}$ -ra való kimelegítése, másrészt megfelelő fúrásokon keresztül inhibitorok – elektrolitok, metanol – beadagolása, esetlegesen még olyan anyagok beadagolása is, amelyek jól oldják a metánt.

A szénbányák gázkitöréseinek egy lehetséges hidrátbomlási folyamattal való azonosítása a szakemberek élénk vitáját váltotta ki. Ellenzői és támogatói egyaránt hangot adtak véleményüknek [545, 546, 547, 548, 549].

A *köddök* – amikben a diszperz vírzészecskék $\approx 0,1-100\ \mu\text{m}$ sugarúak – és *felhők gázhidrátos úton történő megszüntetése* azon alapszik, hogy a ködöt alkotó vizet a gázhidrát vázaként távolítjuk el a rendszerből. Itt a problémák – annak ellenére, hogy elvileg és lényegileg a módszer hasonló a víz sómentesítésének gázhidrátos folyamatához, ahol szintén a víz gázhidrátvázbába való átviteléről volt szó – másképpen és másban jelentkeznek, miután itt éppen a viszonylag kis mennyiségű vizet kell a rendszerből eltávolítani, hiszen cm^3 -enként csak $\sim 5-600$ mikrovíz-csepp van a közegben, ami $1\ \text{m}^3$ levegőre mindössze $0,05-1\ \text{g}$ vizet jelent.

A gázhidrátos módszer különösen akkor alkalmazható, ha ún. nagy hőmérsékletű ködről van szó, aminek hőmérséklete a $-3-+3^{\circ}\text{C}$ intervallumba esik.

A módszer lényege az, hogy a ködbe bediszpergált cseppfolyósított hidrátképző anyag – főként bután, különböző freonok, SO_2 , Cl_2 – gőznyomása igen nagy, ezért gyorsan elpárolog. Ez a diszperz részecskéket övező mikrozónákban erős lehűlést hoz létre, nő a mikrozónák víz-túltelítettsége, és létrejön a kondenzáció, valamint a gázhidrátképződés. Eközben viszont a szilárd gázhidrát keletkezése miatt a víz gőznyomása még jobban lecsökken, a nedvesség tehát mindinkább „áttelepül” a folyékony mikrocseppekből a hidrát felületére, ami ilyen módon növekedik.

Elősegíti ezt az egész folyamatot, ha a ködzónába eleve beviszünk aktív kristályosodási centrumokat, amik előkészített gázhidrátszemcsék. Nyilvánvaló, hogy ezek akkor lesznek effektív hatásúak, ha a közönséges atmoszferikus feltételek mellett minél hosszabb ideig megmaradnak, tehát stabilitásuk nagy, és minél több lesz belőlük az adott térfogatban.

7. ALAPVETŐ MÓDSZEREK A GÁZHIDRÁTOK KÉPZŐDÉSI ÉS BOMLÁSI KÖRÜLMÉNYEINEK KÍSÉRLETI MEGHATÁROZÁSÁRA

A gázhidrátok képződése valójában felületi jelenség, így a vizsgálatokhoz felhasznált berendezések szerkesztésénél a víz és a gáz megfelelő érintkezésének biztosítása az alapvető feladat. Ez két úton valósítható meg, éspedig a gáznak a vizen történő átbuborékoltatása útján, vagy a már vízzel bizonyos mértékig megtöltött berendezésbe nyomatják be a vizsgálandó gázt. A hidrátképződés feltételeinek biztosítása ez utóbbi módszernél a gáz–víz érintkezési határfelületek állandó megújítását is igényli. A két módszert – éppen a gáz művelet alatti állapotának figyelembevételével – *dinamikus*, ill. *statikus* módszerként említi a szakirodalom.

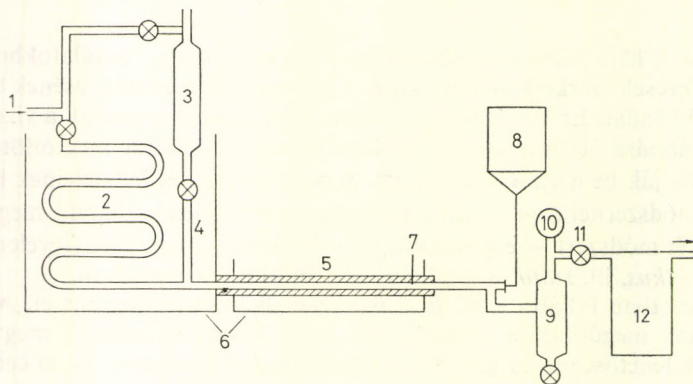
A gyakorlatban inkább a *statikus módszer* alkalmazása terjedt el. A gáz–víz határfelületek megújítására a hidrátcella belső keverését célszerű megvalósítani. Ennek egyik lehetősége a forgathatóan vagy billegethetően megoldott cellaelrendezés. Ez, bár a gáznak és a víznek viszonylag lassú elegyedését biztosítja, kielégítő megoldáshoz vezet. Hátránya a kivitelezhetőség viszonylagos nehézségében rejlik. Jobb módszernek mutatkozik – elsősorban a kivitelezhetőség szempontjából – a cellán belüli mágneses keverés megoldása. Itt a keverő felmelegedéséből adódó hőleadás okozhat kisebb kísérleti nehézséget, a hidrátcella belsejében történő hőmérsékletmérés megoldásával azonban ezeket a mérési hibákat minimálisra lehet csökkenteni. Az irodalomban található olyan utalás is, hogy a gáz és a víz elegyedését keverés nélkül, csak a *diffúzióra* hagyatkozva valósították meg. Az ilyen mérések azonban rendkívül időigényesek, mert a gáznak és a víznek csakis diffúzió útján történő elegyedési sebessége rendkívül lassú, ezért a reprodukálhatóság is nagyobb hibákkal terhelt.

Dinamikus – átbuborékoltatásos – hidrátvizsgáló eljárásokkal elsősorban ott dolgoznak, ahol a vizsgálat során a vezetéki jelenségek modellezése is igényként jelentkezik.

HAMMERSCHMIDT [41] 1934-ben használt kísérleti berendezésének vázlata látható a 7.1. ábrán. A komprimált gázt (1) egy hosszú rézcsövön (2) vezették át, amelynek a hőmérsékletét azonos értéken tartották azzal a termosztált fürdővel (6), amelybe a tulajdonképpeni mérésre szolgáló pirex üvegcső (5) belemerült. Ebben a rézcsőben az üzemi körülményeknek megfelelő áramlási sebességet lehetett modellezni. A vizet egy külön tartályból (3) gravitáció útján juttatták be ugyancsak egy rézcsövön keresztül a pirex cső belsejébe (5). A gáz hőmérsékletét vas-konstantán hőelemmel (7), ill. a hozzá tartozó mV-mérővel mérték. A gáz reduktoron (11) és egy gázórán (12) keresztül atmoszferikus nyomáson távozott (11) a rendszerből. A gáznyomást a mérés folyamán kalibrált Bourdon-csöves manométeren mérték (10). A pirex csőben megjelenő hidrátok hőszerűek voltak. A hidrát olvadáspontjának különböző hőmérsékleten való észleléséhez a gázáramot a csőben megállították, és addig engedték a gázt kiáramolni, amíg a kívánt nyomást elérték. Ezután a fürdő hő-

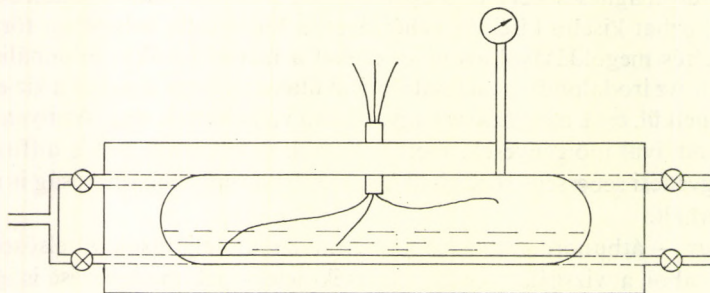
mérsékletét fokozatosan emelték, mindaddig, amíg a hidrát bomlása meg nem indult.

DEATON és FROST 1937-ben [42] ugyancsak a vezetéki körülmények között történő hidrátképződés vizsgálatával foglalkozott. Az ő berendezésük sémája látható a 7.2. ábrán. A készülék látóüveggel ellátott nagynyomású hidrátcellából állt, amelynek fő méretei: $2,5 \times 3,2 \times 15,2$ cm voltak. A síküvegből készült ablak 2 cm



7.1. ábra. HAMMERSCHMIDT [41] kísérleti berendezésének vázlata

Az American Chemical Society engedélyével



7.2. ábra. DEATON és FROST [42] kísérleti cellájának vázlata

vastag volt és $180 \cdot 10^5$ Pa nyomáspróbának is ellenállt. A cellán átáramló gázmennyiséget szeleprendszerrel szabályozták, ill. ellenőrizték. A cella egy vízszintes tengely körül mozgatható volt, de az észleléseket mindig vízszintes helyzetben végezték. A készülék statikus és dinamikus mérésekre egyaránt alkalmas volt. A temperálófürdőbe helyezett cellánál a fürdő és a cella belső terének hőmérsékletét egyaránt termoelemmel mérték, mintegy $0,03$ °C pontossággal. A cellába három termoelemet is beépítettek, egyet a fenékrészen, egyet a vízbe, a harmadikat pedig a gázfázisba merítették bele. A nyomás és hőmérséklet megfelelő megválasztásával hidrátot állítottak elő, majd hosszabb ideig a bomlási nyomásnál nagyobb hőmérsékleten tartották a rendszert akár statikusan dolgoztak, akár a gáz áramoltatása

közben, majd nyomáscsökkenéssel megindították a hidrát bomlását. Némi gyakorlattal ezzel a módszerrel $0,1 - 0,2 \cdot 10^5$ Pa nyomásintervallumon belül reprodukálni tudták a hidrát bomlási nyomását. A berendezés alkalmas volt arra is, hogy állandó nyomáson a hőmérséklet változtatásával vizsgálják a hidrát képződési és bomlási viszonyait. Ezek a laboratóriumi kísérletek azt mutatták, hogy a hidrátok a víz felületén akkumulálódnak. Ha a gázt a víz felett áramoltatták, habos hidrát képződött. Ez a habos réteg bevonta az egész vízfelületet, ezzel elzárta a víz és a gáz további érintkezési lehetőségét, ezért a hidrátképződés sebessége erősen lecsökkent. A dinamikus vizsgálati módszer alkalmazásánál a gázbuborékok felületén képződött egy hidrátfilm, és ezek a buborékok töltötték meg a hidrátcellát.

Ugyanezt a cellatípust alkalmazták FROST és DEATON [51] egy későbbi munkájukban. A kísérletek során elsősorban a hidrátban kötött gáz-víz mólarány meghatározására törekedtek, ezért a gáz bevezetésekor a hidrátcellát kb. negyedrészen töltötték meg vízzel, majd ezen buborékolatták át a gázt a kívánt hőmérsékleten és nyomáson egészen addig, amíg a cella gyakorlatilag teljesen megtelt a likacsos hidrátmasszával. Ekkor leállították a gázáramot, de a statikus nyomást a hidrát egyensúlyi nyomása feletti értéken tartották, majd a hidrátban le nem kötött vízmennyiséget eltávolították a cellából. A berendezést ezután több napon át a hidrátképződésre alkalmas körülmények között tartották, hogy a buborékok között bezárt vízmennyiség is hidráttá konvertálódhasson. Az emiatt bekövetkező nyomáscsökkenést külső gáztartályból kompenzálták. Ezután lassú melegítéssel $p =$ konstans feltétel mellett megbontották a hidrátokat, és a felszabadult gáz, ill. víz mennyiségét Hg-zárófolyadékos bürettában, ill. súlymérés útján határozták meg. A kísérletek során a hőmérsékletet $0,05$ °C pontossággal, a nyomást pedig mintegy $0,05 - 0,5 \cdot 10^5$ Pa pontossággal tudták tartani.

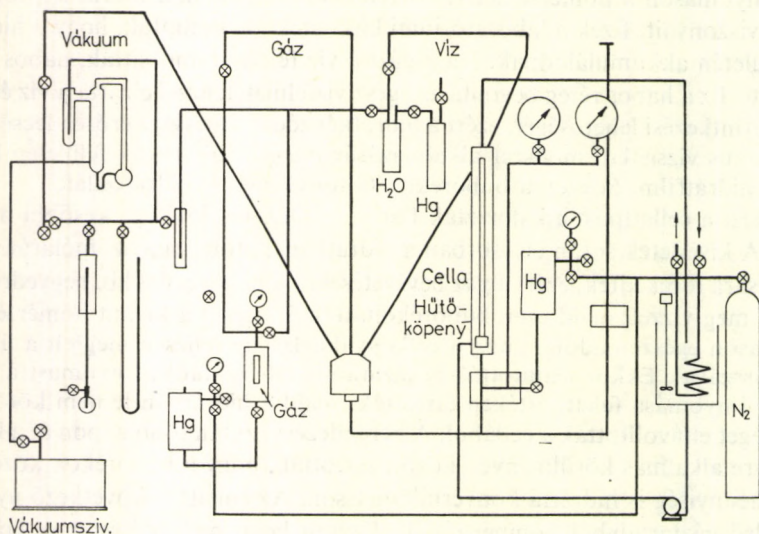
A 7.3. ábra ROBERTS és BROWNSCOMBE [376] által használt kísérleti berendezés folyamatábráját szemlélteti. A készülék mérőcellája 3 mm belső és 10 mm külső átmérőjű, acélblokkban fogatott üvegcső volt, amelyet induláskor higannyal töltöttek meg, nitrogén gáznyomás segítségével szabályozva a Hg-szintet. A cella töltése és ürítése rozsdamentes acél kapilláriscsövek segítségével történt. Külön kapillárist használtak a víz és a gáz betöltésére, és megint másokat a cella ürítésére. A csőben levő víz-gáz elegy keverését egy rozsdamentes acél lemezkének a le-fel mozgásával biztosították. A kapillárisban levő víz mennyiségét katetométeresén határozták meg, a gázmennyiséget pedig számították.

CARSON és KATZ [290] négyfázisú egyensúlyi méréseinél forgatható üveglakos cellát alkalmazott, amely egy folyadékfürdőben volt elhelyezve. A négyfázisú egyensúly kialakulásakor a csőben nagy mennyiségű hidrát képződött. Ekkor a gázt és a vízben gazdag folyadékfázist higannyal kiszorították, majd elbontották a hidrátot, és a felszabadult gázt megelemeztek, ill. sűrűségmérés alapján megállapították az elegy összetételét.

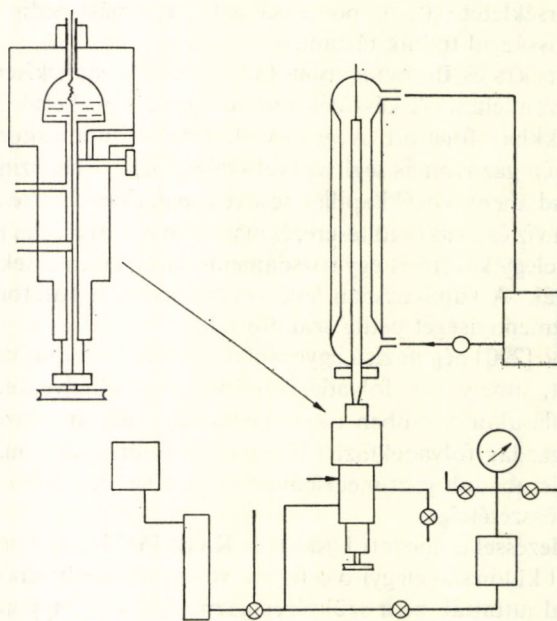
Hasonló berendezéssel dolgozott UNRUH és KATZ [64] is, de a gázkomponensek elegyítését már két különálló elegyítő cellában végezték, amelyekből a mérőcellába higanykiszorítással juttatták be a szükséges gázmennyiséget, így az egyes alkotók beadagolt mennyiségét pontosan ismerték.

A cella mintegy 30° -os szöggel volt elfordítható a vízszintes tengely körül, így biztosították a keverést. A cellafürdőbe világítást is helyeztek, hogy a vizuális észle-

lést megkönnyítsék. A készülék üzembe helyezésekor először egy szivattyú segítségével megtöltötték a cellát desztillált vízzel, majd a gáz bevezetésével a betöltött viznek mintegy a felét kiszorították a csőből. Ezután a temperálófürdőt a várható



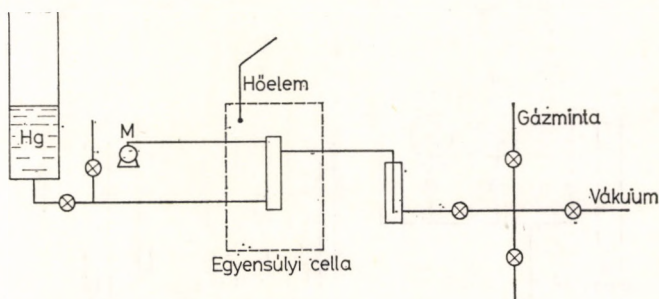
7.3. ábra. ROBERTS és BROWNSCOMBE [376] kísérleti berendezéseinek vázlata



7.4. ábra. REAMER és munkatársai [89] üvegkapillárisos cellájú kísérleti berendezésének vázlata

Az SPE-AIME engedélyével

hidrátképződési hőmérsékletéhez viszonyítva 3–4 °C-kal túlhűtötték, és addig mozgatták a cellát, amíg a hidrátképződés meg nem indult. Amint a hidrat kialakult, a nyomást – amelyet Bourdon-csöves manométerrel mértek – lassan csökkenteni kezdték mindaddig, amíg a *hidrátbomlás* meg nem indult, és ezzel a nyomásnövekedés meg nem kezdődött. Ezután lassan növelték a fürdő hőmérsékletét mindaddig, amíg csaknem valamennyi hidrat el nem tűnt. A továbbiakban a fürdő hőmérsékletét néhány tized fokkal csökkentve, a hidrátképződés az oltókristályok jelenléte



7.5. ábra. REAMER és munkatársai [89] acél U-csöves cellájú kísérleti berendezésének vázlata
Az SPE-AIME engedélyével

miatt ismét megindult. A cellahőmérséklet állandó értéke mellett az elegyet mindaddig kevergették, amíg a nyomás értéke állandóvá nem vált. A közben feljegyzett adatok megadták a hidrátképződés $p-t$ adatpárjait a vizsgált gázösszetételnél. Nyomásnöveléssel, ill. további vízadagolással a sorozatmérés lehetőségét is biztosították.

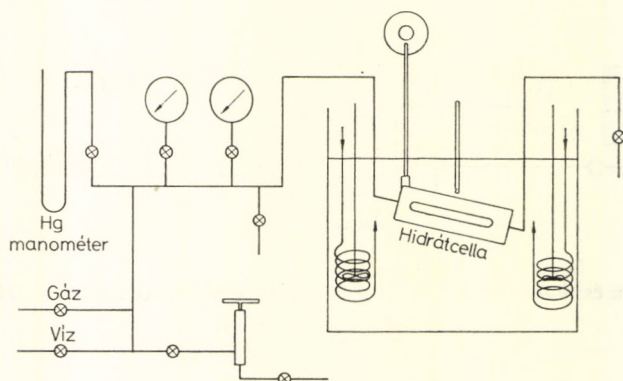
A szerzők jelentős kísérleteket végeztek a szén-dioxid – metán rendszer hidrátképződési körülményeinek meghatározására. Ők tapasztalták elsőként, hogy gáz-elegy jelenlétében a CO_2 -hidrát képződése lényegesen lassúbb, mint tiszta állapotban, és hogy a CO_2 -hidrát sűrűsége látszólag kisebb a vizénél, mert tiszta állapotban főleg a víz felszínén gyűlik össze, míg az elegy hidrátja finom pelyhes formában a teljes folyadékfázisban eloszlott.

A paraffin- és olefin-szénhidrogének hidrátosságainak meghatározására REAMER és munkatársai [89] két különböző módszert alkalmaztak. Az elsőnél olyan üvegekapiillárist használtak, amelyen belül helyezték el a szénhidrogén-, ill. a vizes fázist egy Hg-zár felett. Ezt az eljárást szemlélteti sematikusán a 7.4. ábra. A kapillárison belüli keverést egy acélspirál segítségével oldották meg, amelyet egy tengely segítségével mozgattak. A kísérleti hőmérsékletet ők is réz-konstantán termoelemmel mérték. A kapilláris felületének külső hőmérsékletét kis viszkozitású olaj cirkuláltatásával 0,1 °C értéken belül tudták tartani. A kapillárisba zárt gáz, ill. folyékony komponensek mennyiségét katetométerrel határozták meg.

A másik módszernél egy acél U-csövet alkalmaztak mérócellaként, és a „súlybomba”-technika felhasználásával dolgoztak. A 7.5. ábrán látható elrendezés szerinti kísérleteknél a kettős falú egyensúlyi edényt megtöltötték a szükséges mennyiségű vízzel és szénhidrogénnel, beállították a kísérleti hőmérsékletet, majd a mérő-

cellát több órán át oszcilláltatva biztosították a szénhidrogén és a víz jó keveredését. A hidrát egyensúly akkor állt be, amikor a nyomás állandósult a rendszerben. Ekkor higanyadagolással kiszorították a cellából a folyadékfázist, majd elbontották a hidrátot, s az így képződött gázelegyet szintén kiszorították a cellából. A cellából nyert folyékony, ill. gázfázis szárítás után történt súlymérése alapján a hidrát-képződési körülmények rögzítése mellett az összetételre is következtetni tudtak.

A csak diffúziós úton végbemenő gáz–víz elegyedést alkalmazta gázelegyekre vonatkozó vizsgálatainál NOAKER és KATZ [113], ezért a megtöltött cellát minimá-



7.6. ábra. CHINWORTH és KATZ [63] kísérleti berendezésének vázlata

Az American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers engedélyével

lisan 24 órán keresztül állandó $p-t$ értéken kellett tartaniok, hogy a megfelelő mértékű elegyedés létrejöhessen. Itt is üveglakos, temperálófürdőbe merített cellát használtak, lassú himbálással.

Az excentrikus lengőkarral mozgatott hidrátvizsgáló cellák alkalmazásának egyszerű folyamatábrája látható a 7.6. ábrán, amely freonok hidrátképződési körülményeinek vizsgálatára is alkalmas, mint azt CHINWORTH és KATZ [63] közleménye bizonyítja. A nagynyomású látóüveges cellát ők vízfürdőben működtették. Az atmoszferikus vagy annak közelében kialakuló egyensúlyi nyomás meghatározása freonok esetében higanyos manométerrel történt.

SCANZILLO [276] ugyancsak látóüveg beépítésű acélcellát alkalmazott a hidrát-inhibitorok hatásának tanulmányozása során. A mérőcella mintegy 90 cm^3 térfogatú volt, és összeköttetésben állt egy nagynyomású higanyszivattyúval, amelynek segítségével a cellanyomást tudták változtatni. A temperálást a cella köré épített réz hűtőtekerccsen áramoltatott etilén-glikol mennyiségével biztosították és szabályozták.

A megtöltött cellát mintegy 15 percig a kívánt hőmérsékleten tartották, majd a termikus egyensúly beállása után fokozatosan növelték a cellanyomást, esetenként kb. $1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ értékekkel. Minden nyomásnövelés után a cella tartalmát jól összekeverték. Ezt a műveletet addig ismételték, amíg a hidrátkiválás vizuálisan észlelhetővé vált. A hidrátképződési körülmények vizsgálatát állandó nyomás mellett is

elvégezték, ekkor a hőmérsékletet lassú hűtéssel fokozatosan csökkentették a hidrátkiválás megindulásáig.

A kísérleti folyamatok értékelése itt is egyértelműen bizonyította, hogy izobár körülmények között $2-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ túlhűtés, izoterm körülmények között pedig $20-100 \cdot 10^5\text{ Pa}$ túlnyomás is szükséges volt ahhoz, hogy a hidrátképződés valóban végbemenjen egy tiszta, oltókristályt nem tartalmazó rendszerben.

OTTO és ROBINSON [115] a metán – propilén – víz rendszer hidrátképződési paramétereit ugyancsak egy változtatható térfogatú üvegablakos acéllcellában határozta meg. A kb. 120 cm^3 térfogatú cella $140 \cdot 10^5\text{ Pa}$ nyomásra volt kalibrálva. A térfogatváltoztatásra higanyt használtak zárófolyadékként. Az egyensúly beállításához a cellát egy tengely körül forgatták. Első kísérleteiknél a cellát körülvevő csőben áramoltatott temperálófürdő hőmérsékletét fogadták el cellahőmérsékletként, de bebizonyosodott, hogy ezt a módszert csak igen hosszú temperálási idő esetén lehet alkalmazni, ezért a cella belsejébe is beépítettek hőelemeket. A cellát megtöltés előtt evakuálták, majd feltöltötték higanyval, ezután kb. 4 cm^3 desztillált vizet szivattak be, majd a kívánt mennyiségű szénhidrogént. A cella mozgatásával biztosították a gáz és a víz elegyedését, miközben csökkentették a hőmérsékletet. A kivált hidrátok megismételt bomlási és képződési folyamatai segítségével jól reprodukálható eredményekhez jutottak.

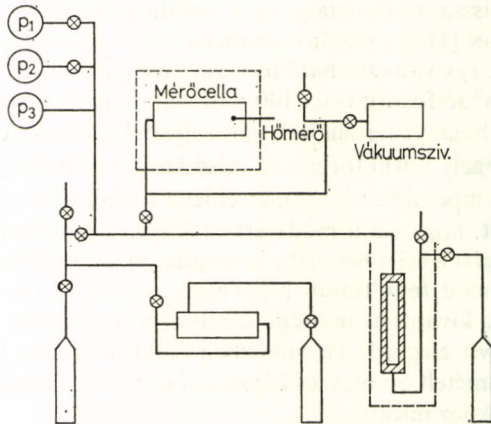
A szerzők egy későbbi munkájukban [116] a készülék módosításáról tesznek említést. Részben olyan cellával dolgoztak, amelynek csak az egyik oldalán volt ablaka, ezért a hidrát bomlásponyjának meghatározása itt nehezebb volt, mint a másik cellatípusnál, ahol a cella két szemközti falán volt ablak. Az egyablakos cellánál az észlelés megkönnyítésére beépítettek egy polírozott, rozsdamentes acéltükröt a cella belsejébe, amelynek segítségével egy keskeny fénynyaláb vetítődött a hidrátkristályra. Az acéltükrő jó reflektáló képessége biztosította a fázisváltozások megfigyelési lehetőségét. A cellában levő gáz-víz elegy jobb keverését is megoldották oly módon, hogy egy fix acélblokkba beépített, teflon O-gyűrűvel tömített, forgatható rozsdamentes acélcsővet alkalmaztak keverőként a cella forgatása helyett.

Ugyancsak mágneses keverőszerkezettel valósították meg a keverést CLARKE és munkatársai [117] is. A cellát egy temperálófürdőben helyezték el, amelynek a hőmérsékletét $\pm 10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{C}$ pontossággal szabályozni tudták. A cella hőmérsékletét ők egy ugyanazon fürdőbe merülő rozsdamentes acélblokkhoz viszonyítva mérték réz-konstantán hőelemmel. Az acélblokk hőmérsékletét platina ellenálláshőmérővel határozták meg.

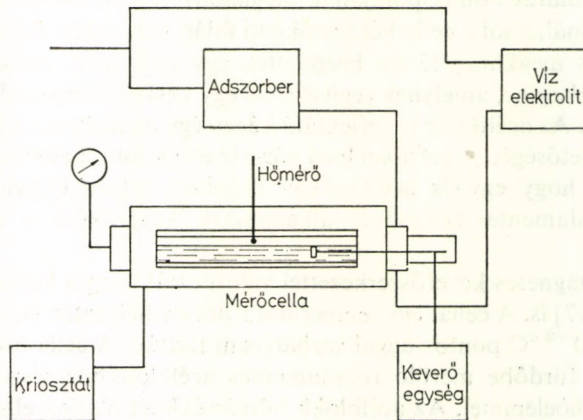
MARSHALL és munkatársai [124] nagynyomású hidrátvizsgáló berendezésének sémáját a 7.7. ábra szemlélteti. Mérőcellájuk $7 \cdot 10^6\text{ Pa}$ nyomásra kalibrált, 95 cm^3 térfogatú forgatható acélbomba volt. A hőmérséklet mérésére speciális szonda típusú Cr-Al termoelem szolgált.

A földgázok hidrátképződési körülményeinek az inhibitor hatására bekövetkező változásának tanulmányozására alkalmas berendezés leírása található ANDRJCSENKO és VASZILCSENKO [145] közleményében. A hidrátcella itt közelítőleg 100 cm^3 belső térfogatú, mintegy 2 cm belső átmérőjű szerves üvegből készült henger volt, acél borítással. A vizuális megfigyelhetőséget az acéltokon levő nyílás biztosította. A burkolóhengerhez speciális acélfejek csatlakoztak, amelyben elhelyezték az

elektromágneses keverőt, a hőmérőcsatlakozásokat és a folyadék, ill. gáz ki- és bevezető szelepeket. A mérőcellához vezetett gázmintát szűrőn, ill. olajos abszorberen vezették keresztül, és külön adagolótartályok szolgálták a víz, ill. az inhibitoroldatok hozzávezetéséhez. A mérőhenger hűtését kriosztátból cirkuláltatott alkoholos



7.7. ábra. MARSHALL és munkatársai [127] kísérleti berendezésének vázlatja

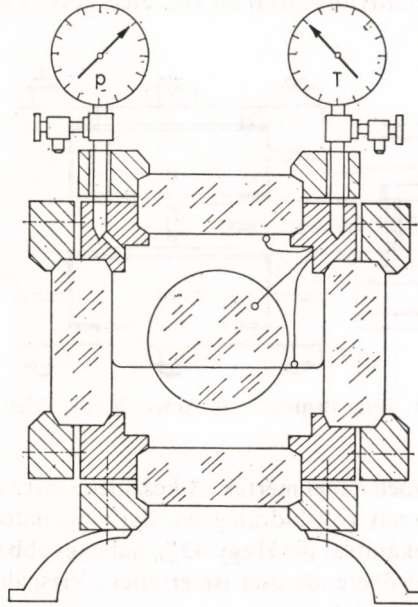


7.8. ábra. ANDRUSZENKO és VASZILCSENKO [145] kísérleti berendezésének vázlatja

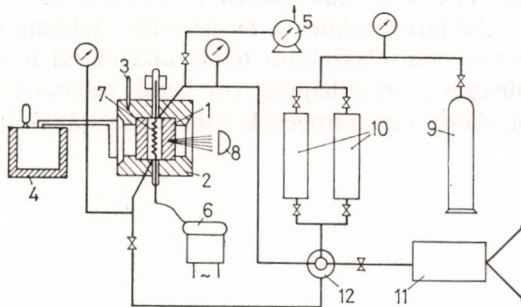
oldattal biztosították. A cellahőmérsékletet platina ellenálláshőmérővel mérték, amelyet a regisztráló egységhez csatlakoztattak. Az egyensúlyi méréseket izobár körülmények között végezték, és a lehülési idő függvényében regisztrálták a cella hőmérsékletét. A készülék sémáját a 7.8. ábra szemlélteti.

MAKOGON és munkatársai [158] olyan speciális berendezést alkalmaztak, amely a kristályos fázis csíráképződési, ill. kristálynövekedési sebességének meghatározására is alkalmas volt széles nyomás- és hőmérséklet-intervallumban. Az 1000 cm^3 belső térfogatú — ún. batiszkáf — kamrán 100 mm átmérőjű, 42 mm vastag szerves

üveg ablak biztosította a vizuális észlelést. A munkanyomás a kamrában meghaladta a $2 \cdot 10^7$ Pa-t. Az izoterm mérési feltételeket $\pm 0,1$ °C pontossággal szabályozott hőmérsékletű légkamra alkalmazásával biztosították. Izobár körülmények közötti méréseknél a hűtési sebességet $0,5$ °C/óra értéken tudták tartani, és ezzel a



7.9. ábra. MAKOGON és munkatársai [158] kísérleti berendezésének vázlata

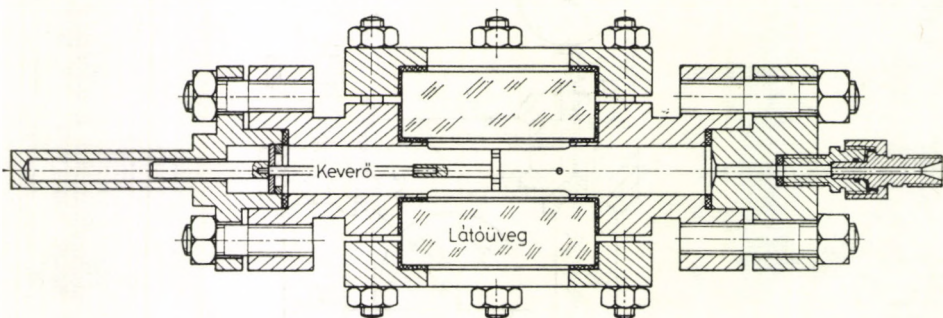


7.10. ábra. HOROSILOV [357] kísérleti berendezésének vázlata

kristályosodási hő okozta hőingadozásokat ki tudták küszöbölni. A vizsgálatokat statikus körülmények között végezték, és a lejátszódó folyamatokat filmfelvételekkel is nyomon kísérték. A vizsgálatok azt bizonyították, hogy a hidrátképződés sebessége kb. 3 °C-os túlhűtésnél optimális, $6-8$ °C-os túlhűtés azonban már lassítja a folyamatot. A léghermostátban elhelyezhető mérőcella előlnézetét a 7.9. ábrán mutatjuk be.

A HOROSILOV [357] által használt 40, ill. 90 cm³ térfogatú látóüveges berendezés kapcsolási sémája látható a 7.10. ábrán.

A BERCZ és B. ACHS [269] hidráttegyensúlyi vizsgálatainál felhasznált látóüveges mérőcella szerkezetét a 7.11. ábra szemlélteti. A statikus körülmények között végezhető méréseknél a mérőcellát alkoholos temperálófürdőben helyezték el. A gáz-víz elegy keverésére multivibrátorral működtetett keverő szolgált, a cellahőmérsék-



7.11. ábra. BERCZ és B. ACHS [269] kísérleti cellája

letet réz-konstantán hőelemmel mérték. A készülék izoterm és izobár körülmények között egyaránt alkalmas volt hidráttegyensúlyi vizsgálatokra.

KOROTAJEV és munkatársai [455] egy 45%-nál nagyobb C₅₊-tartalmú szénhidrogénrendszer terepi mérőberendezését ismertették. Vizsgálataiknál a kondenzátum különböző gáztelítettség melletti hidrátosodását tanulmányozták. Ugyancsak üzemi berendezést ismertetett MEDOVSKIJ [551], valamint BUHGALTER és TURIKIN [550] is közleményeikben. VERMA és munkatársai [552] cikkében arról tájékoztatnak, hogy a folyékony szénhidrogéneknek a természetes gázkomponensekből hidrátképződés útján történő szétválasztására tették alkalmassá a korábban használt nagy nyomású látóüveges hidrátcellájukat egy kettős cellarendszer kialakításával. A berendezés a folyékony szénhidrogének buborékpontjának meghatározására is alkalmas.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] W. SCHROEDER: Sammlung Chem. und chem. techn. Vorträge. XXIX. Band. F. Enke, Stuttgart 1927.
- [2] H. DAVY: Phil. Trans. Roy. Soc. London **101**, 1 (1811).
- [3] M. FARADAY: Phil. Trans. Roy. Soc. London **113**, 160 (1823).
- [4] G. LÖWIG: Pogg. Ann. **14**, (D) g. R. 90, 114, 487 (1828).
- [5] W. ALEXEJEFF: Ber. **9**, I. 1025 (1876).
- [6] DE LA RIVE: Ann. Chem. **2**, 40 (Dg R 92) 376 (1829).
- [7] J. PIERRE: Ann. Chem. **3**, 23 (DgR 194) 416 (1848).
- [8] F. SCHÖNFELD: A. Ch. Neue Reihe 19 (DgR 95) 19 (1855).
- [9] A. DITTE: Compt. Rend. **95**, 1283 (1882).
- [10] E. MAUMENÉ: Chem. N. **47**, 154 (1883).
- [11] M. BERTHELOT: Ann. Chem. **3**, 46 (DgR 217) 490 (1856).
- [12] H. MILLON: Compt. Rend. **51**, 249 (1860).
- [13] E. DUCLAUX: Compt. Rend. **64**, 1099 (1867).
- [14] V. WARTHA: Ber. **3**, 80 (1870); **4**, 180 (1871).
- [15] M. BALLÓ: Ber. **4**, 118, 160 (1871).
- [16] J. MIJERS: Maandbl. **3**, 17 (1870).
- [17] C. DECHARME: Ann. Chem. **4**, 29 (DgR 269) 415 (1873).
- [18] C. TANRET: Compt. Rend. **86**, 765 (1878).
- [19] B. I. STOKRIS: Maandbl. **6**, 82 (1870).
- [20] G. CHANCEL—F. PARMENTIER: Compt. Rend. **100**, 27 (1885).
- [21] S. V. WROBLEWSKI: Compt. Rend. **94**, 212, 1355 (1882).
- [22] L. CAILLETET: Compt. Rend. **85**, 851 (1877).
- [23] L. CAILLETET—H. BORDET: Compt. Rend. **95**, 58 (1882).
- [24] R. DE FORCRAND: Compt. Rend. **95**, 129 (1882).
- [25] F. WÖHLER: Pharm. Zentralbl. 1840. 4
- [26] A. LOIR: Compt. Rend. **34**, 547 (1852).
- [27] H. W. B. ROOZEBOOM: Rec. Trav. Chim. **2**, 98 (1883); **3**, 29, 59, 87 (1884)
- [28] R. DE FORCRAND—P. VILLARD: Compt. Rend. **106**, 849 (1888).
- [29] R. DE FORCRAND—P. VILLARD: Compt. Rend. **106**, 1357 (1888).
- [30] P. VILLARD: Compt. Rend. **106**, 1602 (1888).
- [31] P. VILLARD: Compt. Rend. **111**, 302 (1890).
- [32] P. VILLARD: Compt. Rend. **123**, 377 (1896).
- [33] R. DE FORCRAND—S. THOMAS: Compt. Rend. **125**, 109 (1897).
- [34] F. SCHEFFER—G. MEIJER: Versl. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam. **27**, 1104, 1305 (1919).
- [35] R. DE FORCRAND: Compt. Rend. **176**, 355 (1923).
- [36] R. DE FORCRAND: Compt. Rend. **181**, 15 (1925).
- [37] P. VILLARD: Compt. Rend. **176**, 1516 (1923).
- [38] A. BOUZAT: Compt. Rend. **176**, 253 (1923).
- [39] A. BOUZAT—L. AZINIERS: Compt. Rend. **177**, 1444 (1923).
- [40] G. TAMMANN—G. KRIEGE: Z. Anorg. Allg. Chem. **146**, 179 (1925).
- [41] E. G. HAMMERSCHMIDT: Ind. Eng. Chem. **26**, (8) 851 (1934).
- [42] W. M. DEATON—E. M. FROST: Am. Gas Journal **146**, 17 (1937).
- [43] W. M. DEATON—E. M. FROST: Gas Age **81**, 33 (1938).
- [44] O. L. ROBERTS—E. R. BROWNSCOMBE—L. S. HOWE: The Oil and Gas Journal **39**, (30) 37 (1940).

- [45] J. D. PARENT: *Inst. of Gas Techn. Res. Bull. No. 1* (1948).
- [46] D. B. CARSON—D. L. KATZ: *Petr. Tr. AIME* **146**, 150 (1942).
- [47] D. L. KATZ: *Petr. Tr. AIME* p. 140 (1944).
- [48] H. BROWN: *Proc. Nat. Gas Ass. Am.* **54** (1940).
- [49] B. H. SAGE—W. N. LACEY: *Petr. Tr. AIME* **143** (1949).
- [50] B. MILLER—E. R. STRONG: *Am. Gas Ass. Monthly* **28**, (2) 63 (1946).
- [51] E. M. FROST—W. M. DEATON: *Oil and Gas Journ.* (VII) 170 (1946).
- [52] R. BRADLEY: *Sci. Progn.* **31**, 282 (1936).
- [53] M. GODCHOT—G. CAUGIL—R. CALAS: *Compt. Rend* **202**, 759 (1936).
- [54] B. A. NIKITIN: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **227**, 81 (1936).
- [55] B. A. NIKITIN: *Nature* **140**, 643 (1937).
- [56] B. A. NIKITIN: *J. Gen. Chem. (USSR)* **9**, 1167 (1939).
- [57] B. A. NIKITIN: *Bull. Acad. Sci. (USSR)* **1**, 37 (1940).
- [58] B. A. NIKITIN: *Akad. Nauk USSR. Dokl. Compt.* **29**, 571 (1940).
- [59] D. E. PALIN—H. M. POWELL: *Nature* **156**, 334 (1945).
- [60] D. E. PALIN—H. M. POWELL: *J. Chem. Soc.* 208 (1947).
- [61] D. E. PALIN—H. M. POWELL: *J. Chem. Soc.* 61 (1948).
- [62] D. E. PALIN—H. M. POWELL: *J. Chem. Soc.* 298, 300, 468 (1947).
- [63] H. E. CHINWORTH—D. L. KATZ: *J. ASRE* **54**, 359 (1947).
- [64] C. H. UNRUH—D. L. KATZ: *Petr. Tr. AIME* **4**, 83 (1949).
- [65] R. KOBAYASHI—D. L. KATZ: *Petr. Tr. AIME* **186**, 66 (1949).
- [66] M. VON STACKELBERG—H. R. MÜLLER: *Z. Elektrochem.* **58**, 25 (1954).
- [67] M. VON STACKELBERG—W. MEINHOLD: *Z. Elektrochem.* **58**, 40 (1954).
- [68] M. VON STACKELBERG—H. FRÜHBUSS: *Z. Elektrochem.* **58**, 99 (1954).
- [69] M. VON STACKELBERG: *Z. Elektrochem.* **58**, 104 (1954).
- [70] M. VON STACKELBERG—W. JAHNS: *Z. Elektrochem.* **58**, 162 (1954).
- [71] M. VON STACKELBERG: *Naturwiss.* **36**, 327, 359 (1949).
- [72] M. VON STACKELBERG: *Fortschr. Mineral* **26**, 122 (1950).
- [73] M. VON STACKELBERG—H. R. MÜLLER: *Naturwiss.* **38**, 456 (1951).
- [74] M. VON STACKELBERG—H. R. MÜLLER: *J. Chem. Phys.* **19**, 1319 (1951).
- [75] H. R. MÜLLER—M. VON STACKELBERG: *Naturwiss.* **39**, 20 (1952).
- [76] M. VON STACKELBERG—H. R. MÜLLER: *Angew. Chem.* **64**, 423 (1952).
- [77] M. VON STACKELBERG: *Rec. Trav. Chim.* **75**, 902 (1956).
- [78] W. F. CLAUSSEN: *J. Chem. Phys.* **19**, 259, 662 (1951).
- [79] W. F. CLAUSSEN: *J. Chem. Phys.* **19**, 1425 (1951).
- [80] L. PAULING—R. E. MARSH: *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **38**, 142 (1952).
- [81] L. R. RECORDS—D. H. SEELY: *Petr. Tr. AIME* **192**, 61 (1951).
- [82] D. C. BOND—N. B. RUSSEL: *Petr. Tr. AIME* **192** (1949).
- [83] G. M. MURPHY: *J. Chem. Phys.* **5**, 637 (1937).
- [84] J. R. WEST: *Chem. Eng. Progr.* **44**, 287 (1948).
- [85] H. H. REAMER—B. H. SAGE—W. N. LACEY: *Ind. Eng. Chem.* **42**, 150 (1950).
- [86] F. T. SELLECK—L. T. CARMICHAEL—B. H. SAGE: *Ind. Eng. Chem* **44**, 2219 (1951).
- [87] E. L. LIPPERT—H. A. PALMER—F. F. BLANKENSHIP: *Proc. Oklahoma Acad. Sci.* **31**, 115 (1950).
- [88] J. S. POWELL: *Proc. Pacific Gas Assoc.* **30**, 52 (1939).
- [89] H. H. REAMER—F. F. SELLECK—B. H. SAGE: *Petr. Tr. AIME* **195**, 197 (1952).
- [90] А. Ш. СМІРНОВ: *Транспорт и охранение газа.* **195**, стр. 112.
- [91] A. CZAPLINSKI: *Nafta (Kraków)* **12**, 186 (1956).
- [92] E. G. HAMMERSCHMIDT: *Oil and Gas Journ.* **37**, 66 (1939).
- [93] J. P. LACROIX: *Rev. Inst. Franc. Petrole* **7**, 34 (1952).
- [94] R. M. WOOLFOLK: *Oil and Gas Journ.* **50**, 124 (1952).
- [95] A. P. PIEROEN: *Rec. Trav. Chim.* **74**, 995 (1955).
- [96] M. VON STACKELBERG: *Rec. Trav. Chim.* **75**, 902 (1956).
- [97] J. H. VAN DER WAALS: *Trans. Far. Soc.* **52**, 184 (1956).
- [98] J. H. VAN DER WAALS—J. C. PLATTEEUW: *Advances in Chemical Physics. Vol. II. (Ed.: I. PRIGOGINE)* 1959.

- [99] R. M. BARRER—W. I. STUART: Proc. Roy. Soc. (London) A. No. 1233 **243**, 172 (1957).
- [100] R. M. BARRER—D. J. RUZICKA: Trans. Far. Soc. **58**, 2239, 2253, 2262 (1962).
- [101] J. E. LENNARD-JONES—A. F. DEVONSHIRE: Proc. Roy. Soc. (London) A. **163**, 53 (1937); **165**, 1 (1938).
- [102] D. F. EVANS—R. E. RICHARDS: Proc. Roy. Soc. (London) A **223**, 238 (1954).
- [103] V. MCKOY—O. SINANOGLU: J. Chem. Phys. **38**, (12) 2946 (1963).
- [104] T. KIHARA: J. Phys. Soc. (Japan) **6**, 289 (1951).
- [105] R. K. McMULLAN—G. A. JEFFREY: J. Chem. Phys. **42**, 2725, 2732 (1965).
- [106] G. A. JEFFREY—R. K. McMULLAN: „The Clathrate Hydrates”. Progress in Inorganic Chemistry. Ed. F. A. COTTON. Vol. 8. Intersci. Publ. N-Y. 1967.
- [107] W. CHILD: Quart. Rev. Chem. Soc. **18**, 321 (1964).
- [108] G. J. WILSON—D. W. DAVIDSON: Canad. J. Chem. **41**, (2) 264 (1963).
- [109] G. J. WILSON—D. W. DAVIDSON: Canad. J. Chem. **41**, (6) 1424 (1963).
- [110] J. E. BERTIE—D. A. OTHEN: Canad. J. Chem. **50**, 3443 (1972).
- [111] S. SAITO—D. R. MARSHALL—R. КОБАЯШИ: AICHE Journal **10**, (5) 734 (1964).
- [112] H. O. McLEOD—J. M. CAMPBELL: J. Petr. Techn. June 1962, p. 390.
- [113] L. J. NOAKER—D. L. KATZ: Petr. Tr. AIME **201**, 237 (1954).
- [114] D. N. GLEW: J. Phys. Chem. **66**, (4) 605 (1962).
- [115] F. D. OTTO—D. B. ROBINSON: AICHE J. **6**, (4) 602 (1960).
- [116] E. SNELL—D. B. ROBINSON—F. D. OTTO: AICHE J. **7**, (3) 482 (1961).
- [117] E. C. CLARKE—R. W. FORD—D. N. GLEW: Canad. J. Chem. **42**, 2027 (1964).
- [118] M. B. KING: „Gas Hydrates”. Int. Ser. of Monographs in Chem. Eng. V. 9. p. 163. Ed.: DANCKWERTS, Pergamon Press (1969).
- [119] W. B. BHATNAGAR: Clathrate Compounds. Chem. Publ. Co. Inc. New York 1970.
- [120] С. Ш. БЫК—В. И. Фомина: Доклады А. Н. СССР **204**, (1) 123 (1972).
- [121] В. И. Фомина—С. Ш. БЫК: Газов. Пром. **3**, 50 (1967).
- [122] В. С. Кошелев—В. И. Фомина—С. Ш. БЫК: Газ. Дело **1**, 24 (1971).
- [123] P. W. SHERWOOD: Australian Gas Bull. **26**, (6) 39, 41, 43 (1962)
- [124] D. R. MARSHALL: NASA Doc. N 63-12829, p. 25 (1962).
- [125] Ф. А. Требин—Ю. Ф. Макогон: Газов. Пром. **42**, 196 (1963).
- [126] Ф. А. Требин—Ю. Ф. Макогон: Матер. Республ. Конф. по Газифик. Узбекистана, 1961. Изд. 1963.
- [127] D. R. MARSHALL—S. SAITO—R. КОБАЯШИ: AICHE J. **10**, (2) 202 (1964)
- [128] Р. М. Мусаев—В. И. Чернихин: Газов. Пром. **10**, (5) 36 (1965).
- [129] Р. М. Мусаев: Газов. Дело **11**, 17 (1965).
- [130] Ф. А. Требин—В. А. Хорошилов—А. В. Деменко: Газов. Пром. **11**, 17 (1966).
- [131] И. П. Коротаев—Р. М. Мусаев—В. А. Хорошилов: Научно-техн. Сб. по геол. разр. трансп. использ. природ. газов. **5**, 114 (1965).
- [132] И. П. Коротаев—Р. М. Мусаев: Научно-техн. Сб. ВНИИ Природ. Газов **6—7**, 148 (1967).
- [133] Р. М. Мусаев—И. П. Коротаев: Научно-техн. Сб. ВНИИ Природ. Газов **6—7**, 143 (1967).
- [134] В. И. Фомина: Хим. Технол. Масел **12**, (90) 1 (1967).
- [135] И. П. Коротаев: Научно-техн. Сб. по геол. Разр. Трансп. Исполз. Природ. Газа **1965**, (5) 125.
- [136] В. И. Фомина: Газов. Пром. **12**, (3) 50 (1967).
- [137] S. SUSUMI: Nippon Kaisni Gakkai-Shi. **22**, (2) 209 (1968).
- [138] А. Д. Джавадов: Азерб. Нефт. Хоз. **46**, (9) 32 (1967).
- [139] M. YORIZANE—Y. NISHIMOTO: Kagaku Kogaku **22**, 158 (1968).
- [140] J. H. HILDEBRAND: J. Am. Chem. Soc. **37**, 970 (1915).
- [141] Н. ИЧИРО: Nippon Kaisni Gakkai-Shi **22**, (3) 129 (1968).
- [142] Э. Б. Бухгалтер: Газов. Дело **5**, 8 (1969).
- [143] J. KEDZIERSKI—A. SLOWANIEC: Gaz, Woda, Techn. San. **44**, 117 (1970).
- [144] А. Г. Алиев—Р. М. Мусаев—И. А. Исмаилов: Газ. Пром. **4**, (5) 16 (1969).
- [145] Ф. К. Андрющенко—В. П. Василченко: Газов. Пром. **14**, (10) 4 (1969).
- [146] Р. М. Мусаев: Газов. Дело **3**, 25 (1970).

- [147] Э. Б. Бухгалтер: Газов. Дело 2, 23 (1970).
- [148] A. I. HUTCHINSON: USA Patent No. 2363549 (1944).
- [149] A. I. HUTCHINSON: USA Patent No. 2410583 (1946).
- [150] P. I. KINNEY—L. C. КАХРЕ: USA Patent No. 30940924 (1963).
- [151] N. ТСHERSKY—J. МАКОГОН: Oil and Gas Int. (London) 8, 84 (1970).
- [152] V. БЕЛОВ: Oil and Gas Int. (London) 8, 84 (1970).
- [153] D. L. KATZ: Soc. of Petr. Eng. J. 3061, 7 (1970).
- [154] S. I. EVRENOS—J. HEATMAN—J. RALSTIN: Soc. of Petr. Eng. J. 2881, 8 (1970).
- [155] R. V. BANKS: World Oil, March, 91 (1970).
- [156] D. B. ROBINSON—B. R. МЕНТА: J. Canad. Petr. Techn. 1, 32 (1971).
- [157] Ю. Ф. Макогон—Г. А. Саркисянц: Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газа. Москва 1966.
- [158] Ю. Ф. Макогон: Гидраты природных газов. Москва 1974.
- [159] A. VAN CLEEF—G. A. M. DIEPEN: Rec. Trav. Chim. 79, 582 (1960).
- [160] E. R. GILLILAND: Ind. Eng. Chem. 47, 2410 (1955).
- [161] H. E. WIEGANDT: Symp. on Saline Water Conv. (Nov. 1957).
- [162] H. M. HENDRICKSON—R. W. MOULTON: OSW. Prog. Rep. 10. (Aug. 1956).
- [163] A. J. BARDUHN—H. E. TOWLSON—YE CHIEN-HU: AIChE J. 8, 176 (1962).
- [164] W. G. KNOX—G. E. HESS—H. B. SMITH: Chem. Eng. Progr. 57, 66 (1961).
- [165] A. J. BARDUHN—H. E. TOWLSON: Prog. Rep. No. 44 (1960). Office of Saline Water. US Dept. of Interior.
- [166] T. A. WITTSTRUCK: J. Chem. Eng. Data 6, (3) 343 (1961).
- [167] S. L. MILLER: Proc. NSA 47, 1798 (1961).
- [168] H. BROWN: Astrophys. J. 111, 641 (1950).
- [169] W. C. DE MARCUS: Handbuch der Physik. Springer Verlag, 1959.
- [170] C. SAGAN—J. STRONG: Science 133, 849 (1961).
- [171] P. F. SCHOLANDER: J. of Glaciology 3, 813 (1961).
- [172] H. C. UREY: Handbuch der Physik. Springer Verlag, 1959.
- [173] F. L. WHIPPLE: Astrophys. J. 111, 375 (1950); 113, 464 (1951).
- [174] A. H. DELSEMME—P. SWINGS: Ann. Astrophys. 15, 1 (1952).
- [175] S. L. MILLER: Proc. NSA 47, 1515 (1961).
- [176] H. S. FRANK—M. W. EVANS: J. Chem. Phys. 13, 507 (1945).
- [177] D. D. ELEY: Trans. Far. Soc. 40, 184 (1944).
- [178] W. F. CLAUSSEN—M. F. POLGLASE: J. Am. Chem. Soc. 74, 4817 (1952).
- [179] I. M. KLOTZ: Science 128, 815 (1958).
- [180] I. M. KLOTZ—S. W. LUBOWSKY: J. Am. Chem. Soc. 81, 5119 (1959).
- [181] A. SZENT-GYÖRGYI: Bioenergetics. Academic Press, 1957.
- [182] L. PAULING: Science 134, 15 (1961).
- [183] L. PAULING—R. HAYWARD: The Architecture of Molecules. W. H. Freeman and Co., San Fr. 1964, p. 44.
- [184] E. HERTL—G. H. RÖMER: Ber. 63, B 2446 (1930).
- [185] L. B. CLAPP: The Chemistry of the Coordination Compounds. (ed.: J. C. BAILAR) N-Y. Reinhold Publ. Co. 1956.
- [186] J. A. A. KETELAAR: Chemical Constitution. Elsevier Publ. Co. 1958.
- [187] J. M. ROBERTSON: Organic Crystals and Molecules. Cornell Univ. Press 1953.
- [188] W. SCHLENK: Ann. Chem. 565, 204 (1949).
- [189] M. BARON: Org. Chem. Bull. 29, (2) 1 (1957); 29, (3) 1 (1957).
- [190] H. M. POWELL: „The Structure of Molecular Compounds.” Part IV. J. Chem. Soc. 61 (1948).
- [191] R. DE FORCRAND: Ann. Ch. (5) 28 (D. g. R. 298) 5 (1883).
- [192] P. VILLARD: Ann. Ch. [7] 11 (D. g. R. 341) 289 (1897).
- [193] A. VAN CLEEFF—G. DIEPEN: Rec. Trav. Chim. 79, 582 (1960).
- [194] D. N. GLEW: Canad. J. Chem. 38, 208 (1960).
- [195] E. L. LIPPERT—H. A. PALMER—F. F. BLANKENSHIP: Proc. Oklah. Acad. Sci 31, 115 (1950).
- [196] M. VON STACKELBERG: Naturwiss. 36, 327, 359, (1949).

- [197] R. S. MULLIKEN: *Phys. Rev.* **43**, 279 (1933).
- [198] J. LENNARD-JONES—J. A. POPL: *Proc. Roy. Soc. A* **202**, 166 (1950).
- [199] D. M. DENNISON: *Phys. Rev.* **17**, 20 (1921).
- [200] W. H. BRAGG: *Proc. Roy. Soc.* **34**, 103 (1922).
- [201] W. H. BARNES: *Proc. Roy. Soc. A* **125**, 670 (1929).
- [202] J. D. BERNAL—R. H. FOWLER: *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
- [203] J. D. BERNAL: *J. Chim. Phys.* **50**, (7,8) C 1 (1953).
- [204] N. BJERRUM: *Structure and Properties of Ice. Dan. Mat. Fys. Medd.* **27**, No. 1 (1951).
- [205] L. PAULING: *The Nature of Chemical Bond.* N-Y 1966.
- [206] J. J. FOX—A. E. MARTIN: *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 234 (1940).
- [207] J. A. POPL: *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 163 (1951).
- [208] О. Я. Самойлов: *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов.* Москва 1957.
- [209] L. PAULING: *Hydrogen Bonding.* London 1959.
- [210] L. PAULING—R. E. MARSH: *Proc. Nat. Acad. Sci.* **38**, 112 (1952).
- [211] R. P. MARCHI—H. EYRING: *J. Phys. Chem.* **68**, 221 (1964).
- [212] E. FORSLIND: *Acta Politechnica* **115**, 9 (1952).
- [213] A. EUCKEN: *Z. Elektrochem.* **52**, 255 (1948).
- [214] H. S. FRANK—W. Y. WEN: *Disc. Farad. Soc.* **24**, 133 (1957).
- [215] C. M. DAVIS JR.—T. A. LITOVITZ: *J. Chem. Phys.* **42**, 2563 (1965).
- [216] L. HALL: *Phys. Rev.* **73**, 775 (1948).
- [217] G. NÉMETHY—H. A. SCHERAGA: *J. Chem. Phys.* **36**, 3382 (1962); *J. Phys. Chem.* **66**, 1773 (1962).
- [218] F. HAJDU: *Acta Cryst.* **A31**, 157 (1975).
- [219] J. MORGAN—B. E. WARREN: *J. Chem. Phys.* **6**, 666 (1938).
- [220] M. D. DANFORD—H. A. LEVY: *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3965 (1962).
- [221] Г. Г. Маленков: *Журнал Структ. Хим.* **3**, 206 (1962).
- [222] D. EISENBERG—W. KAUZMANN: *The Structure and Properties of Water.* Clarendon Press 1969.
- [223] L. LEE KAVANAU: *Water and Solute-Water Interactions.* Holden-Day Inc., San Fr. 1964.
- [224] G. NÉMETHY: *The Structure of Water and the Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions. Annali dell'Istituto Superiore di Sanita. Vol. VI. Fasc. spec. 1*, 491 (1970).
- [225] ERDEY-GRÚZ T.: *Transzportfolyamatok vizes oldatokban. Akadémiai Kiadó, Budapest* 1971.
- [226] R. A. HORNE: *Marine Chemistry. The Structure of Water and the Chemistry of Hydro-sphere. Part 1.* Wiley-Intersci. Publ. 1969.
- [227] R. A. HORNE: *Water and Aqueous Solutions.* Wiley-Intersci. Publ. 1972.
- [228] H. FALKENHAGEN: *Theorie der Elektrolyte.* Leipzig 1971.
- [229] R. A. ROBINSON—R. H. STOKES: *Electrolyte Solutions.* 2. ed. Butterworths Sci. Publ. 1959.
- [230] J. O'M. BOCKRIS—A. K. N. REDDY: *Modern Electrochemistry, Vol. I.* Macdonald and Co. 1970.
- [231] W. A. P. LUCK ed.: *Structure of Water and Aqueous Solutions.* Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1973.
- [232] A. K. COVINGTON—P. JONES ed.: *Hydrogen-Bonded Solvent Systems.* Taylor and Francis Ltd., London 1968.
- [233] Г. А. Крестов: *Термодинамика ионных процессов в растворах.* Изд. Химия, Ленинград 1973.
- [234] A. VEN-NAIM: *Water and Aqueous Solutions.* Plenum Press, 1974.
- [235] К. П. Мищенко—Г. М. Полторацкий: *Вопросы термодинамики и строения водных и неводных р-ров электролитов.* Лг. 1968.
- [236] S. R. ERLANDER: *J. Macromol. Sci. Chem. A* **2**, (3) 595 (1968).
- [237] D. D. ELEY: *Trans. Far. Soc.* **35**, 1281, 1421 (1930).
- [238] F. FRANKS—D. J. G. IVES: *Quarterly Rev. (London)* **20**, 1 (1966).
- [239] G. WADA: *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, (7) 955 (1972).
- [240] E. BERCZ—I. BÁDER: *Acta Chim. Hung.* **74**, (2) 213 (1972).

- [241] H. S. FRANK—W. Y. WEN: *Disc. Farad. Soc.* **24**, 133 (1957).
- [242] К. П. МИЩЕНКО: *Журн. Физ. Хим.* **26**, 1736 (1952).
- [243] E. BERECZ—I. BÁDER: *Acta Chim. Hung.* **77**, 285 (1973).
- [244] E. BERECZ: *Zsch. Phys. Chem.* **229**, 173 (1965); *Acta Chim. Hung.* **84**, 353 (1975).
- [245] K. W. ALLEN: *J. Chem. Phys.* **41**, 840 (1964).
- [246] D. N. GLEW: *Nature* **184**, 545 (1959).
- [247] D. N. GLEW—N. S. RATH: *J. Chem. Phys.* **44**, 1710 (1966).
- [248] F. E. C. SCHEFFER: *Versl. Kun. Ak. Wet. Amsterdam, Wi.en Nat. Afd.* **19**, 1057 (1911).
- [249] B. BRAUN: *Dissertation. Bonn*, 1938.
- [250] M. FARADAY: *Quarterly J. of Sci.* **15**, 71 (1823).
- [251] R. DE FORCRAND: *Compt. Rend.* **135**, 959 (1902).
- [252] P. VILLARD: *Compt. Rend.* **120**, 1262 (1895).
- [253] DÖPPING: *Bull. Sci. Acad. StPetersbourg* **7**, 100, J. pr. 44, 255 (1848).
- [254] H. W. B. ROOZEBOOM: *Rec. Trav. Chim.* **4**, 65 (1885).
- [255] A. GEUTHER: *Ann.* **224**, 218 (1884).
- [256] G. LÖWIG: *Mag. d. Pharm.* **23**, 12 (1828).
- [257] H. GIRAUD: *Compt. Rend.* **159**, 246 (1914).
- [258] E. M. J. MULDER: *Theses. Univ. of Delft* 1937.
- [259] J. ZERNIKE: *Rec. Trav. Chim.* **70**, 784 (1951).
- [260] K. W. ALLEN—G. A. JEFFREY: *J. Chem. Phys.* **38**, 2304 (1963).
- [261] J. H. VAN DER WAALS—J. C. PLATTEEUW: *Mol. Phys.* **1**, 91 (1958).
- [262] W. H. HARRIS: *J. Chem. Soc. (London)* 582 (1933).
- [263] H. R. MÜLLER: *Dissertation. Bonn*, 1952.
- [264] H. W. B. ROOZEBOOM: *Die heterogene Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Vol. II.* 2 pp. 191—206. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1928.
- [265] BRUCKNER GY: *Szerves Kémia I-1 kötet. IV. kiad. Tankönyvkiadó Bp.* 1973.
- [266] J. J. PERRY: *Chem. Eng. Handbook.* McGraw-Hill, 1950, p. 165.
- [267] J. HOUGHTON: *J. Chem. Proc. Eng.* **46**, 639 (1965).
- [268] MUCKAI L.: *Kristályosítás. Műszaki Kiadó, Bp.* 1971.
- [269] BERECZ E.—BALLÁNÉ ACHS M.: *Kutatási jelentés, No. 37 (185-XI-1-1974, OGIL) NME, Miskolc.*
- [270] В. И. КОСТЮК: *Газ. Пром.* **9**, (3) 41 (1964).
- [271] E. G. HAMMERSCHMIDT: *Gas* **15**, (5) 30 (1939).
- [272] E. G. HAMMERSCHMIDT: *Brennstoff-Chemie* **50**, (4) (1969).
- [273] L. D. POLDERMANN: *Gas Cond. Conference, Univ. of Oklahoma.* 1958.
- [274] BERECZ E.—BALLÁNÉ ACHS M.: *Kutatási jelentés, No. 47 (56-XI-5-76, OGIL) NME, Miskolc.*
- [275] W. F. ROSEN: *The Oil and Gas J.* 1975, june, p. 128.
- [276] F. R. SCAUZILLO: *Chem. Eng. Progr.* **52**, (8) 324 (1956).
- [277] J. A. SAMPSON: *Unpubl. Theses. Univ. of Oklahoma.*
- [278] E. L. LIPPERT: *Proc. Okl. Acad. Sci.* **30**, 221 (1949).
- [279] O. MAASS—E. H. BOOMER: *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 1720 (1922).
- [280] J. M. GODCHOT—G. CAUGIL—R. CALAS: *Compt. Rend.* **202**, 759 (1936).
- [281] J. F. SCHÖLLER: *Kohlenwasserstoffgase* **2**, (6) 171 (1967).
- [282] BERECZ E.: *Publikálatlan adatok, NME Miskolc*, 1976.
- [283] R. DE FORCRAND: *Compt. Rend.* **133**, 368, 474 (1901).
- [284] R. DE FORCRAND: *Compt. Rend.* **133**, 513 (1901).
- [285] R. DE FORCRAND: *Compt. Rend.* **133**, 681 (1901).
- [286] R. DE FORCRAND: *Compt. Rend.* **134**, 835 (1902).
- [287] O. L. ROBERTS—E. R. BROWNSCOMBE—L. S. HOWE—H. H. REAMER: *Petr. Eng.* **12**, (6) 56 (1941).
- [288] A. EUCKEN: *Lehrbuch d. Chem. Physik. 1. Aufg.* 1930. S. 483.
- [289] J. D. PARENT: *The Storage of Natural Gas as Hydrate. Inst. of Gas Techn. Res. Bull. No. 1.* (1948).
- [290] D. B. CARSON—D. L. KATZ: *Tr. AIME Techn. Publ. No.* 1371 (1941).
- [291] W. M. DEATON—E. M. FROST: *U. S. Bureau of Mines. Monogr.* **8**, (1941).

- [292] J. H. VAN DER WAALS: *Disc. Farad. Soc.* **15**, 261 (1953).
- [293] J. H. VAN DER WAALS—J. C. PLATTEEUW: *Rec. Trav. Chim.* **912** (1956).
- [294] A. EUCKEN: *Naturwiss.* **36**, 327, 359 (1949).
- [295] J. POPLE: *Phil. Mag.* **42**, 459 (1951).
- [296] H. WENTORF—A. J. BÜCHLER—J. O. HIRSCHFELDER—C. F. CURTISS: *J. Chem. Phys.* **18**, 1484 (1950).
- [297] G. S. RUSHBROOKE: *Introduction to Statistical Mechanics*. Clarendon Press, 1949. p. 277.
- [298] J. H. VAN DER WAALS: *Trans. Far. Soc.* **52**, 184 (1956).
- [299] R. H. FOWLER—E. A., GUGGENHEIM: *Statistical Thermodynamics*. Univ. Press 1939.
- [300] R. W. BLUE: *J. Chem. Phys.* **22**, 280 (1954).
- [301] N. DEKMAN: *Advan. Phys.* **7**, 199 (1958).
- [302] T. K. KIHARA: *J. Phys. Soc. Japan* **6**, 289 (1951).
- [303] T. K. KIHARA: *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 247 (1959).
- [304] T. K. KIHARA: *J. Phys. Soc. Japan* **16**, 627 (1961).
- [305] S. D. HAMANN—J. A. LAMBERT: *Austral. J. Chem.* **7**, 1 (1954).
- [306] O. SINANOGLU: *J. Chem. Phys.* **30**, 850 (1959).
- [307] R. BALESCU: *Physica* **22**, 223 (1956).
- [308] T. KIHARA—S. KOBE: *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 609 (1954).
- [309] F. DANNON—K. S. PITZER: *J. Chem. Phys.* **36**, 425 (1962).
- [310] G. J. EWING—L. G. IONESCU: *J. Chem. Eng. Data* **19**, (4) 366 (1974).
- [311] BALLÁNÉ ACHS M.—BERECZ E.: *Publikálatlan adatok. NME, Miskolc.*
- [312] С. М. Искендеров—Р. М. Мусаев: *Газов. Дело* 1970 (12) 6.
- [313] A. FINDLAY—A. N. CAMPBELL: *The Phase Rule and its Applications*. Longmans, London 1938. p. 206.
- [314] R. DE FORCRAND: *Ann. Chim. Phys.* **5**, (17) 5 (1883).
- [315] R. DE FORCRAND: *Compt. Rend.* **94**, 967 (1882).
- [316] R. DE FORCRAND: *Compt. Rend.* **106**, 849 (1888).
- [317] F. E. C. SCHEFFER: *Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch.* **13**, 829 (1911).
- [318] F. E. C. SCHEFFER: *Z. phys. Chem.* **84**, 734 (1913).
- [319] A. E. KORVEZEE—F. E. C. SCHEFFER: *Rev. Trav. Chim.* **50**, 256 (1931).
- [320] F. A. H. SCHREINEMAKERS: *Z. phys. Chem.* **82**, 59 (1913).
- [321] R. M. WRIGHT—O. MAAS: *Canad. J. Research* **6**, 94 (1932).
- [322] P. VILLARD: *Compt. Rend.* **107**, 395 (1888).
- [323] W. M. DEATON—E. M. FROST: *Gas* **16**, (6) 28 (1940).
- [324] W. M. DEATON—E. M. FROST: *Proc. Nat. Gas Dept. AGA* p. 122 (1940).
- [325] E. M. FROST—W. M. DEATON: *Proc. Nat. Gas Dept. AGA* p. 49 (1946).
- [326] J. M. CAMPBELL—H. D. McLEOD: *Tr. AIME* **222**, 590 (1961).
- [327] R. E. POWELL—W. M. LATIMER: *J. Chem. Phys.* **19**, 1139 (1951).
- [328] D. N. GLEW—E. A. MOELWYN-HUGHES: *Proc. Roy. Soc. A.* **211**, 254 (1952).
- [329] D. N. GLEW: *Disc. Farad. Soc.* **15**, 150 (1953).
- [330] L. W. WINKLER: *Ber.* **34**, 1408 (1901).
- [331] T. J. MORRISON—F. BILLET: *J. Chem. Soc.* 3814 (1952).
- [332] O. L. CULBERSON—J. J. McKETTA: *J. Petr. Techn. Tr. AIME* **192**, 223 (1951).
- [333] N. E. DORSEY: *Properties of Ordinary Water Substance*. Hafner Publ. Co., New York 1968.
- [334] I. R. KRICHEVSKY—J. S. KASARNOVSKY: *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2168 (1935).
- [335] I. KRICHEVSKY—A. ILJINSKAYA: *Acta Physicochim. URSS.* **20**, 327 (1945).
- [336] W. L. MASTERTON: *J. Chem. Phys.* **22**, 1830 (1954).
- [337] W. M. DEATON—E. M. FROST: *Oil and Gas J.* **36**, (1) 75 (1937).
- [338] W. M. DEATON—E. M. FROST: *Gas* **14**, 31 (1938).
- [339] G. A. M. DIEPEN—F. E. C. SCHEFFER: *Rec. Trav. Chim.* **78**, 126 (1959).
- [340] W. M. DEATON—E. M. FROST: *Proc. Nat. Gas. Dept. AGA* p. 112 (1938).
- [341] W. L. WILCOX—D. B. CARSON—D. L. KATZ: *Ind. Eng. Chem.* **33**, 662 (1941).
- [342] B. H. SAGE—I. G. SCHAAFSMA—W. N. LACEY: *Ind. Eng. Chem.* **26**, 1218 (1934).
- [343] H. H. REAMER—F. F. SELLECK—B. H. SAGE: *J. Petr. Technol.* **4**, (8) 197 (1952).

- [344] G. G. BROWN: Petr. Eng. Continuous Tables Vol-s 1—6.
- [345] J. H. VAN DER WAALS—J. C. PLATTEEUW: Rec. Trav. Chim. **78**, 126 (1959).
- [346] TÖRÖK J.—FÜRCHT L.—B. ACHS M.: Előadás az OGIL konferencián, Nagykanizsa, 1976.
- [347] E. H. MACCARTHY—W. L. BOYD—L. S. REID: Petr. Tr. AIME (1950).
- [348] W. R. SKINNER: The Water Content of Natural Gas at Low Temperatures. Univ. of Oklahoma (1948).
- [349] E. G. HAMMERSCHMIDT: Calculation and Determination of Moisture Content of Compressed Natural Gas. Western Gas (1963).
- [350] R. КОВАЯШИ—H. J. WITHROW: Proc. Nat. Gas. Ass. (1951).
- [351] W. F. BRICKEL: Petr. Eng. **24**, (12) (1952).
- [352] А. Д. Джавадов—Н. А. Трибус: Азерб. Нефм. Хоз. **46** (1967).
- [353] D. B. CARSON—D. L. KATZ: Trans AIME **146**, 150 (1941).
- [354] W. M. DEATON—E. M. FROST: Proc. Nat. Gas. Dept. AGA **122** (1942).
- [355] D. L. KATZ: Proc. Nat. Gas. Dept. AGA **41** (1942).
- [356] D. L. KATZ: Refiner **21**, (6) 64 (1942).
- [357] Г. В. Дегтярев—Г. С. Лутошкин—Э. Б. Бухгалтер: Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в районах Севера. Изд-во «Недра», Москва 1969.
- [358] Ю. Ф. Макогон—А. С. Схалыхо: Определение условий образования гидратов и их предупреждение. Москва, 1972. ВНИИЭОПр и ТЭ Инф. в Газ. Пром.
- [359] Г. А. Гинсбург: Сборник статей по гидрогеологии и геотермии. Вып. 1. Гидрогеология Енисейского Севера. Ленинград, 1969 109—128.
- [360] Ю. Ф. Макогон: Газов. Пром. **5**, 1965.
- [361] TÖRÖK J.—PÁRAY J.—HARASZTI E.—BERECZ E.—KASSAI L.: Fázisegyensúlyok és olajmérnöki alkalmazásuk. II. Bányaiipari Szakirodalmi Tájékoztató. NIMDOK Bp. 1968. pp. 23—41.
- [362] D. L. KATZ: J. Petr. Technol. **419** (1971).
- [363] А. Х. Мирзаджанзаде и др.: Разработка газоконденсатных месторождений. Изд-во «Недра», Москва 1967.
- [364] Н. С. Иванов—Ю. Ф. Макогон—В. П. Царев—Н. В. Черский: Особенности расчета условий начала образования гидратов в пористой среде. Сборник Геология ЯФСО АН СССР, 1971.
- [365] А. И. Ширковский: Определение и использование физических параметров пористой среды при разработке газоконденсатных залежей. ВНИИЭГазПром, 1971.
- [366] V. L. MOREAU: Oil in Canada **11**, 14 (1959).
- [367] Т. А. Сайфеев: Тр. Куйбишев. НИИ НП. Вып. 2 (1960).
- [368] В. А. Сидоровский—О. А. Межлумов—В. И. Белов: Нефт. Хоз. **2**, (1967).
- [369] C. J. LAWRENCE: Oil and Gas **62**, (12) 72 (1964).
- [370] А. Б. Шейнман—Н. И. Сергеев—Г. Е. Малофеев: Электротепловая обработка призабойной зоны нефтяных скважин. Гостоптехиздат, 1962.
- [371] И. В. Пастухов—В. А. Илюков—Н. Г. Звонарев: Нефтепром Дело. **9**, (1966).
- [372] Л. Г. Пеленичка—И. Н. Поливко—Е. А. Степанчиков—Н. Г. Паславский: Нефтепром. Дело **1**, (1966).
- [373] Ю. П. Коротаев—Г. В. Пономарев ред.: Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа. Изд-во «Нефра», Москва 1965.
- [374] Ю. Ф. Макогон—Н. Новикова: Экспр. Инф. Добыча Газа **7**, 26 (1970).
- [375] I. F. CROWTHER: USA Patent, No. 2399723 (1946).
- [376] O. L. ROBERTS—E. R. BROWNSCOMBE: Oil and Gas J., p. 37 dec. 1940.
- [377] D. N. GLEW: USA Patent No. 3235630 (1966).
- [378] G. KARNOFSKY: Chem. Eng. Progr. **57**, (1) 42 (1961).
- [379] Ю. Ф. Макогон—И. Ф. Морозов: Безоп. труда в угол. пром. **5**, 12 (1973).
- [380] M. V. TRACEY: Austr. J. Sci. **31**, (12) 418 (1969).
- [382] S. L. MILLER—W. D. SMYTH: Science **170**, (3957) 531 (1970).
- [383] A. H. DELSEMME—A. WENGER: Planet. Space Sci. **18**, (5) 709 (1970).
- [384] A. H. DELSEMME—D. C. MILLER: Planet. Space Sci. **18**, (5) 717 (1970).
- [385] D. A. MENDIS: Nature (London) **249**, (5457) 536 (1974).

- [386] A. H. DELSEMME: *Colloq. Inst. C. N. R. S.* 1972 (Publ 1974) 207, 305.
- [387] J. A. PENA—R. G. DEPENA: *J. Geophys. Res.* **75**, (15) 2831 (1970).
- [388] R. R. DORSCH—A. G. DE ROCCO: *Physiol. Chem. Phys.* **5**, (3) 209 (1973).
- [389] R. R. DORSCH—V. DISTEFANO: *Physiol. Chem. Phys.* **5**, (3) 225 (1973).
- [390] R. V. KING: *Theor. Chim. Acta* **25**, (4) 309 (1972).
- [391] J. M. KLOTZ: *Frozen Coll. Symp.* 1969 (Publ. 1970) 5.
- [392] P. M. Мусаев—З. С. Саниев: *Тр. Азерб. Фил. Всес. НИИПрГ* (2) 187 (1973).
- [393] Г. Ш. Лутошкин—Е. Б. Бухгалтер—Б. В. Дегтярев—Ю. В. Кобзев—В. И. Шулятиков: СССР Пат. № 309. 120. 9. Июл. 1971. Откр., Изобр., Пром. Обр., Тов. Знаки **48**, (22) 120 (1971).
- [394] Н. Милев: *Хим. Инд. (София)* **49**, (7) 303 (1977).
- [395] А. А. Краснов—Б. В. Клименок: Докл. Нефтехим. Секц. Башкир. Респ. Прав. Всес. Хим. Обш. **6**, 241 (1971).
- [396] С. А. Аршинов—П. А. Колодезни—А. А. Семериков: *Газ. Дело* 1971 (12).
- [397] С. А. Аршинов—П. А. Колодезни: *Газ. Дело* 1971 (11).
- [398] В. И. Сумец: *Газ. Пром.* (2) 24 (1974).
- [399] В. П. Царев—Н. И. Мордовская: *Газ. Пром.* (10) 33 (1976).
- [400] В. С. Бурных—Н. М. Бурных—В. А. Слесарев: *Откр., Изобр., Пром. Обр., Тов. Знаки* **53**, (14) 20 (1976).
- [401] Л. А. Колесникова: *Разраб. Газ. Месторожд. Трансп. Газа* (3) 197 (1974).
- [402] В. С. Кошелев—В. И. Фомина—С. Ш. Бык: *Газ. Пром.* (4) 29 (1974).
- [403] Н. А. Гаврия—А. С. Вертелецкая—С. А. Егоров—А. Д. Бондар—Н. Ф. Мойсеева: *Вестн. Харьков. Политехн. Инст.* **125**, 62 (1976).
- [404] C. SOLACOLU—I. SOLACOLU: *Stud. Cerc. Chim.* **21**, (11) 1307 (1973).
- [405] В. А. Хорошилов—Н. Е. Легезин—Т. В. Кемхадзе—Е. Б. Бухгалтер—В. В. Клепиков: *Корр. Защ. Нефтегаз. Пром.* (2) 8 (1972).
- [406] В. А. Хорошилов—Б. В. Дегтярев—Е. Б. Бухгалтер: *Газ. Пром.* **15**, (11) 18 (1970).
- [407] Г. А. Атонов—В. Д. Солдатов: *Нефтепром. Дело* (2) 29 (1977).
- [408] А. А. Краснов—Б. В. Клименок: *Ж. Физ. Хим.* **44**, (5) 1342 (1970).
- [409] А. А. Краснов—Б. В. Клименок: *И. Физ. Хим.* **44**, (5) 1333 (1970).
- [410] А. А. Краснов—Б. В. Клименок: Докл. Нефтехим. Секц. Башкир. Респ. Правл. Всес. Хим. Обш. **8**, 116 (1972).
- [411] Ю. А. Фаворитов—Ю. П. Лукьянов—А. И. Белоброва: *Нефт. Газ. Пром.* (2) 47 (1975).
- [412] Е. В. Маленков—Н. А. Гафарова—Ю. Ф. Макогон—С. А. Асылханов—У. Умразков: Докл. 3. Респ. Научн. Техн. Конф. по Нефтехимии. АНКазССР (3) 75 (1974).
- [413] Ф. Н. Пехата—Б. Г. Берго—Ю. В. Сурков: *Труды ВНИИ Прир. Газов* (1X1) 142 (1974).
- [414] L. S. COOPER: *Inst. Chem. Eng. Symposium Ser.* **44**, (Nat. Gas Pr. Unt.) 1, 1 (1976).
- [415] S. KEDZIERSKI—S. KRZYZANOWSKI: *Газ. Woda Techn. Sanit.* **45**, (9) 295 (1971).
- [416] М. Д. Булейко—А. М. Стародубцев: *Газ. Пром.* (7) 40 (1976).
- [417] А. Д. Бондар—Ч. С. Гусенинов: *Газ. Пром.* (11) 52 (1974).
- [418] А. Н. Пархоменко: *В. Сб. Перераб. Нефт. Газ.* (1) 25 (1974).
- [419] Т. А. Саифеев: *Газ. Дело* (12) 27 (1969).
- [420] А. Е. Чернышев—В. А. Бойко: *Использ. Прир. Газа в Пром., Матер. Научно-Техн. Конф. Молд. Исслед. Инст. Газа АНУкрССР.* 1968 (Опубл. 1969) 339.
- [421] Е. К. Кийко—В. Я. Бырко—Ф. М. Карачун: *Газ. Пром.* (7) 11 (1973).
- [422] В. В. Тинников—В. М. Павлов—Н. Д. Млющенко—В. И. Репалов: *Газ. Пром.* (3) 31 (1975).
- [423] В. Г. Смолянинов—В. Г. Хадыкин: *Газ. Дело* (4) 12 (1972).
- [424] J. P. HERRIN—R. A. ARMSTRONG: *Proc. Gas Cond. Conf.* 1972, 22G, lopp.
- [425] Ф. А. Дашдамиров—А. М. Расулов: *Геол. Доб., Трансп., Перераб. Газа Конд.* 1973, 185.
- [426] А. М. Кулиев—Р. М. Мусаев—С. М. Искендеров: *Газ. Пром.* (7) 51 (1973).
- [427] Р. М. Мусаев—А. М. Кулиев: *Газ. Дело* (8) 13 (1971).
- [428] HENG—JOO NG.—D. V. ROBINSON: *Ind. Eng. Chem. Fundament.* Vol 15, No. 4, 293 (1976).
- [429] В. И. Никитин—Е. В. Крилов—В. А. Карпов: *Газ. Пром.* (11) 28 (1973).
- [430] С. Ш. Бык—В. И. Фомина: *Ж. Физ. Хим.* **46**, (4) 994 (1972).

- [431] С. М. Искендеров—Р. М. Мусаев: Газ. Дело (12) 6 (1970).
- [432] В. С., Фомина—С. Ш. Бык: Ж. Физ. Хим. **45**, (11) 2968 (1971).
- [433] А. М. Кулиев—Р. М. Мусаев—Ф. М. Новрузова—З. А. Саниев: Газ. Дело (9) 23 (1972).
- [434] С. Ш. Бык—В. М. Фомина—А. Ф. Нороженко: Газ. Пром. **16**, (2), 35 (1971).
- [435] Б. Д. Иванов: Физ. Льда, Ледотехн. 1974, 180.
- [436] Е. Б. Бухгалтер—Б. В. Дегтярев: Газ. Дело (3) 19 (1972).
- [437] S. K. GARG—Y. A. MALID—J. A. RIRMEESTER—D. W. DAVIDSON: Mol. Phys. **33**, (3) 729 (1977).
- [438] D. N. GLEW—D. A. HAMES: Can. J. Chem. **47**, (24) 4651 (1969).
- [439] А. Г. Гройсман: Физ. Льда, Ледотехн. 158 (1974).
- [440] A. T. BOZZO—CHEN HSIAO-SHENG—J. R. KASS—A. J. BARDUHN: Proc. Int. Symp. Fresh Water See 4th, 3, 437 (1973).
- [441] В. С. Кошелев—С. Ш. Бык—В. И. Фомина: Газ. Дело (11) 21 (1971).
- [442] С. Ш. Бык—В. И. Фомина—А. Ф. Нароженко: Нефтеперераб. Нефтехим. (11) 28 (1969).
- [443] W. R. PARRISH—J. H. PRAUSNITZ: Industrial and Engineering Chem. Process Des. Develop. II(1) 26 (1972).
- [444] K. POLLMER: Ein Beitrag zur Clathrierung von Kohlenwasserstoff — Vielstoffgemischen. Dissertation. Freiberg, 1976.
- [445] В. С. Бурных—Н. М. Бурных—В. А. Слесарев: Откр. Изобрет. Пром. Обр. Тов. Знаки **53**, (14) 20 (1976).
- [446] M. YORIZANE—SH. SADAMOTO—H. NASUOKA—Y. ETO: Kogyo Kagaku Zasshi **72**, (10) 2174 (1969).
- [447] А. И. Гриценко—В. Б. Нагаев—Л. А. Володина—Л. В. Плюшев: Изв. ВУЗ. Нефть и Газ (7) 57 (1978).
- [448] А. И. Гриценко и др.: Реф. Сборник ВНИИЭГазПром, сер. Разраб. и Экспл. Газ. и Газоконд. месторожд. **7**, стр. 25 (1976).
- [449] С. Ш. Бык, В. И. Фомина: Нефтеперераб. Нефтехим. (10) 29 (1969).
- [450] А. А. Краснов—В. В. Клименок: Докл. Нефтехим. Секц. Башкир. Респ. Правл. Всес. Хим. Общества **6**, 230 (1971).
- [451] G. M. MENDEZ: Rev. Inst. Mex. Petrol. **1**, (2) 40 (1969).
- [452] А. Г. Малышев—Г. Н. Тюшнякова: Труды Газ. НИПр. Инст. «Гипротюменнефтегаз» **35**, 267 (1973).
- [453] В. А. Хорошилов—Е. Л. Бухгалтер—А. Г. Бурмистров: Газ. Пром. (4) 30 (1974).
- [454] P. RICK—J. SIMANEK: Gas-Wasserfach, Gas-Erdgas **117**, (1) 35 (1976).
- [455] Ю. Р. Кортаев—В. И. Семин—В. А. Хорошилов: Газ. Дело **9**, 3 (1969).
- [456] Е. В. Маленков: Труды Ин-та Химии Нефти и Приир. Солей АН КазССР **8**, 45 (1975).
- [457] D. W. DAVIDSON—S. K. GARG—S. R. GOUGH—R. E. HAWKINS: Canad. J. Chem. **5**, (20) 3641 (1977).
- [458] В. И. Мирошниченко: Тр. Цент. Аэрол. Общ. **104**, 85 (1976).
- [459] E. D. SLOAN—F. M. KHOUTY—R. KOVAYASHI: Ind. Eng. Chem. F. **15**, (4) 318 (1976).
- [460] A. VANCLEEF—G. A. M. DIEPEN: Rec. Trav. Chim. **84**, 1085 (1965).
- [461] A. VANCLEEF—G. A. M. DIEPEN: Rec. Trav. Chim. **81**, 426 (1962).
- [462] В. С. Кошелев—Г. М. Антонова—В. И. Фомина—С. Ш. Бык: Прикл. Хим. **44**, (11) 2573 (1971).
- [463] Л. Ф. Смирнов: Холод. Техн. **2**, 28 (1973).
- [464] A. J. BARDUHN—G. M. ROUX—H. A. RICHARD—G. V. GIULIANO—S. A. STERN: Desalination, **18**, (1) 59 (1976).
- [465] Е. И. Клепунов—Л. Ф. Смирнов: Изв. Сев.-Казк. Научн. Цент. Высш. Школ, Сер. Техн. Найк **4**, (2) 86 (1976).
- [466] D. L. KATZ—D. F. BERGMAN: Proc. Gas Cond. Conf. 1973, 23 Н, 16pp.
- [467] В. А. Хорошилов—Е. В. Бухгалтер: Ж. Физ. Хим. **47**, (9) 2393 (1973).
- [468] А. Г. Малышев—Г. Н. Тюшнякова—Я. Д. Каптелинин: Труды Сиб. НИИ Нефт. Пром. **3**, 259 (1975).
- [469] TABUCHI K.: Ishikawajima-Harima-Giho **10**, (6) 481 (1970).
- [470] D. B. ROBINSON—B. R. МЕНТА: J. Can. Petr. Technol. **10**, (1) 33 (1971).

- [471] R. D. CRAIG: Dissert. Univ. Microfilms, Ann Arbor Mich. Order No. 73—12, 496.
- [472] H. J. GEBHARDT—E. C. МАКИН—E. D. PIERRON: Chem. Eng. Progress Symp. Ser. **66**, (103) 105 (1970).
- [473] R. P. САHN—R. H. JOHNSTON—J. A. PLUMSTEAD: U. S. Pat. 3, 514,27 (Cl 48-190) F 17c, F 25 J, 26 May, 1970.
- [474] Э. Б. Бухгалтер: Газ. Дело **2**, 23 (1970).
- [475] С. Ш. БЫК—В. И. Фомина: Хим. Технол. Топл. Масел **17**, (1) 21 (1972).
- [476] NG. HENG-JOO—D. V. ROBINSON: Ind. Eng. Chem. F. **15**, (4) 293 (1976).
- [477] WU BING-JING—D. V. ROBINSON: J. Chem. Thermod. **5**, (8) 461 (1976).
- [478] Е. В. Маленков—М. Х. Наурузов—Н. А. Гафарова—Ю. Ф. Макогон: Труды Инст. Хим. Нефти и Пр. Солей **4**, 21 (1972).
- [479] Г. Д. Бабе—Е. А. Бондарев—А. Г. Гройсман—М. А. Каниболоцкий: Инж. Физ. Ж. **25**, (1) 94 (1973).
- [480] Е. А. Бондарев—Г. Д. Бабе—А. Г. Гройсман—М. А. Каниболоцкий: Наука, Сиб. Отдел. АН СССР, 1976, 158 стр.
- [481] B. J. FALABELLA: Dissertation. Univ. Microfilms, Ord. No. 76—5849.
- [482] J. R. BACKHURST—J. H. HARKER: J. Inst. Fuel **43**, (357) 405 (1970).
- [483] S. KEDZIERSKI—A. SNOWANIES: Gaz, Woda Techn. San. **44**, (4) 117 (1970).
- [484] D. V. ROBINSON—NG. HENG-JOO: Hydrocarbon Proc. **54**, (12) 95 (1975).
- [485] С. Ш. БЫК—В. И. Фомина: Хим. Технол. Топл. Масел **17**, (3) 39 (1972).
- [486] J. SIMANEK—P. RISK: Plyn **53**, (6) 167 (1973).
- [487] Н. Л. Шешуков: Геол. Нефти и Газа **6**, 20 (1973).
- [488] Е. В. Маленков: Докл. 3. Респ. Научно-Техн. Конф. по Нефтехимии АН КазССР **3**, 320 (1974).
- [489] Б. Д. Иванов—В. П. Царев: Физ. Льда Ледотехн. 1974, 192.
- [490] Б. Д. Иванов: Физ. Льда Ледотехн. 1974, 174.
- [491] D. A. WILMS—A. A. VAN HAUTE: Proc. Intern. Symp. Fresh Water See 4th, **3**, 477 (1973).
- [492] TÖRÖK J.: Összetétel-eloszlások interttartalmú földgáztelepekben. Kand. értekezés. Budapest. 1978.
- [493] М. Х. Сафир и др.: Геол. Нефти и Газа **6**, 26 (1973).
- [494] М. Х. Сафир—Г. Д. Гинсбург—В. И. Кислова—Р. С. Багатыренко: Геол. Нефти и Газа **7**, 71 (1973).
- [495] В. А. Хорошилов—Е. Б. Бухгалтер—Н. Я. Зайцев: Газ. Пром. **4**, 8 (1973).
- [496] M. MORLAT—R. PERNOLET—N. GERARD: Proc. Int. Symp. Fresh Water Sea **3**, 263 (1976).
- [497] B. J. FALABELLA—M. VARGEE: Ind. Eng. Chem. F. **13**, (3) 228 (1974).
- [498] М. Х. Наурузов—Е. В. Маленков—Н. А. Гафарова—Ж. С. Сериков—С. Н. Колжанов: Тр. Инст. Хим. Нефт. Прир. Солей АН КазССР **3**, 50 (1971).
- [499] Е. Б. Бухгалтер: Разр. Газ. Местор. Пр. Газ. **2**, 129 (1974).
- [500] А. Г. Ефремова—Б. П. Жижченко: АН СССР **214**, (5) 1179 (1974).
- [501] Б. В. Дегтярев—Е. Б. Бухгалтер: Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных районах. Изд. Недра, 1976.
- [502] Г. К. Лисоводер: Газ. Пром. **1**, 42 (1974).
- [503] Ю. Ф. Макогон—А. А. Трофимук—В. П. Царев—Н. В. Черский: Геол. Геофиз. **4**, 3 (1973).
- [504] R. D. STOLL—J. EWING—G. M. BRYAN: J. Geophys. Res. **76**, (8) 2090 (1971).
- [505] К. Христов—В. Аризанов: Гор. Вис. Минно-Геол. Инст. София **17**, (4) 91 (1973).
- [506] Г. Д. Бабе—Е. А. Бондарев: Газ. Пром. **6**, 37 (1974).
- [507] Ю. Ф. Макогон—В. П. Царев—Н. В. Черский: Докл. АН СССР **205**, (3) 700 (1972).
- [508] В. Е. TUCHOLKE—G. M. BRYAN—J. I. EWING: Am. Assoc. Petr. Geol. Bull. **61**, (5) 698 (1977).
- [509] А. А. Трофимук—Н. В. Черский—В. П. Царев: Докл. АН СССР **225**, (4) 936 (1975).
- [510] С. WILY—J. W. L. DICK: Bull. Can. Petr. Geol. **22**, (3) 340 (1974).
- [511] А. А. Трофимук—Н. В. Черский—В. П. Царев: Докл. АН СССР **212**, (4) 931 (1973).
- [512] A. EVRENOS—J. HEATMAN—J. RALSTIN: J. Petr. Techn. **23**, 1059 (1971).

- [513] В. П. Лакеев: Газ. Пром. **10**, 39 (1973).
- [514] П. Р. Щербакова—С. Ш. Бык: Нефтепер. Нефтехим. **10**, 23 (1972).
- [515] С. Ш. Бык—В. И. Фомина—В. С. Кошелев: Газ. Пром. **17**, (2) 42 (1972).
- [516] П. Р. Щербакова—С. Ш. Бык: Газ. Дело **4**, 10 (1972).
- [517] П. Р. Щербакова—С. Ш. Бык: Газ. Пром. **16**, (6) 41 (1971).
- [518] E. A. HARBER: US. Publ. Pat. Appl. B. 421.383 (1975 I).
- [519] S. DANILA—J. DEBRESCU: Prevenirea Formatii Depunerilor de Hidrate in Instalatiile Tehnologice si Conductele de Transport a Gazelor Naturala, Bucuresti, 1973.
- [520] П. А. Колодезны—С. А. Аршинов: Газ. Дело **7**, 3 (1972).
- [521] Н. В. Черский—В. П. Царев—А. В. Бубнов—И. Д. Ефремов—Е. А. Бондарев: Физ. Техн. Провл. Севера, 112. Наука, Новосибирск 1972.
- [522] Д. И. Медовский: Труды Моск. Инст. НХиГПром **91**, 376 (1969).
- [523] В. Г. Васильева—В. А. Динков—Ю. П. Коротаев—Ю. Ф. Макогон—Ф. А. Требин—Н. В. Черский: Откр. Изобр. Пром. Обр. Тов. Знаки **50**, (30) 111 (1973).
- [524] F. DEWERTD—M. RONCIER: C. R. Congr. Ind. Gaz **88**, 295 (1971).
- [525] Ю. С. Мамедов: Безоп. Тр. Пром. **14**, (3) 32 (1970).
- [526] В. А. Хорошилов—Б. В. Дегтярев—Е. Б. Бухгалтер: Газ. Пром **15**, (11) 18 (1970).
- [527] В. А. Хорошилов—Н. Е. Легезин—Т. В. Кемхадзе—Е. Б. Бухгалтер—В. В. Клепиков: Корр. Защ. Нефтегаз. Пром. **2**, 8 (1972).
- [528] Г. А. Атанов—В. Д. Солдатов: Нефтепром. Дело **2**, 29 (1977).
- [529] M. O. CLARK: US Pat. 3,644,107 (Cl 48/1901 F, 17d) 1972 II.
- [530] R. A. HINTON—F. KURATA: Neth. Appl. 7503,469/Cl B101D,C07C F 25 J) 1975 IX.
- [531] Л. А. Колесникова—Н. А. Легезин: Корр. Защ. Нефтегаз. Пром. **5**, 20 (1976).
- [532] A. J. NIEMAN: US. Pat. 3,975,167 (C148/190,F 17C13) 1976 VIII.
- [533] M. SHIGERN—K. KAORN—S. KATSUMI—A. YASNYUKI: Reito 50 (572) 425 (1975).
- [534] Р. М. Мусаев: Газ. Дело **3**, 25 (1970).
- [535] X. И. Измайлова: Разр. Газ. Местор. Трансп. Газа **3**, 40 (1974).
- [536] V. K. VERMA: Dissertation. Univ. Microfilms. Ann Arbor Mich. Order No 75—10324.
- [537] L. R. KERN: Can. Pat. 1,017,667 (Cl 166—39) 1977 IX.
- [538] NG. HENG-JOO—D. B. ROBINSON: AIChE J. **23**, (4) 477 (1977).
- [539] R. L. AFDAN—H. W. BARBER: US Pat. 3,676,981 (C150/30, Bold) 1972 VII.
- [540] В. П. Якуцки—Е. С. Баркан: Геол. Нефти Газа **2**, 29 (1977).
- [541] D. W. KIRKLEY: S. Afr. Pat. 7106,077 (Cl.C.02b) 1972 III.
- [542] S. L. COLTEN—F. S. LIN—T. C. TSAO—S. A. STERN—A. J. BARDUHN: US Off. Saline Water Res. Develop. Progr. Rep. No. 753, pp. 72 (1972).
- [543] S. SAITO—M. IJIMA: Nippr. Kaisui Gakhai-Shi **23**, (2) 46 (1969).
- [544] S. SAITO: Nippr. Kaisui Gakhai-Shi **22**, (3) 257 (1968).
- [545] Г. Я. Стефанович—В. И. Николин—В. Н. Недоседкин: Безоп. Тр. Пром. **18**, (6) 57 (1974).
- [546] Ю. Ф. Макогон—И. Ф. Морозова: Безоп. Тр. Пром. **17**, (12) 26 (1973).
- [547] Л. Л. Эттингер—Н. В. Шульман: Безоп. Тр. Пром. **18**, (23) 30 (1974).
- [548] А. Г. Зенин: Безоп. Тр. Пром. **18**, (11) 57 (1974).
- [549] Л. Л. Эттингер—Н. В. Шульман: Вопр. Теор. Угля Пор. Газа. Материала Сем. 1970 (Опубл. 1974) 271.
- [550] Е. Б. Бухгалтер—А. Ф. Турыкин: Газ. Пром. **7**, 32 (1975).
- [551] Д. И. Медовский: Сб. Статей Матер. Научн. Конф. Ухтинс. Инд. Инст. **2**, 115 (1973).
- [552] V. K. VERMA—J. H. HAND—D. L. KATZ—G. D. HOLDER: J. Petr. Technol. **2**, (II) 223 (1975).
- [553] Н. В. Черский—Ю. Ф. Макогон—Д. М. Медовский: Матер. Всес. Сов. Оценк. Нефтегазонос. Террит. Якутия. (Публ. 1968) 458. Ред. А. А. Трофимук. Изд. «Недра», Москва 1966.
- [554] В. А. Хорошилов—Е. Б. Бухгалтер—Я. Я. Зайцев: Газов. Пром. (4) 8 (1973).
- [555] М. Х. Наурузов—Е. В. Маленков—Н. А. Гафарова—Ж. С. Сериков—С. Н. Колжанов: Труды Инст. Хим. Нефти Прир. Солей. АН КазССР (3) 50 (1971).
- [556] M. F. SIEMOSNOWSKI—W. H. BISHOP: Amer. Gas. Ass., Oper. Sect. Proc. 1968, 220.
- [557] D. L. KATZ: Handbook of Natural Gas Eng. McGraw—Hill Book Comp. 1959.
- [558] D. R. STUHL: Ind. Eng. Chem. **39**, 517 (1974).

MEGJEGYZÉS

A szerzők köszönetüket fejezik ki a táblázatos adatok és az ábrák összeállításánál felhasznált irodalmi adatok közzétételéért engedélyezéséért:

- ANZAAS Australian and New Zealand Assoc. for Advancement of Science (Sydney) [380]
- CIM The Canadian Institute of Mining and Metallurgy (Montreal) [156]
- National Research Council (Ottawa) [117, 194]
- Pearless de Rougemont and Co. (Sussex) [313]
- The Chemical Society (London) [214, 331]
- The Royal Society (London) [99, 207, 381]
- John Wiley and Sons Limited Intern. Publ. (Chichester) [98]; (New York) [106]
- KNCV Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (Hága) [159, 193]
- The Society of Chemical Engineers, Japan (Tokio) [139, 302, 303, 304, 308]
- Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie (Darmstadt) [66, 67, 68, 69, 70]
- Redaktion Erdöl und Kohle, Erdgas-Petrolchemie (Leinfelden) [272]
- Springer Verlag K. G. (Heidelberg) [71, 73, 75]
- W. H. Freeman and Company (San Francisco) [183]
- Institute of Gas Technology (Chicago) [45]
- McGraw-Hill Book Comp. (New York) [266, 341, 557]
- American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers (New York) [63]
- American Institute of Physics (New York) [101, 309, 332]
- American Institute of Chemical Engineers (New York) [115, 116, 127]
- Oil and Gas Journal (Tulsa, Okl.) [44, 51, 275, 376]
- SPE Society of Petroleum Engineers of AIME (Dallas) [46, 47, 50, 64, 65, 82, 89, 113, 287, 291, 332, 343, 347]
- Pipeline and Gas Journal – International Pipeline and Gas Utility Design, Construction and Operation (Dallas) [42]
- American Chemical Society (Washington) [41, 86, 114, 166, 178, 310, 341, 558]
- Редакция Журнала Азербайджанское Нефтяное Хозяйство (Баку) [138, 352]
- Всесоюзный Научно–Исследовательский Институт Организации, Управления и Экономике Нефтегазовой Промышленности (Москва) [358, 146, 312, 147]

kiadóvállalatoknak és intézeteknek, valamint a Magyar Szénhidrogénipari Kutató-fejlesztő Intézetnek (volt OGIL) az együttműködés során nyert kutatási eredmények közzétételéért engedélyezéséért.

NÉVMUTATÓ

A

Achs, M. B. 73, 87, 155, 157, 158, 160, 161,
168, 169, 193, 194, 195, 213, 214, 215, 260
Alexejeff, W. 9, 49
Afdah, R. L. 246
Alijev, A. G. 19, 80
Allen, K. W. 44, 50
Andrjuscenko, F. K. 19, 81, 257, 258
Antonova, G. M. 130
Arizanov, V. 243
Armstrong, R. A. 243
Arsinov, Sz. A. 72, 240
Aszilhanov, Sz. A. 243
Atonov, G. A. 84
Aziniers, L. 12

B

Babe, G. D. 243
Backhurst, J. R. 221
Báder I. 41
Balló M. 9
Banks, R. B. 20
Barber, H. W. 246
Barduhn, A. J. 21, 159, 163, 248
Barnes, W. H. 31
Baron, M. 28
Barrer, R. M. 16, 46, 122, 126, 127, 128, 129,
131, 133, 136, 245
Berecz E. 41, 73, 83, 87, 155, 157, 158, 160,
161, 168, 169, 193, 194, 195, 215, 260
Bergman, D. F. 222
Bergo, B. G. 243
Bernal, J. D. 31, 32
Berthelot, M. 9
Bertie, J. E. 16
Bhatnagar, W. B. 17
Billet, F. 171, 172
Bily, C. 229
Birko, V. Ja. 240
Bishop, W. H. 240
Bjelov, V. 20
Bjerrum, N. 31
Blankenship, F. F. 15, 29, 96

Blue, R. W. 142
Bogajevszkij 21
Bojko, V. A. 243
Bond, D. C. 14, 71, 78, 94, 166
Bondar, A. D. 73, 92
Bondarev, E. A. 240, 243
Boomer, E. H. 97
Bordet, H. 9
Bouzat, A. 12
Bozzo, A. T. 159, 163
Boyd, W. L. 215, 216
Bradley, R. 13
Bragg, W. H. 31
Braun, B. 49
Brickel, W. F. 215
Brown, G. G. 185
Brown, H. 13, 22, 223
Brownscombe, E. R. 167, 174, 253, 254
Bryan, G. M. 229, 230
Bubnov, A. V. 240
Buhgalter, E. B. 19, 20, 21, 118, 151, 195,
219, 228, 229, 231, 232, 233, 234, 239, 243,
245, 246, 260
Bulejko, M. D. 92
Burmisztrov, A. G. 219
Burnüh, V. Sz. 72, 95
Burnüh, H. M. 72, 95
Büchler, A. J. 131, 140
Bük, Sz. S. 17, 106, 129, 159, 198, 218, 233,
245

C

Cahn, R. P. 244
Cailletet, L. 9, 10
Calas, R. 97
Campbell, J. M. 16, 116, 117, 163, 170, 174,
222, 223
Carev, V. P. 72, 98, 228, 229, 235, 240
Carmichael, L. T. 165
Carson, D. B. 13, 17, 111, 115, 130, 178, 181,
197, 198, 217, 218, 223, 253
McCarthy, E. H. 215, 216
Caugil, G. 97
Chancel, G. 9

Chen Hsiao Sheng 159, 163
Child, W. 16
Chinworth, H. E. 14, 187, 188, 189, 190, 256
Chowaniec, A. 19, 213, 242
Ciemochowski, M. F. 240
Clapp, L. B. 27
Clark, M. O. 240
Clarke, E. C. 17, 183, 184, 257
Claussen, W. F. 14, 42, 50, 171, 172, 178, 181
van Cleef, A. 21, 29, 148, 179, 181
Colten, S. L. 248
Cooper, L. S. 242
Craig, R. D. 203
Crowther, I. F. 245
Csernisev, A. E. 243
Csernyihin, R. M. 17, 95, 222
Cserszkij, N. V. 20, 21, 228, 229, 235, 240
Culberston, O. L. 171, 172, 173
Czaplinski, A. 15

D

Danford, M. D. 34
Danila, S. 243
Dasdamirov, F. A. 94
Davidson, D. W. 16, 98
Davis, C. M. 34
Davy, H. 7, 9
Deaton, W. M. 12, 13, 19, 101, 115, 118, 130,
167, 168, 174, 176, 177, 181, 182, 185, 217,
223, 242, 252, 253
Debrescu, J. 243
Decharme, C. 9
Deckman, N. 142
Delsemme, A. H. 23, 24
Dennison, D. M. 31
Dewerd, F. 243
Devonshire, A. F. 137, 138
Dick, J. W. L. 229
Diepen, G. A. M. 21, 29, 148, 178, 179, 180,
181
Dinkov, V. A. 240
Distefano, V. 26
Ditte, A. 9
Dorsch, R. R. 26
Döpping, 49
Duclaux, E. 9
Dzsavadov, A. D. 18, 95, 221

E

Eley, D. D. 36, 171, 172
Erdey-Grúz, T. 36
Ettinger, L. L. 250
Eucken, A. 33, 102, 127
Evans, D. F. 16

Evans, M. W. 36
Evrenos, S. I. 20
Ewing, G. J. 153, 154, 155, 229, 230
Eyring, H. 33

F

Falabella, B. J. 176, 221
Faraday, M. 9, 49
Favoritov, J. A. 92
Findlay, A. 163, 164
Fomina, V. I. 17, 18, 95, 106, 129, 130, 159,
198, 218, 245
de Forcrand, R. 9, 10, 11, 12, 28, 49, 50, 99,
151, 154, 155, 163
Ford, R. W. 17, 183, 184, 257
Forslind, E. 33
Fowler, R. H. 31, 32
Fox, J. J. 31
Frank, H. S. 33, 36, 38
Franks, F. 36
Frost, E. M. 12, 13, 19, 101, 115, 118, 130,
167, 168, 174, 176, 177, 181, 182, 185,
217, 223, 242, 252, 253
Frühbuss, H. 28, 33, 166, 209, 210, 211
Fürcht, L. 213, 214

G

Gafarova, N. A. 216, 243
Garg, S. K. 98, 158
Gavrija, N. A. 73
Gebhardt, H. J. 245
Gerard, N. 181
Geuther, A. 49
Gilliland, E. R. 21
Ginszburg, G. A. 21, 228
Giraud, H. 49, 50
Giuliano, G. B. 248
Glew, D. N. 17, 29, 46, 47, 102, 159, 171, 174,
175, 183, 184, 245, 257
Godchot, J. M. 14, 97
Gougy, S. R. 98
Gricenko, A. I. 107
Grojszman, A. G. 163, 243
Guszeinov, Cs. Sz. 92
Gyegytyarev, G. V. 21, 151, 228, 231, 232, 233,
234, 239, 243

H

Hadükün, V. G. 243
Hajdu, F. 34
Halikov, G. 21
Hall, L. 34
Hamann, S. D. 144

Hames, D. A. 159
Hammerschmidt, E. G. 12, 15, 19, 84, 85, 86,
96, 115, 121, 212, 213, 215, 242, 244, 251
Hand, J. H. 260
Harber, E. A. 243
Harker, J. H. 221
Harris, W. H. 50
van Haute, A. A. 109
Hawkins, R. E. 98
Hayward, R. 26, 152
Heatman, J. 20
Hendrickson, H. M. 21
Heng-Joo, Ng. 147, 242, 246
Herrin, J. P. 243
Hertl, E. 27
Hess, G. E. 21
Hinton, R. A. 243
Hirschfelder, J. O. 131, 140
Holder, G. D. 260
Horosilov, V. A. 21, 73, 195, 219, 229, 243,
259, 260
Houghton, J. 68
Howe, L. S. 167, 174
Hrisztov, K. 243

I

Ichiro, H. 19
Iijima, M. 248
Iljinskaya, A. 173
Iljukov, V. A. 239
Ionescu, L. G. 153, 154, 155
Iszkenđerov, Sz. M. 95, 108, 130, 159
Izmailov, I. A. 19, 80
Ivanov, N. Sz. 235
Ivanov, B. D. 98, 147
Ives, D. J. G. 36
Izmajlova 246

J

Jahns, W. 50, 212
Jakucein, V. P. 246
Jeffrey, G. A. 16, 28, 42, 47, 50
Jefremov, I. D. 21, 240
Jefremova, A. G. 21, 230
Jegorov, Sz. A. 73
Johnston, R. H. 244

K

Kahre, L. C. 20
Kaptelinyin, J. D. 199
Karacsun, F. M. 240

Karnofsky, G. 247
Kass, J. R. 159, 163
Katz, D. L. 13, 14, 17, 20, 111, 130, 160, 161,
166, 168, 169, 174, 178, 181, 187, 188, 189,
190, 192, 193, 194, 195, 197, 214, 215, 217,
218, 222, 223, 225, 226, 227, 228, 253, 256,
260
Kedzierski, J. 19, 95, 213, 242
Kemhadze, T. V. 243
Kern, L. R. 246
Ketelaar, J. A. A. 27
McKetta, J. J. 171, 172, 173
Khouty, F. M. 175
Kihara, T. K. 143
Kijko, E. K. 240
King, M. B. 17, 44
Kirkley, D. W. 248
Kinney, P. I. 20
Klepikov, V. V. 243
Klesunov, E. N. 248
Klimenok, B. V. 72, 87, 121
Klotz, J. M. 47
Knox, W. G. 21
Kobayashi, R. 14, 148, 168, 169, 170, 174,
175, 215, 223
Kolesznyi, L. A. 72, 243
Kolodeznyi, P. A. 72, 240
Korotajev, J. P. 18, 240, 245, 260
Korvezee, A. E. 165
Koselev, V. Sz. 72, 106, 130, 181
Koszyuk, V. I. 79
McKoy, V. 16, 122, 141, 142, 143, 146
Krasznov, A. A. 72, 87, 121
Krichevsky, I. R. 173
Kriege, G. 12, 50
Krzyzanowski, S. 95
Kuliev, A. M. 95, 130
Kurata, F. 243

L

Lacey, W. N. 13, 15, 165
Lambert, J. A. 144
Latimer, W. M. 36, 171
Lawrence, C. J. 239
Legezin, N. A. 243
Lennard-Jones, J. E. 30, 137, 138
McLeod, H. D. 16, 116, 117, 170, 174, 222,
223
Levy, H. A. 34
Lin, F. S. 248
Lippert, E. L. 15, 29, 96, 97
Liszovoder, G. K. 243
Litovitz, T. A. 34
Loir, A. 10, 50

Löwig, G. 9, 49
Lutoskin, G. Sz. 21, 72, 228, 232, 233, 234,
239

M

Maass, O. 97, 165
Majid, Y. A. 158
Makin, E. C. 245, 246
Makogon, J. F. 17, 20, 21, 53, 54, 68, 71, 79,
83, 84, 85, 87, 88, 176, 219, 220, 228—235,
240, 243, 245, 249, 258, 259
Malenkov, E. V. 34, 70, 216, 221, 243
Malisev, A. G. 146, 199, 218
Malofejev, G. E. 239
Mamedov, J. Sz. 243
Marchi, R. P. 33
De Marcus, W. C. 22
Marsh, R. E. 14, 33
Marshall, D. R. 17, 148, 151, 168, 170, 257,
258
Martin, A. E. 31
Masterton, W. L. 173, 238
Maumenè, E. 9, 49
Medovszkij, D. I. 229, 240, 260
Mehta, B. R. 20, 160, 181, 182, 202
Meijer, G. 12
Meinhold, W. 33, 73, 105, 181, 192
Mendez, G. M. 243
Mendis, D. A. 24
Mijers, J. 9
Milev, N. 72
Miller, B. 109, 181, 182, 231
Miller, D. C. 24
Miller, S. L. 13, 22—26
Millon, H. 9
Mirosnycsenko, V. I. 151
Miscsenko, K. P. 40
Mljusczenko, N. D. 243
Moelwyn-Hughes, E. A. 171, 174
Mojsejeva, N. F. 73
Mordovszkaja, N. I. 72
Morgan, J. 34
Morlat, M. 181
Morozov, I. F. 249, 250
Morrison, T. J. 171, 172
Mulders, E. M. J. 49
McMullan, R. K. 16, 28, 47
Mulliken, R. S. 30
Murphy, G. M. 15
Muszajev, R. M. 17—21, 80, 95, 108, 130,
159, 186, 215, 222, 245
Müller, H. R. 48, 50, 152, 154, 155, 159,
160, 171, 178, 202

N

Nagajev, V. B. 107
Nauruzov, M. H. 221
Némethy, G. 34, 36
Niermann, A. J. 244
Nishimoto, Y. 118
Noaker, L. J. 17, 166, 195, 196, 256
Norozsenko, A. F. 129
Nyedoszsedkin, V. N. 250
Nyikitin, V. I. 14, 19, 243, 250
Nyikolin, V. I. 250

O

Othen, D. A. 16
Otto, F. D. 17, 178, 185, 203—206, 257

P

Palin, D. E. 14
Palmer, H. A. 15, 29, 96
Parent, J. D. 13, 163, 169, 187, 231, 244
Parhomenko, A. N. 94
Parmentier, F. 9
Parrish, W. R. 146, 147
Paszlavsckij, N. G. 239
Paszthuhov, I. V. 239
Pauling, L. 14, 26, 31—34, 152, 171
Pavlov, V. M. 243
Pehata, F. I. 243
Pelenicska, L. G. 239
Pena, J. A. 24
De Pena, R. G. 24
Pernolet, R. 181
Perry, J. J. 63
Pick, P. 111, 213
Pieroen, A. P. 15, 84, 121, 118
Pierre, J. 9, 49
Pierron, E. D. 245—246
Platteeuw, J. C. 16, 50, 122, 133, 136, 137,
140—148, 197, 198, 201, 210, 211
Pljuscsev, L. V. 107
Plumstead, J. A. 244
Poldermann, L. D. 84
Polglase, M. F. 171, 172
Polivko, I. N. 239
Ponomarjev, G. V. 245
Pople, J. A. 30, 32, 131
Powell, J. S. 14, 15
Powell, H. M. 28, 36
Powell, R. E. 171
Prausnitz, J. H. 146, 147

R

- Ralstin, J. 20
 Raszulov, A. M. 94
 Rath, N. S. 47
 Reamer, H. H. 15, 165, 178, 179, 181—184,
 206—208, 254, 255
 Records, L. R. 14
 Reid, L. S. 215, 216
 Repalov, V. I. 243
 Richard, H. A. 248
 Richards, R. E. 16
 Ripmeester, J. A. 158
 de la Rive 9, 49
 Robinson, D. B. 17, 20, 147, 160, 178, 181,
 182, 185, 187, 199—205, 242, 246, 257
 Roberts, O. L. 13, 101, 167, 168, 174, 176,
 177, 253, 254
 Robertson, J. M. 27
 de Rocco, A. G. 26
 Roncier, M. 243
 Roozeboom, H. W. B. 10, 11, 49, 53
 Rosen, W. F. 92
 Roux, G. M. 248
 Römer, G. H. 27
 Rushbrooke, G. S. 134
 Russel, N. B. 14, 71, 78, 94, 166
 Ruzička, D. J. 16, 46, 245

S

- Sadamato, S. H. 94
 Sagan, C. 22
 Sage, B. H. 13, 165, 178, 179, 180, 182, 183,
 244, 254, 255
 Saito, S. 16, 148, 170, 248
 Sampson, J. A. 96
 Scanzillo, F. R. 92, 96, 256
 Scheffer, F. E. C. 12, 49, 163, 165, 178, 179,
 180
 Scheraga, H. A. 34, 36
 Schlenk, W. 28
 Scholander, P. F. 23
 Schöller, J. F. 98
 Schönfeld, F. 9, 49
 Schreinemakers, F. A. H. 165
 Schroeder, W. 7, 151, 152, 160, 163
 Schulman, N. V. 250
 Scserbakova, P. R. 233
 Seely, D. H. 14
 Selleck, F. T. 15, 165, 178, 179, 181, 183, 184,
 254, 255
 Seinman, A. B. 239
 Sesukov, N. L. 229
 Sherwood, P. W. 17

- Simanek, J. 111, 213
 Sinanoglu, O. 16, 122, 141, 142, 143, 146
 Skinner, W. R. 215, 216
 Sloan, E. D. 175
 Smith, H. B. 21
 Smythe, W. D. 23
 Snell, E. 17, 178, 179, 180, 199, 200
 Solacolu, C. 52
 Solacolu, I. 52
 von Stackelberg, M. 14, 15, 28, 29, 33, 45,
 48, 50, 73, 102—105, 127, 152—155, 159,
 160, 166, 171, 178, 181, 192, 209—212
 Stern, S. A. 248
 Stokris, B. I. 9
 Stoll, R. D. 229
 Strong, E. R. 13, 109, 181, 182, 231, 244
 Strong, J. 22
 Stuart, W. I. 16, 122, 126—133
 Susummi, S. 18
 Swings, P. 23

SZ

- Szafir, M. H. 228
 Szajfejev, T. A. 240
 Szamojlov, O. J. 33, 34, 38, 40
 Szanyiev, E. Sz. 215
 Szarkiszjanc, G. A. 21, 85, 219, 220, 232
 Szemin, V. I. 260
 Szergejev, I. N. 239
 Szhaljaho, A. SZ. 232—234
 Szmirnov, A. S. 15
 Szmirnov, L. F. 248
 Szmoljanyinov, V. G. 243
 Szoldatov, V. D. 84
 Sztefanovics, G. J. 250
 Sztepancsikov, E. A. 239
 Szumec, V. I. 72
 Szurkov, J. V. 243

T

- Tabuchi, K. 246
 Tammann, G. 12, 49, 50
 Tanret, C. 9
 Towlson, H. E. 21
 Török, J. 213, 214, 231
 Tracey, M. V. 31
 Trebin, F. A. 17, 18, 21, 240
 Tribusz, N. A. 221
 Trofimuk, A. A. 21, 229
 Tsao, T. C. 248
 Tucholke, B. E. 230
 Turikin, A. F. 260

Tyinnikov, V. V. 243
 Tyusnyakova, G. I. 146, 199, 218
 U
 Umrazkov, U. P. 243
 Unruh, C. H. 160, 161, 192-194, 253
 Urey, H. C. 23
 V
 Vanpee, M. 176
 Vaszilcsenko, V. P. 19, 81, 257, 258
 Vasziljeva, V. G. 240
 Verma, V. K. 246, 260
 Verteleckaja, A. Sz. 73
 Villard, P. 9, 11, 12, 14, 28, 49, 51, 151, 163, 166, 168, 169, 174, 178
 Vologyina, L. A. 107

W

Wada, G. 38
 van der Waals, J. H. 16, 50, 122, 130-137, 140-148, 175, 197, 198, 210, 211
 Warren, B. E. 34
 Wartha, W. 9
 Wen, W. Y. 33
 Wenger, A. 24

Wentorf, H. 131, 140
 West, J. R. 15
 Whipple, F. L. 23
 Wiegandt, H. E. 21
 Wilcox, W. L. 111, 115, 181, 182, 185, 223
 Wilms, D. A. 109
 Wilson, G. J. 16
 Winkler, L. W. 171, 172
 Wittstruck, T. A. 21, 187-191
 Wöhler, F. 9
 Wright, R. M. 165
 Wroblewski, S. V. 9, 10
 Wu Bing-Jing 187

Z

Zajcev, A. A. 229
 Zenin, A. G. 250
 Zernike, J. 50
 Zvonarjev, N. G. 239

ZS

Zsizscsenko, B. P. 230

Y

Ye Chien-Hu 21
 Yorizane, M. 19, 94, 118

TÁRGYMUTATÓ

A

- adszorpciós hő 107
- adszorpció, lokalizált 16, 133
- acetilén 9, 11
- aktiválási energia 68, 70
- aktivitás, gázfázisú 109
- aktivitás, hidráté 109, 181
- aktivitás, vízé 109, 119, 123, 154, 181
- aktivitás, vízé, inhibitor mellett 119, 120
- aktivitás, kisózási 83
- aktív szén 94
- alaskai hidrátmezők 228
- alkohol elvonása a gázáramból 94
- alkohol hatása a hidrátstabilitásra 71, 72, 81, 84–94
- alkoholszükséglet számítása 84
- alkohol–víz kölcsönhatás 37
- állapotdiagram értelmezése 54
- analitikus módszer hidrátmező prognosztizálására 234
- anestézia, hidrátelmélete 26
- anestetikus nyomás 25
- anestetikus hatása a xenonnak 152
- áramlási sebesség hatása az inhibeálásra 92
- argon-hidrát 16, 17, 151, 152
- asszociáció, monomer vízmolekuláké 33
- áteresztőképeség változás porózus közegben 235

B

- beékelődési (interkaláris) hő 127
- belső energia 135
- betöltöttségi határ, hidrátban 47
- Boltzmann-tényező függése az üregközépponttól 143
- bojláshő, hidráté 21
- bojlási hőmérséklet földgázhidrátnál 72
- bolygók atmoszférája 22
- bolygóalkalulás kémiaja 24
- brom-hidrát 9, 49, 158
- bután-hidrátok 185
- bután–metán elegyhidrátok 187

C

- cellaeloszlási függvény 137
- cellapotenciál 143
- ciklopropán–szénhidrogén hidrátok 47
- Clausius–Clapeyron-egyenlet 12, 16, 99, 100, 103, 106, 107, 116, 120, 148, 149, 223
- cluster-modell 69
- cluster-modell, kettős szerkezetű 34
- cluster-modell, vízé 34
- cluster-monomer elegyelmélet 37
- cseppfolyós szénhidrogének hidrátsajátosságai 18, 95, 222
- csíráképződés 66–69
- csíráméret, kritikus 66
- csúcsrezervoár, tárolórétegben 231

D

- Dalton-törvény 108
- Debray-szabály 10
- dehidratálás, gázé 14, 237
- Devonshire potenciálegyenlet 137
- deuterátok stabilitása 98
- dielektromos vizsgálatok 16, 98
- dietyl-éter-hidrát 9
- difluor-etán–kén-hidrogén hidrát 212
- diklór-difluor-metán-hidrát 21
- diklór-tetrafluor-etán-hidrát 191
- dinamikus hidrátvizsgáló készülékek 251
- dinitrogén-oxid-hidrát 11
- dipólusmomentum, oldószeré 41
- disszociációs folyamat Xe-hidrátnál 154, 158
- disszociációs hőmérséklet, és a hidrátképző forráspontja 63
- disszociációs hőmérséklet, csökkenése 72
- disszociációs hőmérséklet összetétel-függése metán–szén-dioxid hidrátánál 74
- disszociációs hőmérséklet, természetes gázoké 106
- disszociációs nyomás 10, 23, 106, 143
- disszociációs nyomás számítása 144
- donor-akceptor hatás

- egyedi gázhidrát-rendszerek 148
 egyensúly, kétfázisú 106, 122, 125, 136, 205
 egyensúly, háromfázisú 15, 16, 125, 165, 177, 204
 egyensúly, négyfázisú 16, 148, 150, 198, 195, 203
 egyensúly, ötfázisú 211
 egyensúly, kémiai 112
 egyensúly, mechanikai 112
 egyensúly, termodinamikai 108
 egyensúly eltolódása inhibitor hatására 147
 egyensúlyi feltételek porózus közegben 235
 egyensúlyi adatok, hidrátképzőké 62
 egyensúlyi adatok, hidrátrendszerre
 Ar-H₂O 152
 CH₄-H₂O 74, 88, 168
 CH₄-H₂O + inhibitor 88
 C₂H₆-H₂O 177
 C₂H₄-H₂O 179, 181
 C₃H₈-H₂O 182
 C₃H₆-H₂O 184
 CO₂-H₂O 74, 160
 CO₂-H₂O + inhibitor 88
 Cl₂-H₂O 159
 Freonok-H₂O 188-189
 Folyadék-hidrátok 66
 H₂S-H₂O 165
 H₂S-H₂O + inhibitor 77, 78
 Kettős hidrátok 51
 Nemesgáz-hidrátok 151, 154, 155
 N₂-H₂O 149-150
 CH₄-CO₂-H₂O 74, 192
 CH₄-CO₂-H₂O + inhibitor 88
 CH₄-H₂S-H₂O 195
 C₃H₈-CO₂-H₂O 202
 C₃H₈-C₃H₆-H₂O 207, 208
 egyensúlyi állapot, szilárd-gáz 17, 18, 108, 111
 CH₄-hidrátban 110
 C₂H₆-hidrátban 110
 C₃H₈-hidrátban 112
 iC₄H₁₀-hidrátban 113
 H₂S-hidrátban 114
 CO₂-hidrátban 114
 gázelegyek hidrátjában 111
 CH₄-H₂S hidrátban 166
 CH₄-C₂H₆ hidrátban 200
 CH₄-C₂H₄ hidrátban 200
 földgáz-hidrátban 218
 Xe-hidrátban 154
 számítása 125-131
 egyensúlyi diagramok, hidrátrendszerre
 Ar-H₂O 152
 CH₄-H₂O 52, 167, 170
 CH₄-H₂O + inhibitor 89, 90
 C₂H₆-H₂O 177
 C₂H₄-H₂O 180
 C₃H₈-H₂O 183
 C₃H₆-H₂O 184
 C₄H₁₀-H₂O 185
 CO₂-H₂O 89
 CO₂-H₂O + inhibitor 90
 Cl₂-H₂O 159
 Földgáz-H₂O 115, 215, 220, 221, 222, 224, 225, 226
 Freonok 187, 189, 190, 191
 H₂S-H₂O 166
 H₂S-H₂O + inhibitor 78
 Kr-H₂O 156, 157
 N₂-H₂O 150
 SO₂-H₂O 164
 Xe-H₂O 156, 157, 158
 CH₄-CO₂-H₂O 75
 CH₄-CO₂-H₂O + inhibitor 89, 90
 CH₄-H₂S-H₂O 196
 CH₄-C₃H₈-H₂O 197, 198
 CH₄-C₃H₆-H₂O 204, 205
 CH₄-C₂H₆-H₂O 199, 200
 C₃H₈-H₂S-H₂O 201
 C₃H₈-CO₂-H₂O 203
 C₃H₈-C₃H₆-H₂O 208
 CHCl₃-H₂S-H₂O 209
 CCl₄-H₂S-H₂O 210
 CH₃-HF₂-H₂S-H₂O 211
 egységcella, hidráté 44, 45, 51, 65
 egyszerű gázhidrátok 10, 11, 49
 elegyhidrátok 11, 12, 23, 48, 50, 57, 74, 95, 97, 105, 187, 195, 197, 201, 212, 213, 218
 elektrolitok inhibíciós hatása 19, 71, 73, 78, 81-84, 91
 elektrolitok szerkezete 37, 41
 eloszlási függvény 123, 125, 133-141
 elpárologtatási arány 108
 eltérítési tényező 101, 149, 179, 224
 empirikus összefüggések 80, 116, 117, 229, 235
 entalpia 13, 16, 100, 105, 116, 159, 172, 175
 entrópia 13, 16, 102, 137, 175
 etán-hidrát 11, 13, 54, 143, 176-178, 199-200
 etilén-hidrát 11, 17, 178-181, 199
 etilén-oxid-hidrát 16, 47
 etil-fluorid-hidrát 11
 etil-klorid-hidrát 11
 erőkonzansz 26
 erőtvény 138, 142
 Euler-elmélet 42
 eutektikus hidrátösszetétel 12
 expanszió hatása a hidrátképződésre 13, 223-227

F

fagyáspont, inhibitoré 80, 82, 84
 felhők, hidrát-sajátságai 24, 250
 felületi energia, fajlagos 66
 felületaktív anyagok 239
 fenol-hidrát 15
 folyadék-hidrátok 48, 50, 56, 65, 96, 181
 folyékony szénhidrogének hidrát-sajátsága 18, 95, 222
 forráspont, hidrát-képzőké 29, 63, 103–105
 foszfor-hidrogén-hidrát 9, 10
 földgáz-hidrátok 7, 13, 51, 95, 212–216, 231–245
 freon-hidrátok 8, 14, 21, 187–191, 246
 fugacitás 16, 65, 109, 130, 135, 148, 181–184
 fűróiszap 229, 240

G

gazdarács 27, 122
 gáz–csapadék viszony, földgázoknál 221
 gázelegyek hidrát-képződése 14, 50, 72, 74, 79, 95, 191–227
 gáz-hidrátok alaptípusai 45
 gáz-hidrátok csoportosítása 48
 gáz-hidrátok képződési feltételei 53, 71, 91, 92, 104, 108
 gáz-hidrátok képzésére alkalmas anyagok 29
 gáz-hidrátok szerepe az édesvíz előállításban 21, 247
 gáz-hidrátok szerepe a gáztárolásnál 244
 gáz-hidrátok szerkezete 14, 27, 32, 42–48
 gáz-hidrátok technológiai alkalmazása 228
 gáz-hidrátok természetes előfordulásai 20, 22, 23, 228–240
 gáz-hidrátok vizsgálatának történelmi áttekintése 9–26
 gázkitörések szénbányákban 249, 250
 gázlelőhelyek prognosztizálása 234
 gáznyomás növelése hidráttal 248
 gáztárolók helyi tömítése hidráttal 20
 Gegenbauer-polinom 144
 Gibbs-féle fázisszabály 113, 198
 glikolos inhíbeálás 19, 71, 79–82, 94
 göcképződés, hidráté 66–70
 göcnövekedés, hidráté 66–70
 gőznyomás, egyensúlyi hidráté 103, 137, 139, 148, 219, 234
 gőznyomás, egyensúlyi, hidrát-képzőké 61, 64, 136, 140, 148, 161
 gőznyomás, egyensúlyi, vízé 128, 129, 130, 181, 184, 219

H

habképződés 96
 halogén-hidrátok 158, 159
 halometán-hidrátok 21, 187–191
 halonszám 21, 187–191
 harmadik komponens hatása a hidrátra 15, 19, 70–98, 118–121
 harmatpont 19, 167, 169, 177, 178
 hélium-hidrát 151
 hélium kinyerése hidrát-képzési folyamattal 20, 245
 Henry-állandó 65, 94, 154, 171
 hidratáció határa, teljes 40, 82
 hidratációs szám 16, 35, 40, 47, 181
 hidrátbomlás feltételek 53–70, 212, 230, 239
 hidrát-képződés, feltételek 9, 11, 19, 20, 24, 53–70, 90, 118, 219, 226, 229
 hidrát-képződés, feltételek, gázkútban 20, 73, 235–238
 hidrát-képződés, feltételek, gázvezetékben 241–242
 hidrát-képződés, feltételek, porózus közetben 232–235
 hidrát-képződés, feltételek, szeparátorban 95
 hidrát-képződés, feltételek, telepen 20, 235, 251
 hidrát-képződés, hőeffektusa 106, 116, 172, 175
 hidrát-képződés kísérleti vizsgálata 251–260
 hidrát-képződés, megelőzése 17
 hidráttípusok 45, 46, 47, 109, 134, 175, 191
 hidrát-tenzio, számítása 10, 61, 103
 hidrát-összetétel 12, 13, 218
 hidrofób hidratáció 36
 hidrofóbizálás, vezetéké 239
 hidrogén elválasztás hidrátos úton 20, 244
 hidrogénhíd-kötések 27, 28, 30, 32, 33, 37, 38
 hidrokinnon-klatrát 16
 Hildebrand-szabály 19, 118
 hipszometrikus szint 228
 holdudvarok kialakulása 24
 host-guest kötőerők 28, 70
 hőkapacitás 18, 173

I

illékony-ság, vízgőze a hidrátban 130
 inert gázok hatása 12, 13, 52, 71, 73, 76, 118, 154, 213, 215, 231
 infravörös spektrum vizsgálatok 16, 22, 24, 33, 34
 inhíbeálás, hatásmechanizmusa 12, 15, 19, 41, 70–73, 79, 80–82, 92, 109, 118–121, 129
 inhíbeálás, gázkútban 229, 231, 236–240

inhibeálás, gázvezetékben 79, 84–86, 94, 242–246
inhibitorok, elektrolitok 41, 71, 78–83, 159, 163
inhibitorok, elektrolit + alkohol 71, 77, 78, 79, 88, 94
inhibitorok, nemelektrolitok 13, 72, 84–95
inhibitorok, kondenzált apoláris vegyületek 18, 95–98, 223, 227
inklúziós vegyületek 28, 52
ionasszociáció 41, 42
ion felületi töltéssűrűsége 84
ion–ion kölcsönhatás 35, 40, 41
ion–oldószer kölcsönhatás 35, 40, 41
ionok hatása a vízszerkezetre 37
intermolekuláris erőkonstans 131, 141, 145, 147, 148
interstelláris porok 24

J

Jakutia 228
jég szerkezete 31, 32
jéghegymélet 25, 36
jód-hidrát 12, 51
Jupiter és mellékbolygói 22

K

Kanada 228
kapilláris energia 229
karbamid, mint inhibitor 98
kátrány mint inhibitor 239
kalcium-klorid inhibitor 19, 71, 79, 88, 243
kálium-nitrát inhibitor 19
kettős hidrát 9, 11, 46, 48, 50, 51, 57, 97, 105, 166, 201, 211
keverékhidrát 17, 48, 50, 57, 97, 192
kémiai potenciál, hidrátképző 16, 116, 133, 148
kémiai potenciál, vízé 119, 123, 124, 126, 134, 136, 141
kén-dioxid-hidrát 9, 10, 11, 14, 49, 163, 164
kén-hidrogén-hidrát 9, 10, 11, 14, 15, 17, 49, 50, 54, 71, 77, 78, 90, 94, 95, 163, 165, 166, 195, 196, 201, 209, 210, 211, 212
képződési hő, hidráté 12, 16, 18, 21, 53, 101, 105, 106, 108, 120, 126, 148, 154, 167, 174
Krasznojarszk 228
Kihara-potenciál 16, 143, 146, 147
Kirkwood–Müller-kifejezés 127
kísérleti hidrátvizsgáló berendezések 251–260
kiszózási effektus 41, 72, 83, 243

klatrátvegyületek 7, 27, 28, 44, 46, 47, 105
klór-hidrátok 14, 21, 49, 53, 158, 159
kloroform-hidrátok 9, 15, 96, 97, 209
kompresszibilitási tényező 101, 117, 149, 179, 224
kompresszió nélküli nyomásnövelés 221
kondenzált apoláris fázis hatása a hidrátra 18, 95–98, 221, 223, 227
konstelláció (téralkat), hidrátképzők 59, 60
kontinuum-vízmodell 32
koordinációs szám, clustereké 34
koordinációs szám, vízmolekuláké 33
korróziós hatások inhibeálása 73
ködök, felhők hidrátos megszüntetése 231, 250
kölcsönhatás, gáz–oldószer 35, 69
kölcsönhatás, ion–ion 35, 41
kölcsönhatás, ion–oldószer 40, 41, 42
kölcsönhatási energia 131
kötési energia 99, 102
közetnyomás 229
kripton-hidrát 49, 57, 128, 131, 132, 140, 144, 147, 151, 155, 156
kristálygöcc kialakulása 66–69, 232
kritikus elektrolitösszetétel 82, 83
kritikus pont, hidráté 13, 55, 57, 79, 104, 131
kritikus szemcseméret 66
kútfejhőmérséklet 236
kútfejnyomás 236
kvarcszerű szerkezet, jégé 32

L

Langmuir-állandók 16, 135, 139, 146, 147, 220
Lennard-Jones 12 : 6 potenciál 16, 127, 130, 142–145
Lennard-Jones 28 : 7 potenciál 16, 144–146
Lennard-Jones–Devonshire-cellaelmélet 16, 140, 141, 197
lítium-klorid 19, 38–41
lokalizált szorpciós elmélet 147

M

magnézium-klorid 19, 38–41
Mars 23
másodlagos tényezők 12, 212, 243
mélységi migráció 230, 232
mentálaktivitás 152
metanol inhibeáló hatása 15, 18, 19, 84–90, 240, 243
metastabilis jégformáció 22
metastabilis-labilis zónahatár 68

metán-hidrát 11, 13, 14, 16, 18, 22, 24, 53, 74, 130, 166—175, 185, 197, 233, 250
metán-etán hidrát 20, 118, 199, 200
metán-etilén hidrát 17, 199, 200
metán-izobután hidrát 187
metán-nitrogén hidrát 75, 76
metán-kén-hidrogén hidrát 17, 195, 196
metán-propán hidrát 197, 198
metán-propén hidrát 17, 203—206
metán-szén-dioxid hidrát 73, 75, 192—194
metán-hidrát sűrűsége 176
metán moláris térfogata 173, 175
metán oldhatósága vízben 171—175
metán-víz elegy harmatpontja 169
metil-fluorid 11
metil-jodid 11
metil-klorid 9, 14, 191
Miers-diagram 68
molekulaméret, hidrátképzőké 57, 60, 61
molekulárisan oldott anyagok hatása 14, 36
monomer vízmolekulák 33
munkadiagram, hidrátvizsgálaté 157, 158, 161, 162

N

naprendszerünk kémiaja 8, 22
narkotikus hatású gázok 25
nátrium-foszfát 72, 243
nátrium-klorid 19, 38, 71, 79, 154
nátrium-nitrit 79
nedvességtartalom szerepe 92, 167, 216—219
nehévíz frakcionálás 97
negatív hidratáció 38
négyespont (négyfázisú egyensúly) 13, 54, 55, 56, 160, 185, 203
nemesgázok hidrátjai 12, 13, 14, 128, 131, 137, 151—158
neon-hidrát 151
Neptunus 22
NMR vizsgálatok 98, 158
nitrogén-hidrát 11, 16, 143—150
nitrogén mint segédgáz 18, 20, 52, 73, 75, 214, 215
nyersolaj hatása a hidrátképződésre 239, 240

O

óceáni medencék 230
okklúziós vegyületek 28
oldhatóság, hidrátképzők alkoholban 94
oldhatóság, hidrátképzők vízben 18, 21, 25, 37, 65, 66, 67, 69, 94, 101, 129, 155, 160, 171, 173, 179, 207, 215

oldási entrópia 35
oldáshő 35, 101, 175
oldószer—oldószer kölcsönhatások 35, 40
oldott anyagok hatása a víz szerkezetére 35
olefin szénhidrogének hidrátképződése 15, 17, 18
olvadáshő 99, 106
olvadáspont, hidrátoké 56, 57
Orenburg 229
összetétel, gázhidrátoké 9, 11, 12, 42, 47, 48, 118, 136
oxigén-hidrát 11, 20, 143, 144, 145, 148

P

paraffin—olefin elegyek hidrátjai 8
párolgáshő, hidrátképzőé 29
párolgáshő, hidráté 99, 106
párolgáshő, vízé 106
pentagondodekaédes üregek 42—45
permafrost réteg 73; 229, 230, 231
permeabilitás 230
permittivitás 34, 41
petróleum, inhibitor 18, 73, 239
Pluto 22
poliédeses klatrátszerkezet 42—44
poliionos specicsok 42
porózus közegbeni hidrátképződés 232—235
póruseloszlás 234
pozitív hidratáció 37, 38, 40, 84
propán-hidrát 11, 79, 87, 109, 181—183
propán-etán hidrát 199—201
propán és bután dúsulása a hidrátban 212, 213
propán—kén-hidrogén hidrát 201
propán-metán hidrát 197—199
propán-propén hidrát 18, 206—209
propán—szén-dioxid hidrát 201—203
propil-alkohol, izo 96
propén-hidrát 17, 79, 183—185
propén—etilén—metán hidrát 17
propén-metán hidrát 17, 203—206
propén-propán hidrát 15, 18, 206—209
propén-propán elegy szétválasztása 20, 245

R

rácsállandó 14, 44—48
rácshibák 33
rácyszerkezet, „gazda” 27, 28, 44
Raman-spektrum vizsgálatok 33, 34
Raoult-törvény 16, 108, 129

réteghőmérséklet 228
rétegvíz inhibíciós hatása 72, 96, 215
retrográd kondenzáció 195, 222
Rosen-nomogram 92, 93
rotáció, üregbeni 122, 137, 141, 142
rotációs izoméria 60
röntgendiffrakció vizsgálatok 31, 44,
48

S

Saturnus 22
sótalanítás, tengervízé 8, 21, 70, 181, 247, 248
segédgázok stabilizáló hatása 16, 18, 51, 52,
73–77, 154, 186
stabilitás, abszolút 57, 103
stabilitás, relatív 57, 103
stabilitás, különböző hidráté 16, 18, 51, 56,
57, 62, 63, 65, 70–98, 99, 103, 154, 186,
222
statikus hidrátvizsgáló módszer 251
statistikus termodinamika, hidrátoké 122–
147
Stirling-formula 123
„structure breaker”-ionok 38
„structure maker”-ionok 37, 84
Stuart–Briegleb-modell 58, 59
sűrűség, metán-hidráté 176

SZ

szabadenergia, gazdarácsé 123, 133
szabadentalpia, hidrátképződésé 102, 114, 116
szabamikus reflexió 230
szén-dioxid-hidrát 6, 9, 10, 11, 23, 84, 88,
114, 144, 146, 160–163
szén-dioxid–metán hidrát 75, 88–90, 192–
194
szén-dioxid–propán hidrát 201–203
szén-diszulfid-hidrát 9
szén-monoxid-hidrát 23
szén-tetraklorid-hidrát 11, 12
szén-tetraklorid–kén-hidrogén hidrát 210,
211
szerkezeti előrendeződés 41
szerkezetképző ionok 38
szerkezetűző ionok 38
szétválási tényező 131, 132
szétválasztás, alkotóké hidrátos módszerrel
19, 20, 244–246
Szibéria 228
szilárd–gőz egyensúlyi állandó 17, 18, 108,
110–114, 125, 129, 130, 131, 154, 166,
200, 218

szilikagél 94
szilárd oldat 13, 15, 97, 111, 192, 211
szolvatáció 35
szorpció hő 128, 130, 131, 174
szublimációs hő 106

T

tárolás hidrátformában 13, 244
távvezetési hidrátképződés 94, 241–
243
telítettségi vizsgálatok, földgázé 215–
217
teljes hidratáció határa 82
tengeri üledékekben gázhidrátok 230
tengervíz sótalanítása 8, 21, 247, 248
téralkat, hidrátképzőké 59, 60, 61
térlítési (occupancy) faktor 47
termelőcsöbéli hidrátképződés 235–239
termikus gradiens 228
termodinamika, gázhidrátoké 99–147
tridimitrács, jégé 32, 33
Trouton-szabály 12, 99, 102, 103, 118
tűlhűtés 66, 69, 161, 163
tűltelítettség 66, 67

U, Ű

Uranus 22
üregbetöltöttség, gazdarácsban 57, 103, 105,
125, 127, 129, 135, 150, 181, 198,
234
üregméret, gazdarácsban 34, 42, 45, 122,
132
üregpotenciál 122, 141, 145, 146
üregszerkezet, gazdarácsban 42, 46, 123,
128
üregtípus, gazdarácsban 42, 43, 133
üstökösmodell 23, 24
Üzbegisztán 229

V

váltakozó molekulájak (flickering clusters)
33
van der Waals, kötőerők 27, 29, 60, 65
van der Waals, statisztikus elmélet 16
vegyes hidrát 24
vegyületképlet 27
vendég (guest) molekulák 27
vezetési gázok hidrátosodása 7, 79, 241–243
vibráció, rácsszerkezetben 142
Villard-formula 49

vízfrakció, monomer 38
vízfrakció, szerkezetes 38
vízmodell, elegymodell 32
vízmodell, intersticiális 34
vízmodell, kettős szerkezetű cluster 34
vízmodell, kontinuum 32
vízmodell, torzult kötése 32
vízmodell, váltakozó molekularajos 33
vízótalanítás 8, 21, 70, 247, 248
vízszerkezet 30—34

Z

zárványvegyület 27
zeolitokban hidrátképződés 235

X

xenon-hidrát 57, 104, 128, 140, 144, 147,
151—158

X
A szerkesztésért felelős: Nagy Tibor
Műszaki felelős: Fülöp Antal

A kötés és burkolóterv: Somlai Vilma
Terjedelem: 25,2 (A/5) ív. AK 938 k 8183
80.7048 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

80.7048 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó igazgatója
A szerkesztésért felelős: Nagy Tibor Műszaki felelős: Fülöp Antal
A kötés és burkolóterv: Somlai Vilma
Terjedelem: 25,2 (A/5) ív. AK 938 k 8183
80.7048 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

*Az Akadémiai Kiadó
gondozásában jelent meg*

**A MAGYAR
KÉMIAI ELNEVEZÉS
ÉS HELYESÍRÁS SZABÁLYAI**

Szerkesztette

**ERDEY-GRÚZ TIBOR
ÉS FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA**

1. kötet

A SZABÁLYOK

568 oldal · Számos ábra és táblázat

2. kötet

**VEGYÜLETEK
ELNEVEZÉSI PÉLDATÁRA
ÉS KÉMIAI HELYESÍRÁSI SZÓTÁR**

591 oldal · Számos ábra

A két kötet ára együtt 216,— Ft

3. kötet

**A LEGFONTOSABB ÁSVÁNYOK
ÉS KŐZETEK NEVÉNEK HELYES
ÍRÁSMÓDJA**

55 oldal · Ára 20,— Ft



**AKADÉMIAI KIADÓ
BUDAPEST**

Ára: 81,— Ft

ISBN 963 05 2024 9