

〔苏〕 С.Ш.贝克、Ю.Ф.马科冈、В.И.福米纳 著
化学科学博士С.Ш.贝克 主编

气体水化物

石油工业出版社

气体水化物

〔苏〕 C.И.贝克、Ю.Ф.马科冈、B.И. 西米纳 著
化学科学博士C.И.贝克 主编

王梦舟 译 郭文才 赵增泰 校

石油工业出版社

内 容 提 要

在这本专著中,综合了气体水化物——特殊的固体非化学当量系统的理论和实验研究的成果;讲述了水化物生成的热力学,以及研究气体水化物的实验方法;讨论了在天然气工业、石油工业和石油化学工业中(包括天然气矿藏开采、海水淡化、高空气象学、医学等方面)应用的可能性;研究了在工业条件下预防水化物生成的方法;列出了大量的参考资料。

本书可供石油化工及天然气工业的科研人员和工程技术人员使用,也可供有关高等院校教师、研究生和大学生参考。对从事络合物理论研究和实际应用的研究人员有一定帮助。

С.Ш.БЫК, Ю.Ф.МАКОГОН, В.И.ФОМИНА

ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ

МОСКВА, ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ», 1980

*

气 体 水 化 物

【苏】 С.Ш.贝克、Ю.Ф.马科冈、В.И.福米纳 著

化学科学博士 С.Ш.贝克 主编

王梦舜 译 郭文才 赵增泰 校

*

石油工业出版社出版

(北京安定门外外馆东后街甲36号)

新华书店北京发行所发行

北京通县曙光印刷厂印刷

*

787×1092毫米32开本10¹/8印张225千字印1—1500

1987年10月北京第1版1987年11月北京第1次印刷

书号: 15037·2801 定价: 2.10 元

译者的话

人们之所以对气体水化物感兴趣，主要是因为它在天然气、石油和化学工业中进行的很多生产过程都伴随有气体水化物的生成。在很多情况下，气体水化物的生成对这些生产过程是不利的，特别是在天然气的开采、输送和加工中，常常因为生成气体水化物而堵塞管道和设备。因此，在工业上预防气体水化物的生成是一个迫切需要解决的难题；

2) 在工业上可以利用气体水化物来淡化海水、储存气体、分离多组分气体混合物、提取氦、浓缩同位素、驱散高空烟雾等。为了预防和利用两个目的，必须知道有关气体水化物的可靠资料。

从1811年发现气体水化物以来，虽然各国科学家发表过500多篇有关气体水化物的著作，但是在这些文献中专门论述气体水化物的书却不多，国内还没有这方面的论著。因此，我们翻译了这本很有价值的气体水化物专著。

该书内容涉及到物理、化学、物理-化学、化学热力学、统计力学、统计热力学、高等数学、地质学等很多学科的知识。由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，衷心希望读者批评指正。

前 言

1811年德维(Davy H.)报道获得氯的固体结晶水化物,从那时开始知道气体水化物。迄今,已经发表过500多篇关于气体水化物的文章。但是,在世界文献中专门论述气体水化物的书却不多。属于这方面的著作有什列杰尔(Schroeder W.)(1925年)[1]、弗罗斯特(Frost E.M.)和季顿(Deaton M.N.)(1946年)[2]、贝克(Бык С.Ш.)和福米纳(Фомин В.И.)(1970年)[3]及马科冈(Макогон Ю.Ф.)(1974年)[4]的专题论文。

同时,有充分理由把什塔克利别尔格(Stackelberg M.)和他的同事(1954年)[5~9]的文集,以及范德华(Van der Waals J.H.)(后辈)和普拉特捷乌(Platteeuw J.C.)(1959年)[10]的主要著作列为专题论文。还有一些气体水化物方面的评论著作:恰普林斯基(Czapinski A.)(1957年)[11]、贝克和福米纳(1968年)[12],以及德维德松(Davidson D.W.)(1973年)[13]内容丰富的评论。

在卡特茨(Катц Д.Л.)等人(1965年)[14]的手册中,在曼杰利科尔恩(Манделькорн Л.)(15)的书,在特列宾(Требин Ф.А.)等人(1976年)[16]的教科书中都有与气体水化物有关的某些章节。

此外,象在天然气开采和输送过程中防止水化物的生成这样具有重要实际意义的问题,在马科冈及莎尔基西杨茨(Саркисянц Г.А.)(1966年)[17]和杰格佳列夫(Дегтярев

Б.В.)及布赫加尔捷尔(Бухгалтер Э.Б.)(1976年)[18]的书中都探讨过。在帮达列夫(Бондарев Э.А.)等人(1976年)[19]的书中,从连续介质力学的观点讨论了天然气生成水化物的过程。

以上所列举的书籍、评论和文章充分地反映了当时关于气体水化物的实用资料或理论概念的水平。但是,这些著作多数带有局限性,也就是说,他们只阐明与气体水化物有关的某些具体问题。例如,什列杰尔的书的主要内容是1923年前得到的在实验室条件下生成水化物的温度和压力方面的报道。弗罗斯特和季顿在书中主要介绍了烷烃水化物的特性,并把这些特性与天然气的开采和输送问题结合起来。在研究气体水化物方面向前跨进一大步的什塔克利别尔格和他的同事,在文章中概括了水化物生成条件的数据,研究了水化物生成的热力学(经典热力学)、结晶学和稳定效应等问题。在范德华和普拉特捷乌的著作中阐明了水化物统计热力学的基本原理,在解决许多理论和实际问题中证明是非常有效的。马科冈的专题论文介绍了天然气水化物。杰格佳列夫和布赫加尔捷尔在著作中非常详细地研究了在北方气候条件下开采和输送天然气时防止生成水化物的问题。这样的例子可以列举很多。

贝克和福米纳[3]的书可能是第一本试图研究和总结水化物生成过程的理论原理,并有系统地整理文献资料中水化物各种特性的书。但是,这本不厚的书所引用的文献仅到1967年,并且是不完全的。同时,在最近十年期间,不仅在苏联而且在其它国家出现了大量气体水化物方面关键性的新实验和理论研究。在这方面,首先应该是气体水化物系统多相平衡图[罗泽鲍姆(Roozeboom H.W.)和巴尔列尔(Barrow

R.M.)-斯丘阿尔特 (Stuart W.J.) 的充分分析, 以及气体水化物表面上饱和水蒸汽压的实验测定和计算, 用现代的气体水化物理理论确定一系列物理-化学性质(固相组成、抑制作用的定量评价、生成水化物热效应的计算、压力对多相平衡曲线图性质的影响、在气体-水化物系统中分配常数的计算等等)的可能性的详细研究。同时, 应该把水化物生成动力学的一系列研究, 以及借助于电子计算机解巴尔列尔-斯丘阿尔特方程, 计算多组分气体水化物生成条件的现代方法列入最近十年间完成的创造性的工作。

如果谈到具有特别重要意义的天然气水化物, 那么, 虽然马科冈的专题论文比较新颖, 目前仍有必要把既准确又经过补充的有用情报提供给关心这个问题的读者。

在写这本书时, 作者认为自己的任务是概括和系统整理到1978年为止发表过的有关气体水化物的实验和理论研究的成果。这个任务是很艰巨的, 因为水化物的任何性质都同各种不同的科学技术联系在一起。我们所探讨的问题的多样性, 以及书的篇幅所限, 自然会影响到论述的全面性。由于这个原因, 我们认为应该引用较多的参考文献, 尽可能避免让读者再去查找文献。

作者

绪 论

气体水化物是固态结晶物。它们的外观象雪或松散的冰，其通式为 $M \cdot nH_2O$ ($n \geq 5.67$)。式中 M 是在某一精确温度和压力下生成水化物的分子。很多气体、有机物液体(主要是挥发性液体)，以及它们的双组分和多组分混合物 (Ar 、 N_2 、 O_2 、 CH_4 、 CO_2 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 $i-C_4H_{10}$ 、 H_2S 、 SO_2 、 Cl_2 、 CS_2 、 $C_1 \sim C_4$ 的卤素衍生烃、环酯和醚等等)能够生成水化物。

研究气体水化物具有重要的理论意义，因为它们可以大大加深和扩大关于非常特殊的固体溶液的概念。在固体溶液里，由水分子构成的结晶体的晶格是“溶剂”，而被晶格的内部空腔所吸收的气体分子被看作是“溶质”。应该指出，“溶剂”晶格的物理性质显然不同于普通冰晶格的性质(在 $T > 273.1K$ 时的稳定性、结构、严格固定的容积和内部空腔的数量等等方面)。

在天然气工业、石油工业和化学工业的许多生产过程中都伴随着气体水化物的生成，所以气体水化物具有日益增长的实际意义。因而必须拥有气体水化物的基本物理-化学数据，知道生成水化物的热力学条件，拥有气体水化物系统相平衡和动力学等方面的可靠资料。还应该指出，气体水化物在工业上至少还有四个有前途的利用途径：1)海水的淡化(目前工业装置已经运转)；2)气体的储存；3)双组分和多组分气体和液体混合物的分离；4)大陆之间的天然气运输

(管道或容器)

已发表的关于气体水化物的全部著作,根据性质和年代,可划分为三组并且相应地属于三个时期。

1811年到二十世纪三十年代初完成的研究工作属于第一组著作。这一组著作包括:1)对 Br_2 、 SO_2 、 H_2S 水化物的研究,以及某些其它气体(如氯)用冷却被气体饱和的水的办法获取的水化物的研究;2)十九世纪五十年代至九十年代完成的关于 CO_2 、 CS_2 、 C_2H_2 、 PH_3 、 AsH_3 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_3H_8 、 N_2O 、 Ar 、 Kr 、 Xe 等水化物的研究;3)得到很多组称为“二组分水化物”的水化物。它们是由 H_2S 及 H_2Se 与烃类及其卤素衍生物(CH_3Cl 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 等)生成的,还包括 $\text{CO}_2 + \text{PH}_3$ 、 $\text{CS}_2 + \text{PH}_3$ 、卤化烃与 C_2H_4 、 CO_2 、 SO_2 的混合物等生成的水化物;4)与发现新水化物(CF_4 、 CHF_3 、 SO_2 、 Cl_2 等)有关的著作。在这个时期更加明确地阐明了已知水化物的生成条件和它们的组成;对许多种水化物作出了多相平衡曲线图。第一个时期的所有研究工作都具有纯理论性质,并且没有得到实际应用。专题论文〔1〕相当全面地反映了这个时期的工作。

气体水化物的第二组研究工作是本世纪三十年代初到五十年代中期进行的。这个时期包括:第一,与蓬勃发展的天然气工业、石油工业和其它工业部门的需要有关的著作。这些书主要阐述关于 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 碳氢化合物气体(不仅是饱和烃,而且还有不饱和烃)的水化物、由不同矿场的天然气生成的水化物、石油产品和它的某些馏分的热解气水化物的详细研究,以及计算混合水化物生成条件的半经验方法的研究,防止水化物生成的方法的研究。其次,应该把确定水化物结晶结构的基础研究、混合水化物的详细研究、水化物稳定过程

目 录

前言

绪论

第一章 气体水化物的现代概念	(1)
1—1 结构与分类	(1)
1—2 气体水化物晶体的宏观结构	(5)
第二章 水化物生成的热力学	(10)
2—1 分类方法	(10)
2—2 统计学方法	(15)
第三章 水化物系统的多相平衡	(40)
3—1 罗泽鲍姆-什塔克利别尔格曲线图分析	(40)
3—2 巴尔列尔-斯丘阿尔特曲线图分析	(46)
3—3 生成气体水化物的必要条件	(49)
3—4 在均质水溶液中水化物的生成	(50)
第四章 气体水化物主要物理-化学性质的实验研究	(52)
4—1 平衡参数(分解压力和分解温度)的测定	(52)
4—2 平衡相组分的测定	(57)
4—2.1 水化物—水(液、固)—气系统	(57)
4—2.2 水化物—水蒸汽—气系统	(67)
4—3 水化物生成热的确定	(76)
4—3.1 确定水化物生成热的半经验法	(77)
4—4 水化物中水含量(n 值)的确定	(78)
4—4.1 直接实验法	(78)
4—4.2 半经验法	(80)
4—5 用附加气体稳定水化物	(83)

4-5.1	有附加气体时温度效应的计算	(91)
4-6	气体水化物密度的确定	(93)
4-6.1	实验法	(93)
4-6.2	半经验法	(94)
4-7	气体水化物热物理性质的测定	(95)
4-8	研究气体水化物的新物理方法	(96)
4-9	气体水化物的粘附性	(97)
4-10	气体、有机物液体及其混合物的水化物的物理-化学 性质	(98)
第五章	天然气水化物	(149)
5-1	天然气水化物生成条件的计算	(152)
5-2	在 $T < 273K$ 时天然气水化物平衡参数的实验值 ..	(158)
第六章	确定气体水化物物理-化学性质的现代方法	(160)
6-1	平衡参数的计算	(160)
6-1.1	巴尔列尔-斯丘阿尔特方程的应用	(163)
6-1.2	范德华和普拉特捷乌方程的应用	(173)
6-2	平衡相组成的计算	(176)
6-3	n 值的计算	(189)
6-4	生成水化物的热效应	(194)
6-4.1	水化物生成热与温度的关系	(194)
6-4.2	气体被水化物晶格吸附的吸附热	(206)
6-5	有“抑制剂”存在时水化物平衡参数的变化	(209)
6-5.1	氯化钙的作用	(209)
6-5.2	甲醇的作用	(211)
6-5.3	吸附-干燥剂的作用	(214)
6-5.4	在吸附剂中毛细管凝缩时水化物的分解压力 ..	(216)
6-6	水化物密度的计算	(217)
6-7	压力对水化物溶解温度的影响	(218)
6-8	水-冰-水化物系统中的转变	(222)

第七章 水化物生成的动力学	(226)
7-1 一般问题	(226)
7-2 在气-液接触时水化物的生成	(233)
7-2.1 水化物生成速度	(237)
7-3 活化剂的影响	(238)
7-4 生成气体水化物的可能途径	(242)
第八章 天然气水化物	(245)
8-1 在多孔介质中天然气水化物的生成条件	(245)
8-2 在多孔介质中水化物生成条件的实验测定结果	(248)
8-3 在大陆沉积地层中气体水化物矿层远景区的划分	(254)
8-4 在海洋底层沉积物中气体水化物存在的可能性	(256)
8-5 宇宙间存在气体水化物的可能性	(261)
第九章 水化物生成的预防	(266)
9-1 气体的干燥	(267)
9-2 水化物生成的抑制	(267)
9-2.1 抑制剂加入量的确定	(269)
9-2.2 向气流中加入抑制剂的方法和位置	(275)
9-2.3 直接影响水化物生成参数的方法	(279)
第十章 气体水化物的利用	(281)
10-1 在水化物状态下储存气体	(281)
10-2 用生成水化物法分离气体混合物	(283)
10-3 降低气体含水量	(286)
10-4 用使气体水化物转化成气体的方法提高气体压力	(287)
10-5 用水化物法淡化水	(288)
10-6 用结晶水化物法制冷	(289)
10-7 同位素的浓缩	(291)
10-8 在工艺上利用气体水化物的其它方法	(292)
参考文献	(294)

第一章 气体水化物的现代概念

1—1 结构与分类

气体水化物是固体溶液的假设系由Б.А.尼基京(Ники-тин Б.А.)〔20~22〕首先提出的。后来被其他研究人员〔5~10〕证实。

按照通用的现代概念〔10、15、23~25〕,由某些气体或它们的混合物所生成的水化物是一种非化学当量格架结构—气体络合物。在这种络合物中,“寄主”晶格由氢键所支承的水分子构成。生成水化物的气体分子分布在晶格内部空腔里,范德华力使这些分子留在那里。如果“寄主”晶格中完全没有气体分子,则该晶格在热力学上处于介稳状态。这种“纯”晶格不可能存在,在这点上它根本不同于冰的晶格。

克拉乌先(Claussen W.F.)〔26〕、波林格(Pauling L.)和马尔什(Marsch R.F.)〔27〕、什塔克利别尔格和缪尔列尔(Müller H.)〔5、28〕对气体水化物晶体结构进行了详细研究。研究表明,所有被研究的水化物都结晶成下述两种结构中的某一种结构: I——具有1.20纳米参数的CsCl型体心立方晶格; II——具有1.73~1.74纳米参数的金刚石型面心立方晶格。以上列举的晶格参数值是在温度约为273.1K时得到的。图1—1概括地表示了I和II型结构的晶格。

I型结构的基本单位晶格由46个水分子组成。在它们中间有8个能够容纳气体分子的空腔。小空腔是平均自由直径

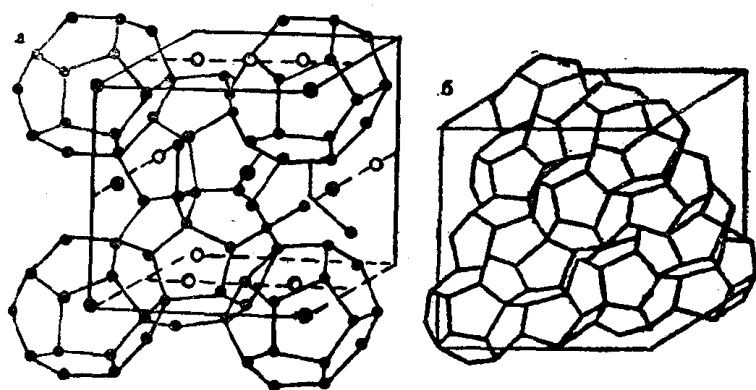


图 1—1 气体水化物的晶格

a—I 型结构；b—II 型结构

≈ 0.52 纳米的正五边形十二面体。6 个大空腔每一个是平均自由直径 ≈ 0.59 纳米的略为压扁的四面体。这些空腔由两个对置的六角形和在它们中间排列的 12 个五角形构成。II 型结构的基本单位晶格由 136 个水分子组成。晶格含有 24 个空腔 (16 个小的和 8 个大的)。小空腔与 I 型相同，是五角形十二面体，但是稍有变形，因此，其直径 ≈ 0.48 纳米。大空腔几乎是直径 ≈ 0.69 纳米的球形十六面体——由 4 个六角形和 12 个五角形构成。I 和 II 型结构的小空腔和大空腔的外形示于图 1—2。

由一种气体 (A) 生成的水化物叫做简单水化物。如果生成水化物的物质是分子 A、B、C……的混合物，那么生成的水化物叫做混合水化物。混合水化物的特点是平衡相——气相和固相 (干基) 的组成不同，而且具有异元熔化的性质。

把每种结构的自由直径和空腔数同最大分子直径 ($d_{\text{最大}}$) 相比较，可以编排出水化物存在的空间排列条件，并能确定

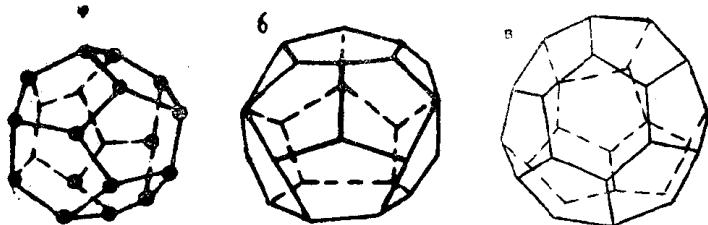


图 1—2 水化物晶格的小空腔和大空腔的外形

a—I 和 II 型结构的小空腔；

6—I 型结构的大空腔；

B—II 型结构的大空腔

它的理想化学式。对 $d_{\text{最大}} > 0.69$ 纳米的分子，一般来说不能够生成水化物。如果 $d_{\text{最大}} < 0.59$ 纳米，那么生成 I 型结构的水化物。在 $0.52 \text{ 纳米} < d_{\text{最大}} < 0.59 \text{ 纳米}$ 时 (Br_2 、 CH_3SH 、 COS 等)，只充满晶格的大空腔。在所有 6 个空腔完全被充满的情况下，水化物的理想化学式是 $\text{M} \cdot 7.66 \text{H}_2\text{O}$ 。当 $d_{\text{最大}} < 0.52$ 纳米时 (Ar 、 CH_4 、 H_2S 等) 生成的水化物的理想化学式是 $\text{M} \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$ 。

$0.59 \text{ 纳米} < d_{\text{最大}} < 0.69 \text{ 纳米}$ (C_3H_8 、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 C_3H_6 、 CHCl_3 等) 的大分子通常生成 II 型结构的水化物。这种水化物的理想化学式是 $\text{M} \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ 。如果 16 个小空腔同时被 $d_{\text{最大}} < 0.48$ 纳米的其它气体所充满，那么生成的 II 型结构的混合水化物的理想化学式是 $\text{M} \cdot 5.67 \text{H}_2\text{O}$ 。

应该指出不久前发现的气体水化物立方结构“规划”的例外情况。例如，借助于 X 光结构研究 [29、30] 证明，溴的水化物具有四边行结构。推测 (目前尚未被直接实验证实)，由气相直接结晶生成的丙烷水化物 [31] 具有同样的结构。

最近确定 [32、33]，在两种类型的二甲醚水化物中，有一种 (见第四章) 也具有四边行结构。除此之外，已知水化

物，依生成条件(主要是温度)的不同，都生成Ⅰ和Ⅱ型结构。属于这种结构的有环氧丙烷的水化物〔34〕、环丙烷水化物及环丙烷重氢水化物〔35〕、硫化乙烯的水化物〔36〕和乙醇水化物〔37〕。

最后需要着重指出：按照巴尔列尔建议的分类法〔38〕，气体水化物及沸石都属于水的络合物，水分子是“寄生物”。水化物和沸石特性之间有两个根本上的不同点：

1. 沸石的晶状铝硅酸盐晶格是稳定的。沟通内部吸附空腔的“孔隙”的直径(0.3、0.4、0.5、0.8、0.9纳米——取决于沸石的类型)使水分子可以自由通过。在晶格不变形的情况下，可实现沸石的完全或部分脱水。

在水化物里，连通各个空腔的“孔隙”是五节环和六节环。它们由氧原子构成，氧原子之间由氢原子所连结。这些“孔隙”的自由直径 $\approx 0.20 \sim 0.28$ 纳米。由于压力的变化，吸附的生成水化物物质的分子的再分配，必定同时造成水化物晶格的破坏。

2. 各种类型沸石的内部空腔的最大直径 ≈ 1.2 纳米。因此，在沸石的一个空腔中能容纳若干个水分子^①或其它物质的分子，对于所有生成水化物的分子的直径来说，甚至在水化物晶格最大空腔($d \approx 0.69$ 纳米)中也不能容纳多于一个这种单原子气体分子，如氩($d_{\text{最大}} \approx 0.38$ 毫微米)^②。

这样一来，虽然气体水化物的现代理论把水化物看作是固体溶液，但是在这种特殊的溶液中，溶质——生成水化物

①根据勃列克(Breck D.N.)的资料〔39〕，NaA型沸石的分子式为： $\text{Na}_{12}[(\text{Al}_2\text{O}_3)_{12}\text{SiO}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，式中： $n \leq 27$ 。

②因此，文献〔14〕第36页指出有理想化学式为 $\text{M} \cdot 4.66\text{H}_2\text{O}$ 的氩水化物和氦水化物，是值得怀疑的。

物质分子之间没有任何相互作用。

巴尔列尔在研究气体水化物以及由挥发性有机液体生成的水化物时，没有作出任何涉及到水化物结构的硬性规定（晶格的类型、参数、内部空腔的大小等）。

所有的气体水化物（除了已提到的溴和二甲醚水化物以外）都生成立方体结构。由挥发性有机液体（环氧乙烷、氟利昂 C_1-C_2 、丙酮、四氢化呋喃等）生成的水化物多数具有这种结构。同时必须指出，在最近10~15年期间，苏联和其它国家的研究人员发现了许多具有化学式为 $M \cdot nH_2O$ 的特殊含水络合物，它们的构架同样是由水分子构成的。但是，这种络合物晶格与一般的气体水化物不同，属于不同的类型（不仅是立方晶格，也有六角晶格、正菱形晶格等等），并且内部空腔的数量、形状和大小上都不相同。

很多胺、烷基铵盐、烷基磷盐、某些杂环化合物〔40~60〕都具有生成这种水化物的能力。在这些水化物中，称作“半络合物”〔48〕的某些水化物，一部分分子 M （尤其是阳离子和 NH 基）甚至会固定于晶格空腔壁。

较巴尔列尔稍晚一些时候，德热弗尔（Joffrey G. A.）和他的同事〔61〕，对由水分子构成晶格骨架的具体水化物提出了结构分类的四级分类法。这四级结构都以化学式为 $H_{40}O_{20}$ 的等边十二角形为基本结构单元。没有详细研究每一级别，只是强调指出，Ⅰ级符合上面探讨过的Ⅰ型结构水化物，而Ⅲ级符合于Ⅱ型结构水化物。书中只探讨根据德热弗尔分类法属于Ⅰ级和Ⅲ级的气体和液体水化物。

1—2 气体水化物晶体的宏观结构

尽管微结晶晶格的基本结构的种类有限，但是气体水化