## **ВВЕДЕНИЕ**

Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Maecenas vel purus dolor. Phasellus ullamcorper vitae dolor sed varius. Maecenas consectetur justo scelerisque, sodales lacus eu, vestibulum leo. Nulla facilisi. Fusce faucibus felis non erat malesuada imperdiet. Phasellus pharetra odio eu nisi luctus porta a ac elit. Aliquam erat volutpat. Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Maecenas sollicitudin vestibulum rutrum. Fusce nec eros orci. Vestibulum ante ipsum primis in faucibus orci luctus et ultrices posuere cubilia curae; In at mi a nisi consectetur auctor. Duis non ipsum eros.

Morbi nec urna magna. Donec tincidunt elit lacus, non vulputate elit convallis at. Pellentesque mattis volutpat commodo. Fusce eget nunc lorem. Cras hendrerit lorem orci, sit amet egestas elit auctor non. Pellentesque venenatis, ipsum et ultricies scelerisque, nisl erat bibendum lorem, at venenatis erat mi vel enim. Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Donec aliquam consequat sapien eu faucibus. Nunc iaculis erat ac viverra maximus. Sed id dolor sapien. Duis ac massa fringilla, sollicitudin ex in, pharetra arcu. Proin sit amet est at ligula fermentum condimentum. Suspendisse consectetur justo nec imperdiet rhoncus. Etiam ac ex in eros venenatis aliquam dictum fringilla sapien. Sed porta dapibus diam viverra eleifend. Cras suscipit lacinia sapien quis eleifend.

Phasellus turpis purus, tristique maximus lobortis vel, hendrerit ac nunc. Nam placerat mauris felis, sed sodales erat interdum ut. Sed interdum diam massa. Pellentesque tincidunt lobortis neque imperdiet lacinia. Cras porta euismod orci aliquet varius. Maecenas at tempor quam, a sollicitudin erat. Etiam ac placerat felis. Cras dui ligula, dapibus eget pulvinar sit amet, mollis et massa.

Nunc sit amet sagittis odio. Sed luctus ultricies orci, eget auctor enim ultricies id. Donec felis eros, consequat vitae diam at, auctor pellentesque erat. Nullam eget justo urna. Nam congue turpis neque, eget varius ipsum luctus quis. Fusce tempor vel lorem sed tincidunt. Aenean eleifend tristique metus ac egestas. Aenean malesuada nunc vel diam ultricies imperdiet at in arcu. Maecenas facilisis mi quis

semper hendrerit. Fusce egestas leo in ultricies viverra.

Vivamus convallis magna in finibus gravida. Suspendisse malesuada iaculis enim sed ultricies. Curabitur in lobortis eros, quis bibendum odio. Nullam nunc quam, maximus eu placerat eu, mattis at nulla. Donec dictum ipsum at luctus euismod. Integer eget orci urna. Etiam vel erat nec arcu pretium aliquet at a turpis. Interdum et malesuada fames ac ante ipsum primis in faucibus.

## ГЛАВА 1. ГИДРАТ МЕТАНА

## 1.1. Историческая справка

Гидрат метана относится к классу веществ, называемых газовыми гидратами. Структура газовых гидратов представляет кристаллическую решетку, образованную молекулами воды, в полостях которой помещены молекулы газов. Молекулы воды в этом случае принято называть «хозяевами», а молекулы газа-включения — «гостями». Соединения включения, имеющие подобную структуру, также принято называть клатратами. Таким образом, газовые гидраты в литературе нередко именуются клатратными гидратами. Газовые гидраты являются твердыми растворами и по структуре схожи с обычным водным льдом за тем исключением, что молекулы-гости газа обеспечивают стабильность характерной именно для газовых гидратов кристаллической решетки, составленной из пяти- и шестиугольников, объединенных в множество многогранников, соприкасающихся гранями. Такая конфигурация из молекул воды, лежащих в вершинах упомянутых многогранников распадается в отсутствии молекул-«гостей».

Газовые гидраты впервые были открыты в 1811 году британским химиком Дэвидом Гемфри, который обнаружил[ссылка], что водный раствор хлора кристаллизуется более охотно, чем обычная вода и чистый хлор, который не претерпевает никаких изменений при охлаждении до температуры -40°. В течение 125 лет с момента данного открытия исследователи в основном занимались поиском как можно большего числа соединений, способных образовывать гидраты, а также описанием их состава и физических свойств. Так, в 1823 году Фарадей предположил химический состав гидрата:  $\text{Cl} \cdot 10\,\text{H}_2\text{O}$ , что было экспериментально подтверждено Розебомом в 1884 г. В 1888 году Виллард получил гидраты метана, этана и пропана, а также выдвинул гипотезу, что гидраты являются кристаллами. В 1902 году Форкран определил равновесные температуры при атмосферном давлении

для 15 различных гидратов.

В 1934 году Хаммершмидт обнаружил, что природные газы и вода, в небольшом количестве содержащаяся в объеме газопроводов, образуют гидраты, впоследствии закупоривая их. В связи с этим обстоятельством тематика изучения газовых гидратов стала заметно интереснее и с практической точки зрения, были начаты исследования их термодинамических и кинетических свойств. Так, вскоре был введен строгий контроль за содержанием  $H_2O$  в трубопроводах, а в 1930-1950 годах ученые вели поиск различных ингибиторов, подавляющих рост гидратов, таких как соли хлора,метанол и моноэтиленгликоль.

Штакельберг, Мюллер и Клауссен в экспериментах по ренгтеновской дифракции идентифицировали кристаллическую структуру различных газовых гидратов и выделили два её типа: *sI* и *sII*. В 1987 г. группой Рипмистра была обнаружена гексагональная структура гидрата *sH*.

В 1959 Ван-дер-Ваальс и Платье разработали феноменологическую статистическую модель для оценки термодинамических свойств газовых гидратов, которая является наиболее популярной и в настоящее время. Данная модель позволяет предсказывать макроскопические характеристики, такие как температура и давление на основе межмолекулярных потенциалов взаимодействия. Достоинством теории Ван-дер-Ваальса-Платье помимо точности предсказаний является возможность расчета свойств гидратов смесей газов, основываясь на характеристиках чистых газов гидратообразователей.

В 1965 году были найдены природные залежи гидратов природных газов на мессояхском газовом месторождении, после чего было обнаружено множество других залежей гидратов на дне океана и в зонах вечной мерзлоты. Возникло понимание, что газовые гидраты могут быть потенциальным источником углеводородной энергии в будущем.