

УДК 542.06:544.774:665.61

ГИДРАТЫ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ: СИНТЕЗ И РАЗЛОЖЕНИЕ

^{1,2}Иванова И.К., ²Семенов М.Е., ²Корякина В.В., ²Федорова А.Ф., ²Рожин И.И.

¹ФГАОУ ВО «Северо-Восточный университет им. М.К. Аммосова», Якутск;

²ФГБУН «Институт проблем нефти и газа» СО РАН, Якутск, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

В данной работе приведены результаты исследования процессов образования и разложения гидратов природного газа (ПГ) в модельных системах, состоящих из парафинистой нефти и дистиллированной воды в различных массовых соотношениях. Синтез и разложение гидратов осуществлялись в камерах-реакторах высокого давления. Величины удельного газосодержания и степени превращения воды в гидрат в исследуемых образцах определены волюмометрическим методом. Состав газа в синтезированных гидратах определен методом газовой хроматографии. Установлено, что образец с содержанием воды 40 мас. % обладает наибольшим удельным газосодержанием и высокой степенью превращения воды в гидрат. Показано, что по сравнению с ПГ, растворенным в нефти, в составе газов, полученных при разложении гидратов этого газа, преобладает метан.

Ключевые слова: гидрат природного газа (ГПГ), водонефтяные эмульсии, камера-реактор, волюмометрия, газовая хроматография, удельное газосодержание, степень превращения воды в гидрат

NATURAL GAS HYDRATES IN THE WATER-OIL EMULSION: SYNTHESIS AND DECOMPOSITION

^{1,2}Ivanova I.K., ²Semenov M.E., ²Koryakina V.V., ²Fedorova A.F., ²Rozhin I.I.

¹North-Eastern Federal University, Yakutsk;

²Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk, e-mail: iva-izabella@yandex.ru

In this paper we consider the results of investigation of the natural gas hydrate (NGH) formation/decomposition processes in the model systems composed of paraffinic oil and distilled water in the different mass ratios. Hydrates synthesis and decomposition were carried out in the chambers – reactors of a high-pressure. The specific gas content and the degree of water conversion to hydrate of studied samples were determined by volumetric method. The gas composition in the synthesized hydrates was determined by gas chromatography. It is found that the sample with a water content of 40 wt. % has the highest specific gas content and a high degree of water conversion to hydrate. It is shown that as compared with the natural gas, that dissolved in the oil, in the gases obtained after this gas hydrates decomposition, methane predominates.

Keywords: natural gas hydrate (NGH), water-oil emulsions, chamber reactor, volumetry, gas chromatography, the specific gas content, degree of water conversion to hydrate

Газовые гидраты – твердые кристаллические соединения, образующиеся при определенных термобарических условиях из воды (водного раствора, льда, водяных паров) и низкомолекулярных газов. Тематика газогидратных исследований довольно обширная, но из всех направлений следует выделить борьбу с образованием газогидратных пробок в скважинах и трубопроводах при добыче нефти в регионах, характеризующихся низкими среднегодовыми температурами и наличием многолетнемерзлых пород, которые могут инициировать процесс образования гидратов попутных газов в стволе скважины [3, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 18]. Для разработки технологических решений, направленных на борьбу и предупреждение газогидратных пробок в нефтяных скважинах, необходимы фундаментальные исследования в области термодинамики, кинетики, механизмов

образования, а также фазовых превращений гидратов в водонефтяных эмульсиях.

Таким образом, цель работы – исследование процессов гидратообразования природного газа (ПГ) в модельных системах, состоящих в различных соотношениях из парафинистой нефти и дистиллированной воды.

Экспериментальная часть

В качестве модели попутного нефтяного газа-гидратообразователя использовался природный газ Средневилуйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) с высоким содержанием метана (92,9 об. %) [5].

Объектами исследования послужили гидраты этого газа, синтезированные в системах, состоящих из нефти Иреляхского газонефтяного месторождения (ГНМ) (Восточная Сибирь) и дистиллированной воды в различных массовых соотношениях:

№ 1 Нефть/H₂O соотношение компонентов 80/20;

№ 2 Нефть/Н₂О соотношение компонентов 60/40;

№ 3 Нефть/Н₂О соотношение компонентов 40/60;

№ 4 Нефть/Н₂О соотношение компонентов 20/80.

Образцы были приготовлены при комнатной температуре с помощью бытового электрического миксера (скорость оборота лопастей 11000 об/мин) в течение 30 мин без добавок синтетических ПАВ. На технических весах с точностью до 0,001 г готовили навески нефти и воды и перемешивали их в емкости для миксера. Для определения устойчивости полученных образцов их выдерживали в течение двух суток в делительной воронке и, как показали наблюдения, образцы сохраняли свою стабильность.

Кинетику роста и разложения гидратов природного газа (ГПГ) в системах Нефть/Н₂О изучали по аналогии с работой [4] на установках, основным элементом которых является камера-реактор высокого давления. Схема установки представлена на рис. 1, а. Камера-реактор состоит из цилиндра (2), куда загружался образец, и крышки-фланца (3), где крепятся манометр (4) и запорочный вентиль (5). Через вентиль (6) в камеру подавали ПГ. Задаваемое давление составляло 80 бар. Заправленную камеру помещали в инкубатор-холодильник фирмы SANYO MIR-254 с программируемой системой контроля температуры (точность ±0,3°C), где в течение ~17 часов образец насыщался газом при температуре 20°C. После насыщения образцов синтез гидратов осуществлялся в температурном диапазоне от +20 до -10°C с градиентом охлаждения 0,1°C/мин.

Образование гидратов отслеживали по снижению давления.

Разложение синтезированных гидратов проводили при температуре +25°C. Удельное газосодержание (см³/г) и степень превращения воды в гидрат в исследуемых образцах определены волюмометрическим методом. Этот метод основан на измерении объема выделяющегося газа при нагреве гидрата [9, 14]. На рис. 1, б приведена схема установки для разложения синтезированных гидратов. В термостат Huber CC 410 (2) помещали камеру (1) и присоединяли к ней бюретку (3) с сосудом вытеснения (4). Выделяющийся газ собирали в калиброванной бюретке над насыщенным раствором хлорида натрия в воде. Синтез и разложение каждого образца осуществлялись не менее двух раз.

Компонентный состав газов, полученных после разложения гидратов, исследовали методом газо-адсорбционной хроматографии по ГОСТ 23781-87 «Газы природные горючие. Хроматографический метод определения компонентного состава» [1] на газовом хроматографе GC-2010 Plus ATF (Shimadzu, Япония). Для разделения компонентов газовой смеси использовались колонки RT-Msieve5A (длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм) и Rt-Q-Bond (длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм). В качестве газа носителя при определении углеводородов, кислорода, азота, углекислого и угарного газов использовался гелий, при определении водорода – аргон. Для регистрации пиков компонентов использовались детекторы по теплопроводности, температура детектора 240°C, подъем температуры со скоростью 10°C/мин.

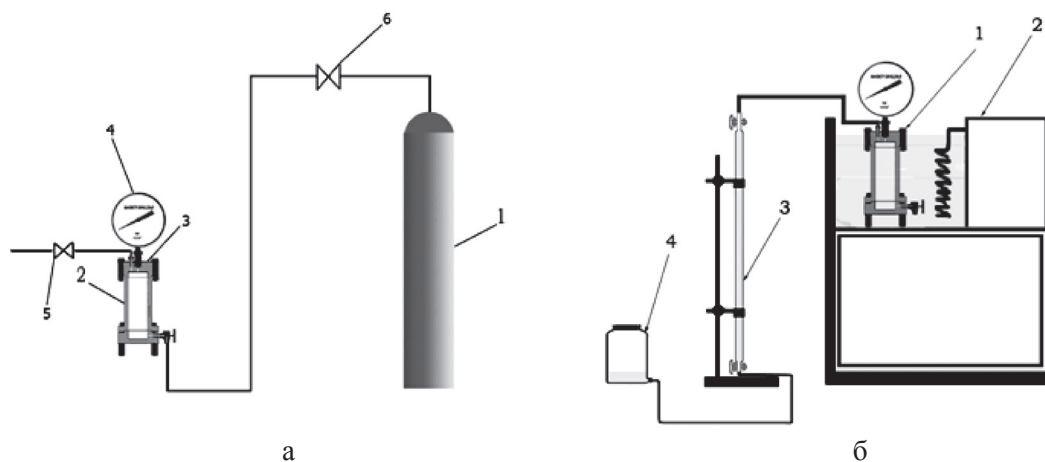


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для синтеза гидратов (а):
 1 – баллон с газом; 2 – камера высокого давления; 3 – крышка-фланец; 4 – манометр; 5, 6 – вентили.
 Схема установки по разложению гидрата (б):
 1 – камера высокого давления; 2 – термостат; 3 – бюретка; 4 – сосуд вытеснения

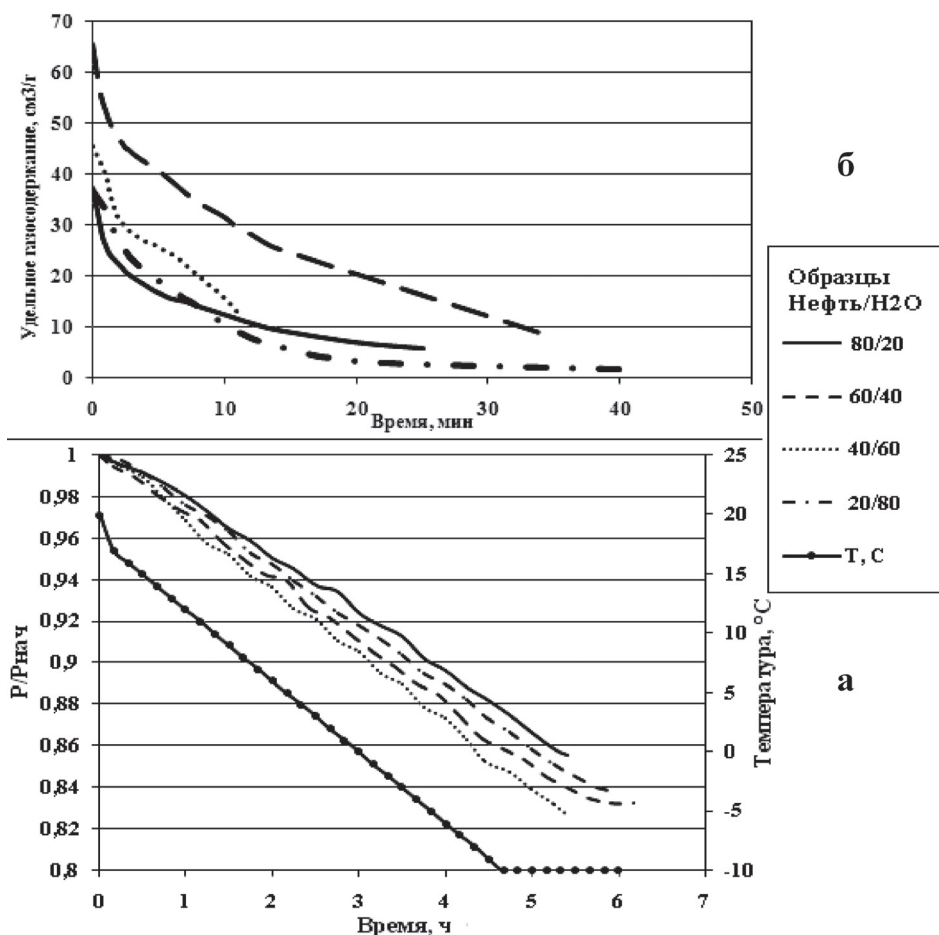


Рис. 2. Изменение давления (а) при образовании ГПГ в системах Нефть/Н₂О в диапазоне температур +20...-10°С и изменение их удельного газосодержания (б) при разложении

Таблица 1

Газосодержание ГПГ, синтезированных в системах Нефть/Н₂О

Система	Нефть/Н ₂ О			
	80/20	60/40	40/60	20/80
Соотношение	80/20	60/40	40/60	20/80
Объем выделившегося газа, см ³	20	1130	640	380
Удельное газосодержание, см ³ /г	4	94	34	15
Степень превращения воды в гидрат, %	~3	57	21	9

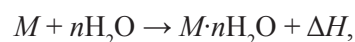
На рис. 2 приведены результаты опытов по образованию и разложению гидратов ПГ в вышеназванных системах. Видно (рис. 2, а), что кривая падения давления плавная, ступени, соответствующие стадиям насыщения газом и гидратообразования в системах нефти и воды, не разделены. Аналогичные по форме кривые получены в работах [11, 4], где соответственно приведены результаты исследования образования гидратов метана в эмульсиях воды нефтей Верхнечонского, Герасимовского и Усинского месторождений, и результаты гидра-

тообразования данного ПГ в системах, состоящих из отложений парафина и воды.

На рис. 2, б и в табл. 1 приведены результаты разложения гидратов ПГ в исследуемых системах. По объему выделившегося газа определены значения удельного газосодержания (см³/г) и степень превращения воды в гидрат в образцах. Видно (табл. 1), что наименьшим газосодержанием обладает гидрат, синтезированный в образце Нефть/Н₂О с соотношением компонентов 80/20, поэтому степень превращения воды в гидрат в этом случае наименьшая

и не превышает 3%. Наибольшее количество выделившегося газа зафиксировано у образца Нефть/Н₂О с соотношением компонентов 60/40 – степень превращения воды в гидрат составляет 57%, а при увеличении содержания воды в образце до 80 мас.%, степень превращения постепенно уменьшается и достигает 9%. В работах [2, 7, 17] показано, что наиболее стойкими водонефтяными эмульсиями являются эмульсии с содержанием воды около 80–85%, которые получили название «шоколадный мусс». Проблема образования таких стойких эмульсий возникает при аварийных разливах нефтепроводов в озерах, реках и т.д. Стабильность этих эмульсий объясняется наличием специфической структуры эмульсии-геля, формирующегося в случаях, когда в первоначальной водонефтяной смеси содержание воды превышает примерно 40% [2, 17]. Вероятно, что величина степени превращения воды в эмульсии в гидрат указывает на стабильность последней. Поскольку в исследуемых образцах с увеличением содержания воды степень превращения воды в гидрат уменьшается, возможно, это дает основание полагать о нестабильном состоянии эмульсии Нефть/Н₂О с содержанием воды 40% мас. и увеличении стабильности эмульсий с высоким содержанием воды.

Следующим этапом работ явилось исследование компонентного состава газа, полученного при разложении гидратов, синтезированных в изучаемых системах. Кроме этого, нами был изучен состав природного газа, растворенного в нефти, при термобарических условиях синтеза гидратов, поскольку гидраты в эмульсиях в большей степени образуются из газа, растворенного в нефти. Образование гидратов протекает по следующей схеме:



где M – молекула-гость (газ-гидратообразователь); n – гидратное число (число молекул воды, приходящихся на одну включенную молекулу-гостя); ΔH – энтальпия образования гидратов. Гидратное число является переменным числом, зависящим от типа гидратообразователя, давления и температуры. Проведенные хроматографические исследования состава газов в гидратах позволяют определить параметры синтезированных гидратов водонефтяных эмульсий. Так как ГПГ образуют главным образом кубическую структуру II, тогда гидратные числа n для гидратов этой структуры при температуре $T_0 = 273,15$ К находятся из решения уравнений [6]:

$$\begin{aligned} & \left[1 + P_{\text{см}}^0 (2,5y_{\text{CH}_4} + 1,4y_{\text{CO}_2} + 0,67y_{\text{N}_2} + 46,1y_{\text{H}_2\text{S}}) \right]^2 = \\ & = \frac{1}{P_{\text{см}}^0 \left(\frac{y_{\text{CH}_4}}{231} + \frac{y_{\text{C}_2\text{H}_6}}{2,3} + \frac{y_{\text{C}_3\text{H}_8}}{0,176} + \frac{y_{i-\text{C}_4\text{H}_{10}}}{0,113} + \frac{y_{n-\text{C}_4\text{H}_{10}}}{1,6} + \frac{y_{\text{CO}_2}}{26,3} + \frac{y_{\text{N}_2}}{2323} + \frac{y_{\text{H}_2\text{S}}}{10,47} \right)}; \\ & n = \frac{17 \cdot \left[1 + P_{\text{см}}^0 (2,5y_{\text{CH}_4} + 1,4y_{\text{CO}_2} + 0,67y_{\text{N}_2} + 46,1y_{\text{H}_2\text{S}}) \right]}{3 \cdot P_{\text{см}}^0 (2,5y_{\text{CH}_4} + 1,4y_{\text{CO}_2} + 0,67y_{\text{N}_2} + 46,1y_{\text{H}_2\text{S}}) + 1}. \end{aligned}$$

Средний молекулярный вес газовой смеси находится по формуле

$$\mu = \sum_{i=1}^n y_i \mu_i,$$

где y_i и μ_i – соответственно объемная доля и молекулярный вес i -го компонента смеси газов. Критические параметры газовой смеси определены по правилу Кея [19]:

$$P_c = \sum_{i=1}^n y_i P_{ci}; \quad T_c = \sum_{i=1}^n y_i T_{ci},$$

где P_{ci} , T_{ci} – критические давление и температура i -го компонента природного газа.

В табл. 2 приведен состав исходного природного газа, газа, растворенного в нефти, и газов, полученных при разложении гидратов водонефтяных эмульсий, а также их рассчитанные параметры.

Таблица 2

Состав природного газа, природного газа, растворенного в нефти, и газа в гидратах (% мол) и их параметры

Объект анализа	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	N ₂	<i>n</i>	μ, Г/МОЛЬ	T _c , К	p _c , атм
Природный газ (ПГ)	92,92	5,25	1,21	0,10	0,12	0,38	7,17	17,26	199,01	46,78
ПГ в нефти	69,36	14,98	11,47	1,40	2,79	–	9,33	23,13	237,91	46,39
Нефть/H ₂ O 80/20	75,87	11,56	8,93	1,46	2,18	–	8,95	21,70	228,13	46,43
Нефть/H ₂ O 60/40	72,81	11,31	10,83	2,26	2,79	–	9,30	22,80	234,42	46,22
Нефть/H ₂ O 40/60	82,57	6,10	7,78	1,28	2,27	–	8,67	20,58	219,62	46,33
Нефть/H ₂ O 20/80	80,86	9,75	4,97	1,55	2,87	–	8,45	20,67	220,77	46,45

Из табл. 2 видно, что по сравнению с исходным составом природного газа, в нефти растворяются более тяжелые гомологи метана, что отражается на значении μ газовых смесей. Так если в природном газе этана и пропана 5,25 и 1,21 % мол., соответственно, то его растворение в нефти приводит к концентрированию этих углеводородов (УВ) и их содержание составляет 14,98 и 11,47 % мол., соответственно, а содержание метана в этом случае уменьшается с 92,92 до 69,36 % мол. Суммарное содержание бутанов в ПГ, растворенном в нефти также увеличивается и достигает 4,19, по сравнению с 0,22 % мол. в ПГ. Азот в нефти не растворяется и в состав гидратов тоже не входит. Видно, что уменьшение содержания метана и соответственно увеличение содержания его гомологов приводит к увеличению гидратного числа, молярной массы газовой смеси, критической температуры и уменьшению критического давления. По сравнению с ПГ, растворенным в нефти, в состав гидратов преимущественно входит метан, и его концентрация составляет 72,81–82,57 % мол. против 69,36 % мол. метана, растворенного в нефти. Этот результат коррелирует с работами [4, 8], в которых показано, что синтез гидратов ПГ в водных растворах ПАВ приводит преимущественно к образованию гидратов метана, что, возможно, связано с образованием своеобразной сетки на поверхности капель воды, состоящей из углеводородных радикалов молекул ПАВ. Размер ячеек этой сетки, скорее всего, соответствует размеру молекул ме-

тана. Как известно, в нефти содержатся природные ПАВ – смолы и асфальтены, которые концентрируются на поверхности капель воды и, возможно, образуют сетку, через которую в основном могут проходить молекулы метана, что и приводит к его высокому содержанию в гидратах. А концентрация этана и пропана в гидратном газе по сравнению с газом, растворенным в нефти, уменьшается.

Таким образом, изучены процессы гидратообразования природного газа в системах парафинистая Нефть/H₂O. Показано, что именно образец Нефть/H₂O с содержанием воды 40 мас. % характеризуется высокой степенью превращения воды в гидрат. Возможно, что степень превращения воды в гидрат может служить показателем стабильности эмульсий. В составе газов, полученных после разложения гидратов, синтезированных в водонефтяных эмульсиях, по сравнению с ПГ, растворенным в нефти, преобладает метан. Возможно, что полученные в этой работе и опубликованные в [4, 5] экспериментальные данные послужат основой для разработки рекомендаций по предотвращению образования гидратных пробок, образующихся при разработке и эксплуатации нефтяных месторождений, расположенных в зоне многолетнемерзлых горных пород.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания, проект № 1896 «Организация проведения научных исследований».

Список литературы

1. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. ГОСТ 23781-87. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1997. – 22 с.
2. Евдокимов И.Н., Лосев А.П., Новиков М.А. Особенности внутренней структуры природных водонефтяных эмульсий // Бурение и нефть. – 2007. – № 4. – С. 20–21.
3. Елеманов Б.Д., Герштанский О.С. Осложнения при добыче нефти. – М.: Наука, 2007. – 420 с.
4. Иванова И.К., Семенов М.Е., Корякина В.В., Шиц Е.Ю., Рожин И.И. Исследование процессов образования и разложения гидратов природного газа в системах промысловые асфальтосмолопарафиновые отложения/ вода // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 6. – С. 870–878.
5. Иванова И.К., Семенов М.Е., Рожин И.И. Синтез и фазовые превращения гидратов природного газа Средневилюйского месторождения // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – № 8. – С. 1111–1116.
6. Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. – 506 с.
7. Левченко Д.Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. – М.: Энергоиздат, 1987. – 464 с.
8. Нестеров А.Н. Кинетика и механизм гидратообразования газов в присутствии поверхностно-активных веществ: автореф. дис. ... д-ра. хим. наук. – Тюмень, 2006. – 38 с.
9. Савельев Б.А. Методы изучения строения, состава и свойств льда // Итоги науки и техники. Сер. Гляциология. ВИНТИ. – 1963. – Т. 4. – 204 с.
10. Саяхов Ф.Л., Багаутдинов Н.Я. Электротепловые методы воздействия на гидратопарафиновые отложения. М.: ООО «Недра-Бизнес-центр», 2003. – 119 с.
11. Стопоров А.С., Манаков А.Ю., Алтунина Л.К., Богословский А.В., Стрелец Л.А., Аладко Е.Я. Зависимость скоростей образования и Р-Т – областей устойчивости нефтяных суспензий гидрата метана от состава нефтей // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 3. – С. 169–175.
12. Хорошилов В.А., Семин В.И. Предупреждение гидратообразования при добыче нефти // ВНИИГАЗ. Природные и техногенные газовые гидраты. – 1990. – С. 120–127.
13. Чертовских Е.О., Шиц Е.Ю., Иванова И.К., Сиряева Р.У., Вахромеев А.Г. Твердые отложения (АСПО, гидраты, соли) в нефтяных скважинах Восточной Сибири // Межотраслевой институт «Наука и образование». – 2014. – № 3. – С. 106–109.
14. Якушев В.С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2009. – 192 с.
15. Akhflash M., Aman Z.M., Ahn S.Y., Johns M.L., May E.F. Gas hydrate plug formation in partially-dispersed water-oil systems // Chem. Eng. Sci. – 2016. – Vol. 140. – P. 337–347.
16. Delgado-Linares J.G., Majid Ahmad A. A., Sloan E.D., Koh C.A., and A.K. Sum A.K. Model Water-in-Oil Emulsions for Gas Hydrate Studies in Oil Continuous Systems // Energy Fuels. – 2013. – Vol. 27. – № 8. – P. 4564–4573.
17. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Iktisanov V.A. Excess density in oilfield water – crude oil dispersions // Journal

of Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 285. – № 2. – P. 795–803.

18. Greaves D., Boxall J., Mulligan J., Sloan E.D., Koh C.A. Hydrate formation from high water content-crude oil emulsions // Chem. Eng. Sci. – 2008. – Vol. 63. – P. 4570–4579.

19. Kay W.B. Density of hydrocarbon gases and vapors at high temperature and pressures // Indust. & Eng. Chem. Research. – 1936. – Vol. 28. – P. 1014–1019.

References

1. Gazy gorjuchie prirodnye. Hromatograficheskij metod opredelenija komponentnogo sostava. GOST 23781-87. Moscow, IPK Izdatelstvo standartov, 1997. 22 p.
2. Evdokimov I. Losev A., Novikov M. *Burenie i nefit*, 2007, no. 4. pp. 20-21.
3. Elemenov B.D, Gershtanskiy O.S. *Oslozhneniya pri dobyche nefii*. Moscow, Nauka, 2007. 420 p.
4. Ivanova I.K., Semenov M.E., Koryakina V.V., Shits E.Yu., Rozhin I.I. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, Vol. 88, no. 6, pp. 941–948.
5. Ivanova I.K., Semenov M.E., Rozhin I.I. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, Vol. 87, no. 8, pp. 1094–1098.
6. Istomin V.A., Kvon V.G. *Preduprezhdenie i likvidacija gazovykh gidratov v sistemah dobychi gaza*. M.: ООО «IRC Gazprom», 2004. 506 p.
7. Levchenko D.N. *Jemulsii nefiti s vodoj i metody ih razrusheniya*. M.: Jenergoizdat, 1987. 464 p.
8. Nesterov A.N. *Kinetika i mehanizm gidratoobrazovaniya gazov v prisutstvii poverhnostno-aktivnykh veshhestv*: avtoref. dis. na soisk. uchen.step. dokt. him. nauk. Tjumen, 2006. 38 p.
9. Savelev B.A. *Itogi nauki i tehniki. Ser. Gljaciologija. VINITI*, 1963, Vol. 4. 204 p.
10. Sajahov F.L., Bagautdinov N.Ja. *Jelektroteplovyje metody vozdeystviya na gidratoparafinyje otlozheniya*. Moscow: ООО «Недра-Бизнес-центр», 2003. 119 p.
11. Stoporev A.S., Manakov A.Y., Aladko E.Y., Altunina L.K., Bogoslovskii A.V., Strelets L.A. *Petroleum Chemistry*, 2014, Vol. 54, no. 3, pp. 171–177.
12. Horoshilov V.A., Semin V.I. *VNIIGAZ. Prirodnye i tehnogennye gazovyje gidraty*, 1990, pp. 120–127.
13. Chertovskih E.O., Shic E.Ju., Ivanova I.K., Sirjaeva R.U., Vahromeev A.G. *Mezhotraslevoj institut «Nauka i obrazovanie»*, 2014, no. 3, pp. 106–109.
14. Jakushev V.S. *Prirodnyj gaz i gazovyje gidraty v kriolitozone*. Moscow, Gazprom VNIIGAZ, 2009. 192 p.
15. Akhflash M., Aman Z.M., Ahn S.Y., Johns M.L., May E.F. *Chem. Eng. Sci.*, 2016, Vol. 140, pp. 337–347.
16. Delgado-Linares J.G., Majid Ahmad A. A., Sloan E.D., Koh C.A., and A.K. Sum A.K. *Energy Fuels*, 2013, Vol. 27, no. 8, pp. 4564–4573.
17. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Iktisanov V.A. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, Vol. 285, no. 2, pp. 795–803.
18. Greaves D., Boxall J., Mulligan J., Sloan E.D., Koh C.A. *Chem. Eng. Sci.*, 2008, Vol. 63, pp. 4570–4579.
19. Kay W.B. Density of hydrocarbon gases and vapors at high temperature and pressures // *Indust. & Eng. Chem. Research*, 1936. Vol. 28. pp. 1014–1019.