

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТАНОЛА НА РАСТВОРЕНИЕ МЕТАНА И РОСТ ГИДРАТА В МЕТАСТАБИЛЬНОМ РАСТВОРЕ**К.В. Гец^{1,2}, Р.К. Жданов^{1,2}, Ю.Ю. Божко^{1,2}, О.С. Субботин², В.Р. Белослудов^{1,2}**

¹Физический факультет, Новосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия, 630090

²Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия, 630090

E-mail: gets@niic.nsc.ru, rav@niic.nsc.ru, bozhko@niic.nsc.ru, subbot@niic.nsc.ru, bel@niic.nsc.ru

В работе представлены результаты молекулярно-динамических исследований влияния небольших добавок метанола к воде на скорость растворения метана и роста гидратной структуры в полученном растворе. Исследование велось в двухфазной системе «газообразный метан + пересыщенный водный раствор метана», моделирующей состояние соответствующей системы, предшествующее образованию гидрата. Исследованные системы содержали 0, 1 и 5 масс.% метанола относительно массы воды. Это позволило оценить эффект метанола, находящегося на границе раздела фаз «газ-жидкость» и в объеме раствора, на процессы растворения метана и роста гидрата. На рассматриваемом этапе количество изначально растворенного в растворе метана достаточно для нуклеации гидрата, но не достаточно для перехода значительной части воды в гидратную фазу. Такой выбор исходной системы позволяет пропустить долгосрочный и ресурсоемкий этап моделирования растворения газа в чистой воде, и практически не использовался ранее. Эффект присутствия метанола на структуру сетки водородных связей пересыщенного раствора метана исследовался с помощью геометрического критерия водородной связи и параметра упорядочения межмолекулярных торсионных углов для молекул воды. Это позволило обнаружить начало кристаллизации в растворе и определить структуру образующейся фазы. Проведен поиск четырех-, пяти- и шестиугольников, образованных молекулами воды, связанными водородными связями. Поиск общих сторон многоугольников и построение графа их связности позволило найти и охарактеризовать структуру образуемых в растворе полостей (гидратные или не гидратные). На основе усредненных по десяткам пикосекунд данных о минимальных расстояниях метан-вода, показывающих находится ли молекула метана в постоянном окружении молекулами воды или свободно перемещается в газовой фазе, было рассчитано число растворенных молекул метана. Показано, что метанол при концентрации 5 масс.% играет роль кинетического промотора образования гидрата метана. При этой концентрации наблюдалось повышение числа образуемых полостей и числа растворенных молекул метана при сравнении с системой, не содержащей метанол (чистая вода). Наличие 1 масс.% метанола не оказало положительного влияния на процессы растворения метана и роста гидрата метана за приведенное время моделирования: полученные результаты схожи с результатами для системы, не содержащей метанол.

Ключевые слова: газовые гидраты, промоторы, метанол, молекулярная динамика

THEORETICAL STUDY OF THE EFFECT OF METHANOL ON METHANE DISSOLUTION AND HYDRATE GROWTH IN A METASTABLE SOLUTION**K.V. Gets^{1,2}, R.K. Zhdanov^{1,2}, Y.Y. Bozhko^{1,2}, O.S. Subbotin², V.R. Belosludov^{1,2}**

¹Department of Physics, Novosibirsk State University, 2, Pirogova st., Novosibirsk, Russia, 630090

²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 3, Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk, Russia, 630090

E-mail: gets@niic.nsc.ru, rav@niic.nsc.ru, bozhko@niic.nsc.ru, subbot@niic.nsc.ru, bel@niic.nsc.ru

The paper presents the results of molecular dynamics studies on the effect of small methanol additives on methane dissolution rate and hydrate structure growth. The study was conducted in a two-phase system consisting of gaseous methane and a supersaturated aqueous solution of methane simulating the conditions preceding hydrate formation. The solution contained 0, 1 and 5 wt.% methanol relative to water mass. This allowed us to estimate the effect of methanol on methane dissolution processes and hydrate growth at the gas-liquid interface and within the solution. At this stage, the initial amount of dissolved methane in the solution was sufficient for nucleation of hydrates, but not enough for a significant proportion of water to become hydrate. The type of system described in this paper allows to skip the long-term and resource-intensive stage of simulating gas dissolution in pure water, and has hardly been studied before. To assess the effect of methanol on the structure of hydrogen bond networks in supersaturated methane solutions, the geometric criterion for hydrogen bonds and the order parameter of intramolecular torsion angles of water molecules were used. This allowed us to detect the onset of crystallization and determine the structure of the formed phase. A search for tetragonal, pentagonal and hexagonal structures formed by water molecules connected by hydrogen bonds was conducted. The search for shared sides of these polygons and construction of a connectivity graph made it possible to identify and characterize the cavities in the solution (hydrated or non-hydrated). Based on the data on minimum methane-water distances averaged over tens of picoseconds, which show whether the methane molecule is in a constant environment of water molecules or freely moving in the gas phase, we calculated the number of dissolved methane molecules. It was found that methanol at a concentration of 5 wt.% acts as a kinetic promoter for methane hydrate formation. In this system, an increase in both the number of cavities formed and the number of methane molecules dissolved was observed compared to a system without methanol. However, the presence of only 1 wt% methanol had no positive effect on either the dissolution of methane or the growth of methane hydrates during the presented simulation interval: obtained results are similar to those for a system without methanol.

Keywords: gas hydrates, promoters, methanol, molecular dynamics

Для цитирования:

Гец К.В., Жданов Р.К., Божко Ю.Ю., Субботин О.С., Белослудов В.Р. Теоретическое исследование влияния метанола на растворение метана и рост гидрата в метастабильном растворе. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 4. С. 5–11. DOI: 10.6060/rcj.2024684.1.

For citation:

Gets K.V., Zhdanov R.K., Bozhko Y.Y., Subbotin O.S., Belosludov V.R. Theoretical study of the effect of methanol on methane dissolution and hydrate growth in a metastable solution. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 5–11. DOI: 10.6060/rcj.2024684.1.

ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты – это соединения включения на водной основе. В своих полостях они способны содержать молекулы водорода, чистых углеводородов, природного газа (основа «зеленой энергетики»), составных компонентов воздуха и др. [1-3]. Использование гидратных технологий при добыче природных гидратов [4], а также для хранения и транспортировки энергии, разделения и захоронения газовых смесей и отдельных газов на основе газовых гидратов, а также альтернативы существующим относительно дорогостоящим методам опреснения и очистки воды [5], в настоящее время затруднительно. Причиной этого, в частности, являются длительные индукционные времена и низкая

скорость образования гидратов в существующих технологических процессах их получения. Для ускорения растворения газа и образования гидратов, для понижения давления гидратообразования, для повышения равновесной температуры, а также для влияния на другие кинетические и термодинамические свойства процесса формирования гидратов предложено использовать большое число различных химических промоторов, механических и других типов воздействия и т.д. [6]. В качестве примеров можно привести реакторы с мешалками, барботирование газа, ударно-волновое разбивание газовых пузырьков, а также добавление в раствор четвертичных солей, циклопентана, тетрагидрофурана, асфальтен и поверхностно-активных веществ (ПАВ). При этом метанол почти всегда рассматри-

вается как ингибитор, служащий для дешевого удаление гидратных пробок, перекрывающих трубопроводы [2], для выделения порфиринов [7] и асфальтенов [8], являющихся эффективными промоторами гидратообразования, из нефти и т.д. Вместе с тем, в работе [9] было продемонстрировано связанное с присутствием метанола в системе кинетическое промотирование гидратообразования. Степень эффективности метанола варьируется в зависимости от типа системы: от практически мгновенного формирования гидратов в аэрозолях [10] до ускорения на несколько порядков при образования гидрата изо льда [9] и незначительного влияния в объеме жидкого водного раствора гидратообразующего газа и метанола [11]. Позже было показано, что малые концентрации и других низкомолекулярных спиртов могут играть роль кинетических промоторов, а также рассматриваться как ПАВ [12, 13] из-за их влияния на транспорт газа [14, 15] через границу раздела фаз газ-жидкость. На данный момент малоизученным остается механизм влияния метанола и других спиртов на процесс гидратообразования.

Цель данной работы заключается в изучении промотирующего эффекта малых концентраций метанола на скорость растворения метана и скорость формирования гидрата метана при помощи метода молекулярной динамики. В исследовании впервые рассматривается модель «метан+пересыщенный водный раствор метана и метанола». Для этого в каждый момент времени проводится изучение структуры ближнего порядка молекул воды: рассчитываются числа водородных связей только между молекулами воды, параметр порядка F_4 (см. ниже), а также количество растворенных молекул метана и число образованных полостей различного типа.

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Для проведения моделирования классическим методом молекулярной динамики использовался пакет LAMMPS [16]. Была создана серия моделей, состоящих из газовой фазы (628 молекул метана) и жидкой фазы (3600 молекул воды, 314 молекул метана и 0/20/100 молекул метанола, что соответствует 0, 1 и 5 масс.% по отношению к воде). Для описания молекул H_2O выбрана наиболее термодинамически точная из четырехточечных модель TIP4P/Ice [17], для описания молекул CH_4 и CH_3OH – модель OPLS-UA [18].

Для создания начальной структуры жидкой фазы был использован пакет PackMol [19]. При

этом в случае 0 и 1 масс.% метанола все молекулы в растворе распределялись случайным образом, создавая однородный раствор. В случае 5 масс.% метанола тем же образом растворен внутри жидкой фазы изначально был лишь 1 масс.%, остальные 4 масс.% случайным образом размещались на границе раздела фаз. Такое распределение в большей степени соответствует другим работам [20]. Такое разделение также было получено в наших предварительных расчетах, когда все 5 масс.% метанола изначально растворены равномерно. Это связано с небольшим размером системы и высокой площадью поверхности раствора по отношению к объему. Моделирование «выхода» части метанола на границу раздела фаз требует времени, что может сказаться на точности определения некоторых характеристик гидратообразования, поэтому моделирование этой стадии в основных расчетах не проводилось.

Описанные выше модели позволяют изучать влияние малых концентраций метанола на скорости растворения метана и реструктуризации раствора при нуклеации и формировании гидрата на промежуточном этапе гидратообразования, когда растворенного газа достаточно для начала нуклеации гидрата, но недостаточно для достижения высокой конверсии воды в гидрат.

Моделирование проводится при 240 K и 1000 бар, т.к. наибольший эффект присутствия метанола, как было описано выше, проявляется ниже температуры плавления льда. При моделировании используется *NPT*-ансамбль с шагом интегрирования 2 фс и константами термостата и баростата Ноэ-Гувера 300 и 3000 фс, соответственно. Алгоритм SHAKE применяется для поддержания структуры молекул вода и метанола. Метод PPPM используется для вычисления дальнедействующих взаимодействий. Моделирование систем ведется с периодическими граничными условиями.

Для поиска водородных связей используется геометрический критерий: $R_{O-O} \leq 3,2 \text{ \AA}$ и $\angle HO-O \leq 30^\circ$ [21]. Для характеристики ближнего порядка используется параметр упорядочения межмолекулярных торсионных углов F_4 . Он рассчитывается для всех пар молекул воды, которые образуют водородную связь, и усредняется по числу таких пар: $F_4 = \langle \cos(3\phi) \rangle$, где ϕ — величина торсионного угла. Референсные значения F_4 : 0,7 для гидрата, -0,04 для жидкости и -0,4 для льда [22]. Для расчета числа полостей определяется число имеющих общие стороны четырех-, пяти- и шестиугольников, образованных связанными во-

дородными связями молекулами воды, соединенные в ожидаемые для гидрата метана полиэдрические полости 5^{12} и $5^{12}6^2$ [2] (цифры соответствуют количеству граней полиэдра с соответствующим числом сторон, верхний индекс – количество таких граней), редко образующиеся в случае метана $5^{12}6^3$ и $5^{12}6^4$ [23], а также топологически близких им $4^{15}10^6$, $4^{15}10^6$ и $4^{15}10^6$ [24], свойственных начальному этапу гидратообразования. Алгоритм поиска растворенных молекул заключается в расчете усредненного за несколько десятков пикосекунд минимального расстояния метан-вода для каждой молекулы метана. Низкое среднее расстояние (несколько ангстрем) на протяжении десятков пикосекунд свидетельствует о том, что молекула метана постоянно находится в окружении молекул воды. Высокое расстояние – о свободном перемещении молекулы метана среди других молекул метана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

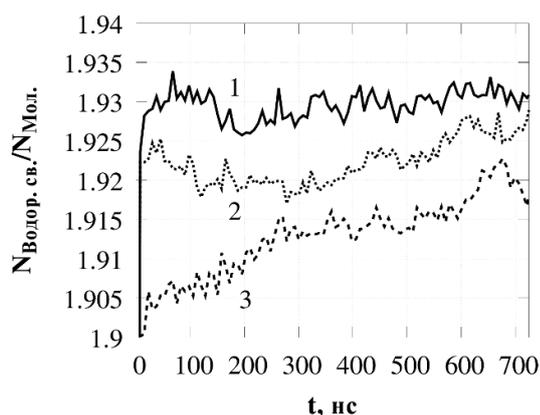


Рисунок 1. Зависимость от времени нормированного числа водородных связей $N_{\text{Водор. св.}}/N_{\text{Мол.}}$ для следующих концентраций метанола: 1 — 0 масс.%, 2 — 1 масс.%, 3 — 5 масс.%

Для изучения структуры раствора рассчитано число водородных связей, приходящихся на одну молекулу воды. На рис. 1 показана зависимость от времени этого числа. В идеальном случае (например, идеальном кристалле) каждая молекула воды участвует в образовании 4 водородных связей (2 донорных и 2 акцепторных), однако в образовании каждой водородной связи принимает участие 2 молекулы воды. Поэтому в этом случае на каждую молекулу воды приходится по 2 уникальных водородных связи, и для льда и гидратов $N_{\text{Водор. св.}}/N_{\text{Мол.}} \rightarrow 2$. Наличие 1 и 5 масс.% метанола снижает число водородных связей на ~0,4% и ~1,3% в начале моделирования, соответственно. Такая диспропорция количества метанола и снижения числа связей, учитывая, что отношение числа

молекул метанола к числу молекул воды составляет 0,55% и 2,77%, свидетельствует о том, что 5 масс.% метанола оказывают влияние в основном на поверхностный слой раствора, где число водородных связей у молекул воды меньше, чем в объеме. При этом наличие 1 и 5 масс.% метанола ускоряет рост числа связей, что также указывает на динамику упорядочения сетки водородных связей. Учитывая, что каждая водородная связь образуется двумя молекулами воды, можно видеть более быстрый рост среднего координационного числа молекул воды в присутствии метанола на этапе насыщения раствора газом.

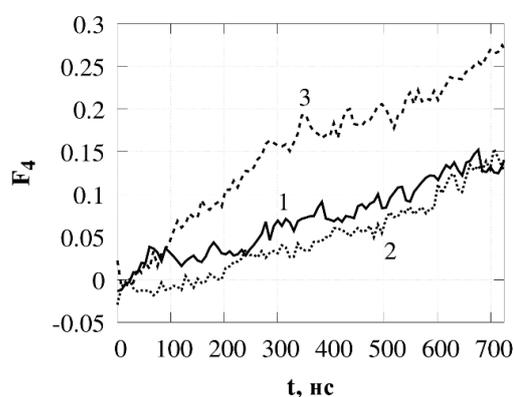


Рис. 2. Зависимость от времени параметра порядка F_4 для следующих концентраций метанола: 1 — 0 масс.%, 2 — 1 масс.%, 3 — 5 масс.%

На рис. 2 приведена временная зависимость параметра упорядочения межмолекулярных торсионных углов для рассматриваемых растворов. Она свидетельствует о явных промотирующих свойствах 5 масс.% метанола, т.к. рост параметра F_4 прямо свидетельствует об образовании гидратной структуры в растворе. Важно отметить, что значение F_4 для системы с 1 масс.% в среднем ниже, чем для систем с 0 масс.%, однако в конце моделирования значения этой характеристики равны. Невыход значения F_4 на референсное значение равно 0,7 для гидрата связан со сравнительно низкой концентрацией метана и неполной конверсией воды в гидрат на данном этапе.

На рис. 3 показана зависимость числа гидратных и гидратоподобных [24] полостей от времени. Наличие 5 масс.% метанола приводит к повышению числа полостей до 50% по сравнению с системой, не содержащей метанол, и более быстрому началу уверенного роста гидрата. Наличие 1 масс.% метанола оказывает слабый отрицательный эффект, в результате которого за то же время моделирования число образованных полостей в

среднем за время моделирования ниже, чем в системе без метанола. Однако, в конце моделирования значения становятся равными. Это может говорить о более позднем проявлении промоторных свойств метанола при более низкой его концентрации.

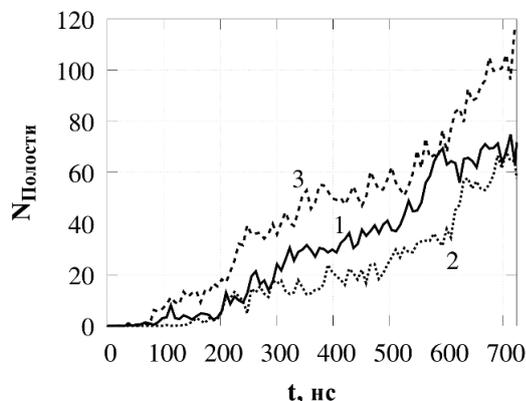


Рис. 3. Зависимость от времени числа образованных полостей $N_{Полости}$ в системах, содержащих следующее количество метанола: 1 — 0 масс.%, 2 — 1 масс.%, 3 — 5 масс.%

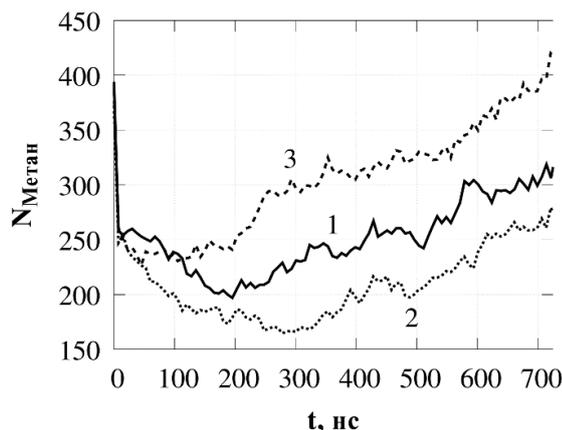


Рис. 4. Зависимость от времени числа растворенных молекул метана $N_{Метан}$ в системах, содержащих следующее количество метанола: 1 — 0 масс.%, 2 — 1 масс.%, 3 — 5 масс.%

Промоторный эффект метанола также выражается в ускорении растворения метана. На рис. 4 показаны соответствующие временные зависимости. Падение числа растворенных молекул метана в первые наносекунды моделирования связано с нахождением большого числа молекул метана вблизи границы раздела фаз. Эти молекулы покидают раствор в первые наносекунды моделирования. Также в первые пикосекунды моделирования усреднение минимальных расстояний метан-вода может привести к тому, что молекулы метана, которые находятся в газовой фазе слишком близко к границе раздела фаз, считаются растворенными. Однако в дальнейшем эти молекулы не дают вклад

в число растворенных молекул, т.к. скорость их движения в фазе метана высока. Последующее (после первых наносекунд) падение числа растворенных молекул метана для раствора с 5 масс.% метанола прекращается в течение ~ 50 нс, с 1 масс.% — в течение ~ 300 нс, без метанола — в течение 200 нс. В дальнейшем, наличие 5 масс.% метанола ускоряет растворение газа. Наличие 1 масс.% на рассмотренном интервале времени приводит к качественно и количественно схожим с 0 масс.% метанола результатам со сдвигом (задержкой) в 200–250 нс. Величина этого сдвига со временем снижается, поэтому эффект влияния 1 масс.% метанола на процесс растворения требует дальнейшего исследования.

Метанол разрушает сетку водородных связей на фазовой границе «жидкость-газ», что усиливает транспорт метана в раствор. Разрушение сетки связей в объеме позволяет за счет повышенной диффузии [14,15] быстрее создавать локальное пересыщение метаном, ведущее к образованию и росту гидратных и гидратоподобных структур. При очень низкой концентрации метанола этот эффект может быть незначительным или отрицательными: разрушение сетки водородных связей может оказывать более значительный отрицательный эффект в сравнении с положительным эффектом от повышения диффузии. Это может объяснять совпадение значений F_4 и $N_{Полости}$ в системах с 0 и 1 масс.% в конце моделирования — концентрация метанола в непрореагировавшей воде повышается с ростом гидрата в объеме раствора. Промоторные свойства при этом могут стать более выраженными.

ВЫВОДЫ

В данном исследовании при помощи метода молекулярной динамики впервые изучено влияние низкой концентрации метанола в системе, состоящей из газообразного метана и метастабильного пересыщенного водного раствора метана, когда количество уже растворенного газа достаточно для образования флуктуационных и стабильных, не распадающихся полностью во времени, зародышей гидрата, но недостаточно для достижения значительной конверсии воды в гидрат. Изучение числа водородных связей, параметра упорядочения межмолекулярных торсионных углов, а также числа растворенных молекул газа и гидратных/гидратоподобных полостей позволило выяснить, что добавка 5 масс.% метанола значительно ускоряет растворение газа в сравнении с безметанольной системой, приводит к упорядочению структуры воды и

немного ускоряет образование гидратных структур. Наличие 1 масс.% метанола приводит сначала к замедлению процессов упорядочения сетки водородных связей и образования гидратных полостей по сравнению с системой, не содержащей метанол, однако затем эти характеристики становятся близкими. Таким образом, промоторный эффект 1 масс.% метанола не очевиден в рассмотренном временном интервале моделирования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00428,

<https://rscf.ru/project/22-19-00428/>. О.С. Субботин благодарит Министерство науки и высшего образования РФ (проект № 121031700321-3) за использование вычислительного кластера для компьютерных расчетов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Седов И.В., Макарян И.А. Состояние и перспективы развития мировой водородной энергетики. Рос. Хим. Ж. 2021. Т. 65. № 2. С. 3-21. DOI: 10.6060/rcj.2021652.1.
2. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases; Chemical industries; 3rd ed. Boca Raton: CRC Press. FL, 2008. 703 p.
3. Куленцан А.Л., Марчук Н.А., Ширяев М.Ю., Пузанов А.М. Анализ добычи природного газа и числа газовых скважин в Российской Федерации. Рос. Хим. Ж. 2023. Т. 67. № 1. С. 70-74. DOI: 10.6060/rcj.2023671.10.
4. Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский П.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
5. Медведева И.В., Медведева О.М., Студенок А.Г., Студенок Г.А., Цейтлин Е.М. Новые композитные материалы и процессы для химических, физико-химических и биохимических технологий водоочистки. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 6-27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
6. Xia Z., Zhao Q., Chen Z., Li X., Zhang Y., Xu C., Yan K. Review of methods and applications for promoting gas hydrate formation process. J. Nat. Gas Sci. Eng. 2022. V. 101. P. 104528. DOI: 10.1016/j.jngse.2022.104528.
7. Малясова А.С., Абиева Ф.А., Койфман О.И. Порфирины нефти: исследования и история открытия. Рос. Хим. Ж. 2023. Т. 67. № 3. С. 104-113. DOI: 10.6060/rcj.2023673.15.
8. Миллер В.К., Иванова Л.В., Мансур Г., Уэртас Будилова С.К., Кошелев В.Н., Примерова О.В. Структурные особенности смол и асфальтенов нефтей месторождений Удмуртии. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 113-118. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6370.
9. McLaurin G., Shin K., Alavi S., Ripmeester J.A. Antifreezes act as catalysts for methane hydrate formation from ice. Angew. Chem. 2014. V. 126. N 39. 10597-10601. DOI: 10.1002/ange.201403638.
10. Devlin J.P. Catalytic activity of methanol in all-vapor subsecond clathrate-hydrate formation. J. Chem. Phys. 2014. V. 140. N 16. P. 164505. DOI: 10.1063/1.4871879.

REFERENCES

1. Sedov I.V., Makaryan I.A. Status and development prospects of global hydrogen energy. Ros. Khim. J. 2021. V. 65. N 2. P. 3-21. DOI: 10.6060/rcj.2021652.1. (In Russian).
2. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases; Chemical industries; 3rd ed. Boca Raton: CRC Press. FL, 2008. 703 p.
3. Kulenzan A.L., Marchuk N.A., Shiryayev M.Yu., Puzanov A.M. Analysis of natural gas production and the number of gas wells in the Russian Federation. Ros. Khim. J. 2023. V. 67. N 1. P. 70-74. DOI: 10.6060/rcj.2023671.10. (In Russian).
4. Tepтерева G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.Kh., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasilyev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantiev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A. A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E. Renewable natural raw materials, structure, properties, application prospects. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 9. P. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465. (In Russian).
5. Medvedeva I.V., Medvedeva O.M., Studenok A.G., Studenok G.A., Zeitlin E.M. New composite materials and processes for chemical, physicochemical and biochemical water purification technologies. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2023. V. 66. N 1. P. 6-27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538. (In Russian).
6. Xia Z., Zhao Q., Chen Z., Li X., Zhang Y., Xu C., Yan K. Review of methods and applications for promoting gas hydrate formation process. J. Nat. Gas Sci. Eng. 2022. V. 101. P. 104528. DOI: 10.1016/j.jngse.2022.104528.
7. Malyasova A.S., Abieva F.A., Koifman O.I. Oil porphyrins: research and history of discovery. Ros. Khim. J. 2023. V. 67. N 3. P. 104-113. DOI: 10.6060/rcj.2023673.15. (In Russian).
8. Miller V.K., Ivanova L.V., Mansur G., Huertas Budilova S.K., Koshelev V.N., Primerova O.V. Structural features of resins and asphaltenes of oils from Udmurtia fields. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 10. P. 113-118. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6370. (In Russian).
9. McLaurin G., Shin K., Alavi S., Ripmeester J.A. Antifreezes act as catalysts for methane hydrate formation from ice. Angew. Chem. 2014. V. 126. N 39. 10597-10601. DOI: 10.1002/ange.201403638.
10. Devlin J.P. Catalytic activity of methanol in all-vapor subsecond clathrate-hydrate formation. J. Chem. Phys. 2014. V. 140. N 16. P. 164505. DOI: 10.1063/1.4871879.

11. Choudhary N., Kushwaha O.S., Bhattacharjee G., Chakrabarty S., Kumar R. Molecular dynamics simulation and experimental study on the growth of methane hydrate in presence of methanol and sodium chloride. *Energy Procedia* 2017. V. 105. P. 5026-5033. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1008.
12. Kvamme B. Small Alcohols as surfactants and hydrate promoters. *Fluids* 2021. V. 6. N 10. P. 345. DOI: 10.3390/fluids6100345.
13. Pandey J.S., Khan S., Solms N. Screening of low-dosage methanol as a hydrate promoter. *Energies* 2022. V. 15. N 18. P. 6814. DOI: 10.3390/en15186814.
14. Choudhary N., Kushwaha O.S., Bhattacharjee G., Chakrabarty S., Kumar R. Macro and molecular level insights on gas hydrate growth in the presence of Hofmeister salts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. N 47. P. 20591-20600. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c04389.
15. Liu Z., Shi D., Hei Y., Sun X., Chen J., Lv Q., Li X., Hou X., Xiao Y. Effects of different concentrations of methanol on the decomposition of methane hydrate: insights from molecular dynamics simulations. *J. Mater. Res. Technol.* 2023. V. 24. P. 7283-7290 DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.05.045.
16. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S.J. LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comput. Phys. Commun.* 2022. V. 271. P. 108171. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
17. Abascal J.L.F., Sanz E., García Fernández R., Vega C. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice. *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. N 23. P. 234511. DOI: 10.1063/1.1931662.
18. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. N 45. P. 11225-11236. DOI: 10.1021/ja9621760.
19. Martínez L., Andrade R., Birgin E.G., Martínez J.M. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.* 2009. V. 30. N 13. P. 2157-2164. DOI: 10.1002/jcc.21224.
20. Kvamme B., Selvåg J., Saeidi N., Kuznetsova T. Methanol as a hydrate inhibitor and hydrate activator. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. N 34. P. 21968-21987. DOI: 10.1039/C8CP02447B.
21. Belosludov V., Gets K., Zhdanov R., Malinovsky V., Bozhko Y., Belosludov R., Surovtsev N., Subbotin O., Kawazoe Y. The nano-structural inhomogeneity of dynamic hydrogen bond network of TIP4P/2005 water. *Sci. Rep.* 2020. V. 10. N 1. P. 7323. DOI: 10.1038/s41598-020-64210-1.
22. Gao F., Gupta K.M., Yuan S., Jiang J. Decomposition of CH₄ hydrate: effects of temperature and salt from molecular simulations. *Mol. Simul.* 2018. V. 44. N 15. P. 1220-1228. DOI: 10.1080/08927022.2018.1478090.
23. Jacobson L.C., Hujo W., Molinero V. Amorphous precursors in the nucleation of clathrate hydrates. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. N 33. P. 11806-11811. DOI: 10.1021/ja1051445.
24. Belosludov R.V., Gets K.V., Zhdanov R.K., Bozhko Y.Y., Belosludov V.R., Chen L.J., Kawazoe Y. Molecular dynamics study of clathrate-like ordering of water in supersaturated methane solution at low pressure. *Molecules* 2023. V. 28. N 7. P. 2960. DOI: 10.3390/molecules28072960.

Поступила в редакцию (Received) 16.09.2024
 Принята к опубликованию (Accepted) 28.10.2024