

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ «ПУЗЫРЕЙ» МЕТАНА НА ПРОЦЕСС ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ****Р.К. Жданов, К.В. Гец, Ю.Ю. Божко, В.Р. Белослудов**

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия, 630090

Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия, 630090

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

*Газовые гидраты – это соединения включения, состоящие из кристаллического водного каркаса с полостями, в которые включены молекулы-гости. В данной работе представлены результаты моделирования методом молекулярной динамики процесса растворения наноразмерных «пузырей» метана, помещенных в слабый водный раствор метанола, и последующего образования в растворе гидратоподобных структур. Концентрация метанола варьировалась от 0 до 1 масс.% относительно массы воды. Начальные модельные структуры содержали либо по одному «пузырю» из 13 или 32 молекул метана, либо 27 «пузырей» по 32 молекулы или 64 «пузыря» по 13 молекул. Моделирование проводилось при фиксированных температуре и давлении. В ходе расчетов было показано, что одиночные «пузыри» метана растворяются в водной фазе за времена порядка 3 нс вне зависимости от концентрации метанола в системе. При этом из-за малого количества метана образования даже короткоживущих гидратных полостей не наблюдалось. В системах, содержащих 64 пузыря, растворение метана происходит за время ~3 нс что соответствует времени растворения одиночных «пузырей». Благодаря тому, что весь метан из пузырей переходит в водную фазу, наблюдается формирование гидратных полостей, образующих аморфную гидратоподобную фазу, количество которых выходит на постоянное значение за время ~100 нс. Влияние метанола на процесс роста гидрата не наблюдалось. В системах с 27 «пузырями» при отсутствии метанола не происходит полного растворения метана в водной фазе за времена моделирования. Из-за этого не наблюдается образования гидратоподобных структур, т.к. не достигается критическая концентрация метана в воде. Однако, добавление метанола позволяет упростить выход метана из «пузыря» в водную фазу, тем самым способствуя образованию гидратоподобной структуры, что отражается на росте числа гидратных полостей в системе.*

**Ключевые слова:** газовые гидраты, метанол, молекулярная динамика, метан**THEORETICAL STUDY OF NANO-BUBBLES INFLUENCE ON HYDRATE FORMATION PROCESS****R.K. Zhdanov, K.V. Gets, Y.Y. Bozhko, V.R. Belosludov**

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

Novosibirsk State University, 2, Pirogova st., Novosibirsk, Russia, 630090

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

*Gas hydrates are inclusion compounds consisting of a crystalline water framework with cavities that contain guest molecules. In this paper we present molecular dynamics simulation results on dissolution of methane nano-«bubbles» in a weak aqueous methanol solution with the subsequent formation of hydrate-like structures in the solution. The methanol concentration varied from 0 to 1 wt.% in relation to water. The initial model structures contained either one “bubble” of 13 and 32 methane molecules or 27 “bubbles” of 32 molecules or 64 “bubbles” of 13 molecules. The simulation was performed at fixed temperature and pressure. The calculations showed that a*

*single methane “bubble” dissolves in a aqueous phase in ~3 ns, regardless of the methanol concentration in the system. At the same time, due to the small amount of methanol, the formation of even short-lived hydrate cavities was not observed. In systems containing 64 “bubbles” of 13 molecules, methane dissolution occurs in ~3 ns, which corresponds to the dissolution time of a single “bubble”. Because all the methane from the “bubbles” passes into the aqueous phase, the formation of hydrate cavities that form hydrate-like amorphous structure is observed, the number of which reaches saturation in ~100 ns; the effect of methanol on the hydrate growth process was not observed. In systems with 27 “bubbles”, in the case of no methanol, complete dissolution of methane in the aqueous phase does not occur during the simulation time, and no hydrate-like structures formation are observed, since the critical concentration of methane in water is not reached. However, the addition of methanol makes it possible to simplify the release of methane from the “bubbles” into the aqueous phase, thereby promoting amorphous hydrate-like formation, which is evident from the increase in the number of hydrate cavities in the system.*

**Keywords:** gas hydrates, methanol, molecular dynamics simulation, methane

**Для цитирования:**

Жданов Р.К., Гец К.В., Божко Ю.Ю., Белослудов В.Р. Теоретическое исследование влияния наноразмерных «пузырей» метана на процесс гидратообразования. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 4. С. 12–19. DOI: 10.6060/rcj.2024684.2.

**For citation:**

Zhdanov R.K., Gets K.V., Bozhko Y.Y., Belosludov V.R. Theoretical study of nano-bubbles influence on hydrate formation process. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 12–19. DOI: 10.6060/rcj.2024684.2.

## ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты – это соединения включения, состоящие из кристаллического водного каркаса, молекулы которого образуют полиэдрические полости, в которые включены молекулы-гости. В зависимости от типа гостя могут образовываться различные кристаллические решетки гидрата, но наиболее распространенными являются только две: кубическая структура I (КС-I), и кубическая структура II (КС-II). Образование газового гидрата из жидкой фазы воды является многостадийным процессом [1], понимание которого является крайне важным для повышения эффективности существующих методов получения гидратов. Это выражается в большом количестве различных работ по данной тематике и используемых авторами подходов к исследованию. Такой интерес к газовым гидратам вызван в первую очередь перспективой их добычи [2], использования данных соединений включения для транспортировки природного газа [3], возможностью разделения газовых смесей и пр. [4]. Отдельно стоит отметить возможность использования газовых гидратов в развивающейся [5] области очистки воды. В настоящее время, в качестве наиболее распространенных способов промотирования гидратообразования можно выделить применение различных химиче-

ских соединений, выступающих в качестве как кинетических или термодинамических промоторов, а так же различных механических способов повышения эффективности образования гидратов [6]. К механическим способам можно отнести, например, барботирование [7], перемешивание [8], диспергирование [9]. В ходе изучения «эффекта памяти» у воды после разложения гидрата, было теоретически показано образование в ходе диссоциации гидрата наноразмерных долгоживущих пузырей из молекул-гостей, которые и ответственны за данный эффект [10]. В дальнейшем это было показано и экспериментально [11]. Таким образом использование микро- и нанопузырей можно выделить в качестве отдельного способа промотирования гидратообразования [12,13]. Стоит отметить, что этот способ, как и барботирование, подразумевает значительное увеличение площади поверхности контакта газ – вода, и, как следствие, ускорение диффузии молекул газа в водный объем. Это так же может служить дополнительной причиной увеличения скорости гидратообразования.

В большинстве случаев метанол рассматривается как эффективный термодинамический ингибитор гидратообразования [14]. Однако, было показано [15], что некоторые термодинамические ингибиторы могут выступать катализаторами гидратообразования. Например, метанол образует пленку на

границе раздела газ-вода, что значительно ускоряет абсорбцию газа в водную фазу благодаря снижению энергетического барьера данного перехода [16,17]. Таким образом, метанол можно рассматривать как поверхностно-активное вещество [18]. Концентрация метанола, необходимая для проявления промотирующего эффекта, зависит от типа газа, степени переохлаждения системы и многих других параметров. Так для случая гидрата метана эффект проявляется при концентрации метанола несколько меньше 5 масс.%; для гидратов пропана достаточно уже 0.016 масс.% метанола [19].

Экспериментальное изучение механизма нуклеации газовых гидратов на молекулярном уровне при помощи экспериментальных методов является крайне сложным, что обусловлено не только крайне малыми размерами зародышей гидратов и малым масштабом времени, но и стохастичностью процесса гидратообразования. По этой причине многие исследователи отмечают, что методы молекулярной динамики являются оптимальным способом для изучения нуклеации [20,21]. Данные методы позволяют не только непосредственно наблюдать на молекулярном уровне многие процессы, но и получать достоверные данные по макроскопическим свойствам вещества. Так, например, было обнаружен механизм формирования гидротационных оболочек вокруг неполярных молекул, растворенных в водной фазе, и показано влияние переохлаждения на их структуру [22].

При изучении процессов образования и разложения газовых гидратов методами молекулярной динамики исследователи часто сталкиваются с образованием или растворением отдельной фазы, состоящей из молекул газа и имеющей сферическую форму с линейными размерами в несколько нанометров. Несмотря на то, что с точки зрения термодинамики молекулы газа в данной фазе образуют скорее критическую жидкость, но из-за крайне малого размера их было бы более правильно называть наноразмерными кластерами, подобные образования все равно принято обозначать в литературе «пузырями». В представленной работе размер таких «пузырей» был выбран еще меньше и, по-этому, мы решили взять термин в кавычки. Таким образом целью данной работы было изучение при помощи методов молекулярной динамики влияния наноразмерных «пузырей» метана различного размера, находящейся в жидкой фазе воды, на кинетику перестроения сетки водородных связей воды, образующей аморфные гидратоподобные структуры в присутствии малых доз метанола.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Моделирование всех систем в данной работе было произведено при помощи метода молекулярной динамики, реализованного в пакете LAMMPS [23]. Моделирование процессов растворения метана и роста гидрата метана производилось в NPT ансамбле с шагом интегрирования 2 фс. Температура и давление задавалось термостатом-баростатом Нозе-Гувера с временными параметрами 300 фс (термостат) и 3000 фс (баростат). Электростатическое взаимодействие рассчитывалось методом PPPM [24]. Создание начальных структур для моделирования производилось при помощи пакета PACKMOL [25], который позволяет генерировать молекулярные структуры требуемой топологии.

Все модельные системы содержали по 10000 молекул воды и представляли собой кубическую модельную ячейку. Количество частиц метана и метанола, а так же количество «пузырей» варьировалось в зависимости от системы. Все виды систем, которые моделировались собраны в табл. 1.

Таблица 1

Модельные системы

№	Число CH <sub>4</sub>	Число «пузырей»	CH <sub>3</sub> OH, масс.%
1	870	27	0
2	870	27	0,5
3	870	27	1,0
4	870	64	0
5	870	64	0,5
6	870	64	1,0
7	32	1	0
8	32	1	0,5
9	32	1	1,0
10	13	1	0
11	13	1	0,5
12	13	1	1,0

В системах № 1-6 число молекул метана позволяет перевести 50% воды в гидратную фазу, при этом доля метанола варьировалась от 0 до 1 масс.%, что близко к оптимальным концентрациям [18]. При этом «пузыри» внутри модельной системы расставлялись регулярным способом, т.е. в узлах равномерной сетки. Системы № 7-9 со-

держали только один «пузырь», состоящий из 32 молекул метана, что соответствует «пузырям» из систем № 1-3; системы № 10-13 так же имели только один «пузырь» соответствующий «пузырям» из систем № 4-6. Каждая из описанных систем № 1-12 была создана в трех различных начальных конфигурациях с отличающимися начальными координатами и скоростями молекул, что позволило понизить влияние флуктуаций.

Для описания молекул воды был выбран потенциал TIP4P/Ice [26], который описывает воду, как жесткую четырех-точечную частицу. Данная модель наилучшим образом описывает линии фазовых равновесий в водной системе в большом интервале температур и давлений. Описание молекул метилового спирта и метана производилось при помощи потенциала OPLS-UA [27]. Более детальное описание процедуры моделирования можно найти в нашей предыдущей работе [28].

Описание эволюции системы производилось при помощи подсчета числа полостей, образуемых молекулами воды в модельной системе, которое говорит об объеме образующейся фазы. Из-за того, что структура КС-I содержит в своей кристаллической решетке полости  $5^{12}$  и  $5^{12}6^2$  (полости составленные из 12 пятигранников и 12 пятигранников + 2 шестигранников, соответственно), а КС-II: полости  $5^{12}$  и  $5^{12}6^4$ , то учитывались только эти полости и дополнительная полость  $5^{12}6^3$ , т. к. она часто появляется в ходе моделирования.

Все моделирование в данной работе проводилось при температуре 270 К и давлении 5 бар.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Системы № 7-12 служили в качестве контрольных систем. Данные системы содержали один «пузырь», который растворялся в водной фазе за время  $\sim 3$  нс вне зависимости от концентрации метанола в системе. Таким образом можно считать, что изолированные «пузыри», содержащие 13/32 молекулы метана способны свободно растворяться в водной фазе. По всей видимости данное утверждение можно обобщить для всех «пузырей», содержащих менее 32 молекул метана. После полного растворения метана, из-за малой его концентрации [29] в системе образования гидрата или одиночных короткоживущих гидратных полостей не наблюдалось. Быстрому растворению метана в водной фазе способствует большая кривизна поверхности раздела фаз, которая в терминах поверхностного натяжения создает большое избыточное давление внутри «пузырей». В общем случае коэф-

фициент поверхностного натяжения зависит от радиуса кривизны, особенно на нанометровом масштабе, но это изменение часто не превышает 10% [30].

При моделировании систем № 4-6 (64 «пузыря» по 13 молекул метана), как и для одиночных «пузырей», наблюдается полное растворение метана в водной фазе за аналогичные времена  $\sim 3$  нс. Молекулы  $\text{CH}_4$ , растворяющиеся в воде в ходе данного процесса, достаточно быстро равномерно заполняют весь объем модельной ячейки благодаря не замедленной большим давлением диффузии. В дальнейшем это приводит к образованию первых гидратных полостей. Другими словами, происходит переход к системе, где метан создает пересыщенный раствор, и которую мы исследовали в нашей предыдущей работе [28].

Как отмечалось выше, процесс образования гидрата является сложным многостадийным процессом, который перед формированием непосредственно кристаллической решетки проходит через стадию аморфного гидрата-зародыша, которая находится в состоянии динамического равновесия с раствором [31]. Мы считаем, что в данной работе мы наблюдаем формирование и рост аморфной гидратоподобной фазы, которая подобна фазе, образующейся в ходе начальных стадий нуклеации газовых гидратов и которая впоследствии способна будет перестроиться в кристаллический клатратный гидрат.

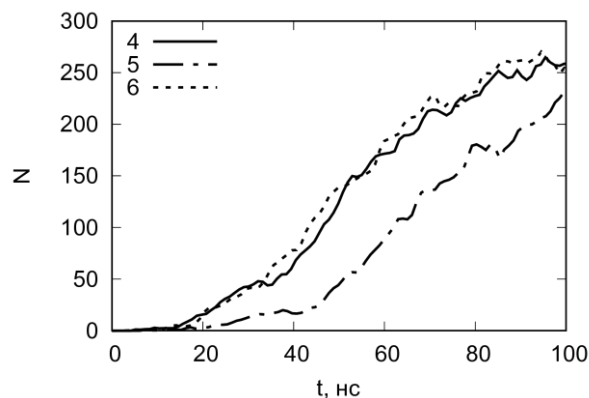


Рис. 1. Зависимость от времени числа полостей в системах № 4-6

На рис. 1 показана усредненная по трем различным моделированиям зависимость количества гидратных полостей от времени за первые 100 нс моделирования. За данный промежуток моделирования, система почти полностью подходит к равновесному состоянию, т.е. полученные зависимости начинают выходить на постоянное значение. Появление первых гидратных полостей наблюдается

уже на 5 нс, что очень близко ко времени полного растворения «пузырей» (3 нс). Такое поведение может быть связано с высокой локальной концентрацией молекул метана в объеме, который занимал «пузырь». Из-за стохастической природы процесса нуклеации наблюдаются некоторые различия в зависимости количества гидратных полостей от времени, что наиболее ярко видно для случая 0.5 масс.% метанола (система № 5), для которой наблюдается медленная скорость роста числа гидратных полостей в первые 40 нс моделирования, которая, однако, в дальнейшем сравнивается со скоростью роста в системах №4 и №6. Подобное поведение говорит о том, что процесс образования гидратных структур в различных системах идет по одинаковым механизмам. Различие в скорости роста первые 40 нс моделирования можно объяснить неудачным распределением начальных скоростей и положением молекул в модельных системах. Из-за отсутствия явного влияния метанола на процесс гидратообразования именно размер «пузырей» метана является основным фактором, ответственным за быстрое растворение метана и рост аморфной гидратоподобной структуры практически без индукционного времени.

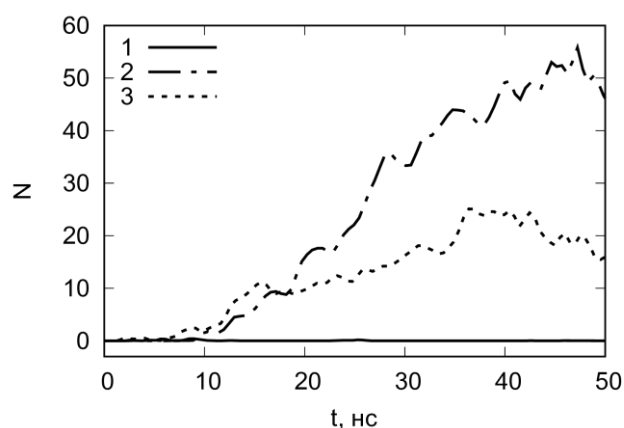


Рис. 2. Зависимость от времени числа полостей в системах № 1-3

При моделировании систем № 1-3, которые содержат по 27 «пузырей», не наблюдается такого же быстрого, как в остальных модельных системах, растворения «пузырей» метана в водной фазе, и поведение систем зависело от концентрации метанола. При отсутствии метанола в водной фазе практически не наблюдается образования стабильных долгоживущих гидратных полостей. Помимо этого, было обнаружено, что не все «пузыри» метана растворяются в ходе моделирования, большая часть метана так и остается в отдельной фазе. Та-

кое поведение можно связать с ограниченной скоростью диффузии, из-за которой не удается быстро отводить излишние молекулы газа от «пузыря» и они возвращаются в «пузырь». Помимо этого из-за дрейфа «пузырей» они способны соединяться друг с другом, что в конечном итоге приводит к появлению одного единственного «пузыря» и малой концентрации метана в водной фазе.

В системах, где метанол присутствует (№ 2-3) несмотря на то, что молекулы метана не полностью растворяются в водной фазе за времена моделирования, наблюдается рост гидратных полостей, хоть и более медленный, нежели в системах № 4-6. В самом начале моделирования метанол расположен внутри объема воды, но из-за того, что у него есть гидрофобная и гидрофильная части, и из-за диффузии он перемещается к границе раздела газ-вода и задерживается на ней, тем самым модифицируя данную поверхность. Это выражается в снижении числа водородных связей между молекулами воды на поверхности «пузырей», и способствует переходу метана из «пузыря» в водную фазу, что характерно и для водно-спиртовых растворов органических соединений в конденсированной фазе [32]. Данная особенность позволяет создать необходимую для начала нуклеации гидрата концентрацию метана в воде. Таким образом можно явно выделить промотирующий эффект молекул метанола на динамику изменения числа гидратных полостей.

#### ВЫВОДЫ

При исследовании методами молекулярной динамики промотирующего влияния наноразмерных «пузырей» метана и метанола на процесс формирования гидрата метана было выяснено, что основным фактором ускорения этого процесса является размер «пузырей». Увеличение размера «пузыря» метана приводит к увеличению его радиуса кривизны, что снижает дополнительное давление, вызванное поверхностным натяжением. «Пузыри», содержащие 13 молекул воды благодаря большому дополнительному давлению способны быстро растворяться в водной фазе, создавая перенасыщенный раствор, необходимый для образования клатратного гидрата. Увеличение размера «пузыря» метана до 32 молекул уменьшает дополнительное давление, что значительно снижает переход метана в водную фазу и не создает необходимые условия для роста гидрата. Однако, добавление небольших концентраций метанола в систему позволяет ускорить переход метана в воду, тем самым способствуя образованию клатратных гидратов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00428, <https://rscf.ru/project/22-19-00428/>.

Авторы заявляют об отсутствии кон-

фликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Kvamme B., Aromada S.A., Saeidi, N., Hustache-Marmou, T., Gjerstad P.* Hydrate Nucleation, Growth, and Induction. ACS Omega. 2020. V. 5. P. 2603–2619. doi:10.1021/acsomega.9b02865.
2. *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 Р.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.
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. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2023. Т. LXVII. № 1. С. 70–74. DOI: 10.6060/rcj.2022671.10.
4. *Седов И.В., Макарян И.А.* Состояние и Перспективы Развития Мировой Водородной Энергетики. РХЖ. 2021. V. 65. P. 3–21. doi:10.6060/rcj.2021652.1.
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. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2022. V. 101. P. 104528. doi:10.1016/j.jngse.2022.104528.
7. *Luo Y.-T., Zhu J.-H., Fan S.-S., Chen G.-J.* Study on the Kinetics of Hydrate Formation in a Bubble Column. Chemical Engineering Science. 2007. V. 62. P. 1000–1009. doi:10.1016/j.ces.2006.11.004.
8. *Ahmed I., Bamaga O., Albeirutty M.H., Abulkhair H., Al-saiari A., Organji H., Linga P.* Significance of Low Stirring Modes on the Kinetics of Methane Hydrate Formation. Energy Fuels. 2022. V. 36. P. 7676–7686. doi:10.1021/acs.energyfuels.2c00395.
9. *Wei Y., Maeda N.* Kinetic Promotion of Gas Hydrate Formations Using Dispersions. Chemical Engineering Science. 2024. V. 286. P. 119673. doi:10.1016/j.ces.2023.119673.
10. *Bagherzadeh S.A., Alavi S., Ripmeester J., Englezos P.* Formation of Methane Nano-Bubbles during Hydrate Decomposition and Their Effect on Hydrate Growth. The Journal of Chemical Physics. 2015. V. 142. P. 214701. doi:10.1063/1.4920971.
11. *Uchida T., Yamazaki K., Gohara K.* Gas Nanobubbles as Nucleation Acceleration in the Gas-Hydrate Memory Effect. J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 26620–26629. doi:10.1021/acs.jpcc.6b07995.

## REFERENCES

1. *Kvamme B., Aromada S.A., Saeidi, N., Hustache-Marmou, T., Gjerstad P.* Hydrate Nucleation, Growth, and Induction. ACS Omega. 2020. V. 5. P. 2603–2619. doi:10.1021/acsomega.9b02865.
2. *Teptereva 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).
3. *Kuletsan A.L., Marchuk N.A., Shiryayev M.Y., Puzanov A.M.* Analysis of natural gas production and the number of gas wells in the Russian Federation. Ros. Khim. Zh. 2023. V. 67. N 1. P. 70–74. DOI: 10.6060/rcj.2022671.10. (in Russian).
4. *Sedov I.V., Makaryan I.A.* Status and Prospects of Development of World Hydrogen Energy. RCJ. 2021. V. 65. P. 3–21. doi:10.6060/rcj.2021652.1. (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. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2022. V. 101. P. 104528. doi:10.1016/j.jngse.2022.104528.
7. *Luo Y.-T., Zhu J.-H., Fan S.-S., Chen G.-J.* Study on the Kinetics of Hydrate Formation in a Bubble Column. Chemical Engineering Science. 2007. V. 62. P. 1000–1009. doi:10.1016/j.ces.2006.11.004.
8. *Ahmed I., Bamaga O., Albeirutty M.H., Abulkhair H., Al-saiari A., Organji H., Linga P.* Significance of Low Stirring Modes on the Kinetics of Methane Hydrate Formation. Energy Fuels. 2022. V. 36. P. 7676–7686. doi:10.1021/acs.energyfuels.2c00395.
9. *Wei Y., Maeda N.* Kinetic Promotion of Gas Hydrate Formations Using Dispersions. Chemical Engineering Science. 2024. V. 286. P. 119673. doi:10.1016/j.ces.2023.119673.
10. *Bagherzadeh S.A., Alavi S., Ripmeester J., Englezos P.* Formation of Methane Nano-Bubbles during Hydrate Decomposition and Their Effect on Hydrate Growth. The Journal of Chemical Physics. 2015. V. 142. P. 214701. doi:10.1063/1.4920971.
11. *Uchida T., Yamazaki K., Gohara K.* Gas Nanobubbles as Nucleation Acceleration in the Gas-Hydrate Memory Effect. J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 26620–26629. doi:10.1021/acs.jpcc.6b07995.
12. *Kuang Y., Feng Y., Yang L., Song Y., Zhao J.* Effects of Micro-Bubbles on the Nucleation and Morphology of Gas Hydrate Crystals. Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 23401–23407. doi:10.1039/C9CP04293H.

12. Kuang Y., Feng Y., Yang L., Song Y., Zhao J. Effects of Micro-Bubbles on the Nucleation and Morphology of Gas Hydrate Crystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 23401–23407. doi:10.1039/C9CP04293H.
13. Feng Y., Han Y., Gao P., Kuang Y., Yang L., Zhao J., Song Y. Study of Hydrate Nucleation and Growth Aided by Micro-Nanobubbles: Probing the Hydrate Memory Effect. *Energy*. 2024. V. 290. P. 130228. doi:10.1016/j.energy.2023.130228.
14. Carroll J.J. *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*; Fourth edition.; Gulf Professional Publishing: Cambridge, MA, 2020; ISBN 978-0-12-821771-9.
15. McLaurin G., Shin K., Alavi S., Ripmeester J.A. Antifreezes Act as Catalysts for Methane Hydrate Formation from Ice. *Angewandte Chemie*. 2014. V. 126. P. 10597–10601. doi:10.1002/ange.201403638.
16. Kvamme B., Selvåg J., Saeidi N., Kuznetsova T. Methanol as a Hydrate Inhibitor and Hydrate Activator. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 21968–21987. doi:10.1039/C8CP02447B.
17. Nguyen N.N., Nguyen A.V., Dang L.X. The Inhibition of Methane Hydrate Formation by Water Alignment underneath Surface Adsorption of Surfactants. *Fuel*. 2017. V. 197. P. 488–496. doi:10.1016/j.fuel.2017.02.061.
18. Kvamme B. Small Alcohols as Surfactants and Hydrate Promoters. *Fluids*. 2021. V. 6. P. 345. doi:10.3390/fluids6100345.
19. Amtawong J., Guo J., Hale J.S., Sengupta S., Fleischer E.B., Martin R.W., Janda K.C. Propane Clathrate Hydrate Formation Accelerated by Methanol. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. P. 2346–2349. doi:10.1021/acs.jpcllett.6b00982.
20. English N.J., MacElroy J.M.D. Perspectives on Molecular Simulation of Clathrate Hydrates: Progress, Prospects and Challenges. *Chemical Engineering Science*. 2015. V. 121. P. 133–156. doi:10.1016/j.ces.2014.07.047.
21. Khurana M., Yin Z., Linga P. A Review of Clathrate Hydrate Nucleation. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 11176–11203. doi:10.1021/acssuschemeng.7b03238.
22. Arjun Berendsen T.A., Bolhuis P.G. Unbiased Atomistic Insight in the Competing Nucleation Mechanisms of Methane Hydrates. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2019. V. 116. P. 19305–19310. doi:10.1073/pnas.1906502116.
23. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., In 'T Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D. LAMMPS - a Flexible Simulation Tool for Particle-Based Materials Modeling at the Atomic, Meso, and Continuum Scales. *Computer Physics Communications*. 2022. V. 271. P. 108171. doi:10.1016/j.cpc.2021.108171.
24. Zhang X., Bridson R. A PPPM Fast Summation Method for Fluids and Beyond. *ACM Trans. Graph.* 2014. V. 33. P. 1–11. doi:10.1145/2661229.2661261.
25. 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. P. 2157–2164. doi:10.1002/jcc.21224.
26. Abascal J.L.F., Sanz E., García Fernández R., Vega C. A Potential Model for the Study of Ices and Amorphous Water: TIP4P/Ice. *The Journal of Chemical Physics*. 2005. V. 122. P. 234511. doi:10.1063/1.1931662.
27. 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. P. 11225–11236. doi:10.1021/ja9621760.
28. 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. P. 2960. doi:10.3390/molecules28072960.
13. Feng Y., Han Y., Gao P., Kuang Y., Yang L., Zhao J., Song Y. Study of Hydrate Nucleation and Growth Aided by Micro-Nanobubbles: Probing the Hydrate Memory Effect. *Energy*. 2024. V. 290. P. 130228. doi:10.1016/j.energy.2023.130228.
14. Carroll J.J. *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*; Fourth edition.; Gulf Professional Publishing: Cambridge, MA, 2020; ISBN 978-0-12-821771-9.
15. McLaurin G., Shin K., Alavi S., Ripmeester J.A. Antifreezes Act as Catalysts for Methane Hydrate Formation from Ice. *Angewandte Chemie*. 2014. V. 126. P. 10597–10601. doi:10.1002/ange.201403638.
16. Kvamme B., Selvåg J., Saeidi N., Kuznetsova T. Methanol as a Hydrate Inhibitor and Hydrate Activator. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 21968–21987. doi:10.1039/C8CP02447B.
17. Nguyen N.N., Nguyen A.V., Dang L.X. The Inhibition of Methane Hydrate Formation by Water Alignment underneath Surface Adsorption of Surfactants. *Fuel*. 2017. V. 197. P. 488–496. doi:10.1016/j.fuel.2017.02.061.
18. Kvamme B. Small Alcohols as Surfactants and Hydrate Promoters. *Fluids*. 2021. V. 6. P. 345. doi:10.3390/fluids6100345.
19. Amtawong J., Guo J., Hale J.S., Sengupta S., Fleischer E.B., Martin R.W., Janda K.C. Propane Clathrate Hydrate Formation Accelerated by Methanol. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. P. 2346–2349. doi:10.1021/acs.jpcllett.6b00982.
20. English N.J., MacElroy J.M.D. Perspectives on Molecular Simulation of Clathrate Hydrates: Progress, Prospects and Challenges. *Chemical Engineering Science*. 2015. V. 121. P. 133–156. doi:10.1016/j.ces.2014.07.047.
21. Khurana M., Yin Z., Linga P. A Review of Clathrate Hydrate Nucleation. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 11176–11203. doi:10.1021/acssuschemeng.7b03238.
22. Arjun Berendsen T.A., Bolhuis P.G. Unbiased Atomistic Insight in the Competing Nucleation Mechanisms of Methane Hydrates. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2019. V. 116. P. 19305–19310. doi:10.1073/pnas.1906502116.
23. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., In 'T Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D. LAMMPS - a Flexible Simulation Tool for Particle-Based Materials Modeling at the Atomic, Meso, and Continuum Scales. *Computer Physics Communications*. 2022. V. 271. P. 108171. doi:10.1016/j.cpc.2021.108171.
24. Zhang X., Bridson R. A PPPM Fast Summation Method for Fluids and Beyond. *ACM Trans. Graph.* 2014. V. 33. P. 1–11. doi:10.1145/2661229.2661261.
25. 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. P. 2157–2164. doi:10.1002/jcc.21224.
26. Abascal J.L.F., Sanz E., García Fernández R., Vega C. A Potential Model for the Study of Ices and Amorphous Water: TIP4P/Ice. *The Journal of Chemical Physics*. 2005. V. 122. P. 234511. doi:10.1063/1.1931662.
27. 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. P. 11225–11236. doi:10.1021/ja9621760.
28. 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. P. 2960. doi:10.3390/molecules28072960.

- Methane Solution at Low Pressure. *Molecules*. 2023. V. 28. P. 2960. doi:10.3390/molecules28072960.
29. Walsh M.R., Koh C.A., Sloan E.D., Sum A.K., Wu D.T. Microsecond Simulations of Spontaneous Methane Hydrate Nucleation and Growth. *Science*. 2009. V. 326. P. 1095–1098. doi:10.1126/science.1174010.
  30. Onischuk A.A., Valiulin S.V., Vosel S.V., Karasev V.V., Zelik V.D., Baklanov A.M. Surface Tension of Sulfur Nanoparticles as Determined from Homogeneous Nucleation Experiments. *Journal of Aerosol Science*. 2016. V. 97. P. 1–21. doi:10.1016/j.jaerosci.2016.02.008.
  31. Jacobson L.C., Hujo W., Molinero V. Amorphous Precursors in the Nucleation of Clathrate Hydrates. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 11806–11811. doi:10.1021/ja1051445.
  32. Силин М.А., Магадова Л.А., Давлетов З.Р., Ваганова Ю.З., Набиуллина Р.Н. Исследование растворяющей способности водных и углеводородных растворов низших спиртов и сложных эфиров по отношению к органическому веществу пород баженовской свиты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 4. С. 115–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.6951.
  29. Walsh M.R., Koh C.A., Sloan E.D., Sum A.K., Wu D.T. Microsecond Simulations of Spontaneous Methane Hydrate Nucleation and Growth. *Science*. 2009. V. 326. P. 1095–1098. doi:10.1126/science.1174010.
  30. Onischuk A.A., Valiulin S.V., Vosel S.V., Karasev V.V., Zelik V.D., Baklanov A.M. Surface Tension of Sulfur Nanoparticles as Determined from Homogeneous Nucleation Experiments. *Journal of Aerosol Science*. 2016. V. 97. P. 1–21. doi:10.1016/j.jaerosci.2016.02.008.
  31. Jacobson L.C., Hujo W., Molinero V. Amorphous Precursors in the Nucleation of Clathrate Hydrates. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 11806–11811, doi:10.1021/ja1051445.
  32. Silin, M. A., Magadova, L. A., Davletov, Z. R., Vagapova, Y. Z., Nabiulina, R. N. Study of the dissolving capacity of aqueous and hydrocarbon solutions of lower alcohols and esters in relation to the organic matter of the rocks of the Bazhenov Formation. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 67. N 4. P. 115–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.6951. (In Russian).

Поступила в редакцию (Received) 16.09.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 28.10.2024