

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗОПРОПАНОЛА НА КИНЕТИКУ ЗАМЕЩЕНИЯ МЕТАНА НА УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ В ГАЗОВЫХ ГИДРАТАХ

Д.А. Струков¹, С.А. Картопольцев¹, С.С. Скиба^{1,2}

¹Институт Неорганической Химии им. Николаева СО РАН, ул. Лаврентьева 3, Новосибирск Российская Федерация, 630090

²ООО РН-КрасноярскНИПИНефть., ул. 9 мая 65д, Красноярск, Российская Федерация, 660098

E-mail: dimonnumber7@mail.ru, kartopoltsev@niic.nsc.ru, sergey-s-s@mail.ru

Один из вариантов добычи горючего газа из залежей природных газовых гидратов подразумевает закачку CO₂ в гидратоносный пласт. При этом молекулы двуокиси углерода замещают молекулы метана в гидратном каркасе, построенном из молекул воды, таким образом, данный подход потенциально может обеспечить одновременное получение природного газа и захоронение продуктов его сгорания. Как показали первые полевые испытания, основными технологическими проблемами при реализации этого процесса являются низкая скорость замещения метана на углекислый газ и зарастание призабойной зоны гидратом углекислого газа, что влечет за собой ухудшение проницаемости породы и, в свою очередь, делает невозможным дальнейшее инжектирование углекислого газа в пласт. Известно, что изопропиловый спирт способен образовывать двойной гидрат с метаном, при этом для гидрата углекислого газа он является термодинамическим ингибитором, что может благоприятствовать предотвращению зарастания нагнетательной скважины гидратом CO₂. В представленной работе исследовано влияние изопропанола на скорость реакции замещения метана на углекислый газ в газовых гидратах. Исследования были проведены на модельной системе при использовании в качестве исходного образца порошка гидрата метана. Полученные результаты показывают, что при P-T условиях проведения процесса 2,3 МПа и 258,5 К данный спирт оказывает умеренное влияние на кинетические характеристики данного процесса. Добавление спирта ведет к ускорению реакции замещения метана на углекислый газ в газовых гидратах.

Ключевые слова: газовый гидрат, метан, углекислый газ, замещение, добавки, изопропанол

STUDY OF INFLUENCE OF ISOPROPANOL ON THE KINETICS OF METHANE-CO₂ SWAPPING IN GAS HYDRATES

D.A. Strukov¹, S.A. Kartopol'cev¹, S.S. Skiba^{1,2}

¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation, 630090

²RN-KrasnoyarskNIPINeft LLC., Krasnoyarsk, Russian Federation, 660098

E-mail: dimonnumber7@mail.ru, kartopoltsev@niic.nsc.ru, sergey-s-s@mail.ru

One of the possible approaches of production of burning gas from natural gas hydrates considers injection of CO₂ into the hydrate bearing sediments. The molecules of carbon dioxide substitute the methane molecules in the framework built with the water molecules. This method can potentially provide obtaining of natural gas with simultaneous burial of products of its combustion. The results of the first field experiments showed that the main technological issues of realization of this process are low rate of the process of CH₄/CO₂ exchange and overgrowing of near-wellbore area with CO₂ hydrate which leads to decrease of permeability of the rock and as the consequence, makes further injection of the carbon dioxide into the reservoir impossible. It is known that isopropanol is capable to form double gas hydrate with methane; however, this alcohol is considered to be a thermodynamic inhibitor for CO₂ hydrate, which can help to prevent the formation of CO₂ hydrate downhole near the injection well.

In the presented work studied the influence on isopropanol of the reaction rate of substitution of methane with carbon dioxide in gas hydrates. The studies were performed with model system where we used powder of methane hydrate as the initial substance. The obtained results show that at P-T conditions 2.3 MPa and 258.5 K this alcohol has moderate impact on the kinetic characteristics of this process. The addition of this alcohol leads to the increase of the reaction rate of the process of CH₄/CO₂ exchange in gas hydrate.

Keywords: gas hydrate, methane, carbon dioxide, swapping, additives, isopropanol

Для цитирования:

Струков Д.А., Картопольцев С.А., Скиба С.С. Изучение влияния изопропанола на кинетику замещения метана на углекислый газ в газовых гидратах. *Рос. хим. жс. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 4. С. 60–66. DOI: 10.6060/rcj.2024684.7.

For citation:

Strukov D.A., Kartopol'cev S.A., Skiba S.S. Study of influence of isopropanol on the kinetics of methane-CO₂ swapping in gas hydrates. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 60–66. DOI: 10.6060/rcj.2024684.7.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день одной из причин повышенного интереса к газовым гидратам является их потенциальное использование в качестве нетрадиционных источников углеводородов [1-4]. Как правило, в природе газовые гидраты существуют в зонах вечной мерзлоты и придонных морских отложениях там, где P-T условия находятся в зоне термодинамической стабильности гидратов [5]. По некоторым оценкам, запасы природного газа в гидратной форме более чем в 2 раза превышают запасы всех топливных ресурсов вместе взятых [6]. По состоянию на текущее время в лабораториях и в полевых экспериментах рассматривается несколько технологических подходов для извлечения природного газа из гидратных залежей: изменение P-T условий в пласте таким образом, чтобы они оказались вне термобарической зоны стабильности гидратов; дробление гидратсодержащих залежей в пласте и механическое перемещение пульпы в зону разложения гидрата; замещение метана на углекислый газ в газогидратном пласте [7]. Несмотря на то, что в лабораторных условиях было проведено множество исследований показывающих перспективность процесса замещения CH₄/CO₂ в газовых гидратах [8-10], первые и на данный момент единственные испытания в полевых условиях показали, что реализация такого подхода сопровождается образованием гидрата углекислого газа в призабойной зоне нагнетательной скважины, что приводит к уменьшению проницаемости породы и, как следствие, существенно осложняет дальнейшее закачивание CO₂ в пласт [11]. Помимо этого, низкая скорость замещения молекул метана на молекулы углекислого газа также может стать препятствием для использования этого метода. Так, по некото-

рым оценкам, полное замещение может быть достигнуто только через несколько лет после начала процесса [12]. Таким образом, поиск подходов позволяющих избежать образования низкопроницаемого слоя гидрата в призабойной зоне и увеличивать скорость замещения метана на углекислый газ может являться ключевым для обеспечения практической возможности внедрения данной технологии. В настоящее время считается, что процесс замещения метана на углекислый газ происходит в две стадии [13,14]. На первой стадии, сразу после инжектирования CO₂ на поверхности частицы гидрата образуется пленка воды, которая быстро превращается в пленку гидрата углекислого газа. На второй стадии происходит параллельная диффузия молекул углекислого газа внутрь частицы гидрата и молекул метана из частицы, за счет чего и происходит дальнейшее замещение. Происходящие на второй стадии процессы протекают медленно. В нескольких работах было показано, что добавление метанола либо рафнолипида в зону реакции значительно увеличивает скорость процесса замещения [15-17].

В данной работе представлены результаты исследования влияния малых добавок изопропанола на кинетические характеристики процесса замещения метана на углекислый газ в газовых гидратах. Интерес к изучению влияния этого спирта обусловлен его способностью образовывать двойной гидрат с метаном [18], при этом в отношении гидрата углекислого газа он является классическим термодинамическим ингибитором [19]. Можно ожидать, что закачка этого спирта в пласт позволит избежать уменьшения проницаемости пласта в призабойной зоне, при этом данные о влиянии добавления данного спирта на кинетику реакции замещения в настоящее время отсутствуют.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения описанных в данной работе экспериментов использовали мелкодисперсный порошок гидрата метана. Порошок был получен следующим образом: мелкорастертый лед, помещали в ячейку высокого давления, далее ячейку продували 3 раза 1 МПа метана и после этого увеличивали давление метана до ~15 МПа. Далее реактор с порошкообразным образцом выдерживался в течение как минимум 1 сут. при температуре 275 К, после чего порошок гидрата извлекали, вновь измельчали, и вновь загружали в автоклав и сутки выдерживали при давлении метана 15 МПа и температуре 275 К. Для избежания разложения гидрата, все манипуляции с образцом производились при температуре жидкого азота. Для характеристики полученных образцов исходного порошка гидрата метана использовались два метода: термоволюметрии для определения состава гидрата и микроскопия для определения удельной поверхности полученного порошка. Подробное описание методов приготовления порошка метана и его характеристики изложено в работах [12, 17].

Эксперименты по замещению CH_4/CO_2 проводились следующим образом. В охлажденный до температуры жидкого азота автоклав [20, 21] объемом 252 мл загружали 25 г. приготовленного порошка гидрата метана. Далее ячейку продували 3 раза по 1 МПа охлажденного до 255 К метана и затем закачивали в него метан до давления примерно 2,5 МПа. Далее автоклав ставили в охлаждающую рубашку ($T=258\text{ К}$) и включали перемешивание 100 об/мин. По мере повышения температуры в автоклаве давление также повышалось и при установлении постоянной температуры 258,5 К составляло $5,0 \pm 0,5$ МПа. После установления в автоклаве постоянной температуры к автоклаву подсоединяли резервуар с углекислым газом, охлажденным до этой же температуры. Затем в течение 10 мин через автоклав с образцом продували углекислый газ с целью полного замещения газообразного метана на углекислый газ, при этом скорость перемешивания устанавливалась 300 об/мин. Общее давление в ячейке регулировалось таким образом, чтобы Р-Т условия в ячейке всегда оставались в зоне стабильности гидрата метана. Сразу после окончания продувки автоклава углекислым газом отбирали пробы для анализа состава газовой фазы. В том случае, если эксперимент проводился с добавлением изопропанола, спирт вводился в систему непосредственно после отбора проб газа. Для этого заранее охлажденный до 258,5 К капил-

ляр с заданным количеством спирта подсоединяли к автоклаву. С другой стороны к капилляру подсоединялся резервуар с охлажденным CO_2 и в капилляре создавалось давление, немного превышающее давление в автоклаве. После этого открывался вентиль, отсекавший капилляр со спиртом от реактора. Эта процедура повторялась 3 раза для того, чтобы обеспечить полное вытеснение спирта из капилляра в автоклав. После всех этих процедур эксперимент оставляли при заданных условиях при перемешивании в 100 об/мин на 5 сут., при этом спустя определенные промежутки времени (~ 1, 3, 6, 12, 24, 36, 48, 72 и 120 часов) отбирали пробы для анализа состава газовой смеси на хроматографе. После завершения каждого из экспериментов давление в ячейке сбрасывали до атмосферного, и продували охлажденным до 255 К азотом 3 раза по 1 МПа, после чего температура термостата устанавливалась на 293 К с целью разложения гидрата.

В работе использовался изопропанол 99,7% компании Кемстор (Россия, ГОСТ 9805-84). Анализ состава газовой фазы производился с использованием газового хроматографа (Хромос ГХ-1000, оснащенный ТЦД-детектором и колонкой Porapak длиной 3 м и диаметром 4 мм QS 80/100 меш.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование влияния изопропилового спирта на кинетику [22, 23] замещения метана на углекислый газ [24] в гидрате проводилось при температуре 258,5 К и давлении 2,3 МПа. Изопропанол добавлялся в количествах 1,5 и 3,0 масс. % по отношению к массе порошка гидрата метана. Так как скорость гетерогенной реакции зависит от площади контакта реагирующих фаз, для корректного сравнения полученных кинетических кривых необходимо обеспечить сопоставимость образцов исходных порошков гидрата метана. Для этого были определены состав и удельная площадь поверхности для каждого из исходных образцов. Для определения удельной площади поверхности, образцы порошков гидрата при температуре жидкого азота помещались на столик оптического микроскопа, оборудованный камерой ToprCam, после чего делалось несколько фотографий, которые далее были обработаны с помощью программы ToprView. На рис. 1 представлены примеры фотографий порошков гидрата, использовавшихся для проведения экспериментов. На рис. 2 представлены гистограммы распределений частиц по размерам, где видно, что исходные порошки обладали сопоставимыми размерами частиц. Рассчитанные

средние диаметры частиц и удельные площади поверхности (табл. 1) также показывают, что исходные образцы порошков гидрата, использованные для экспериментов, обладали сходными характеристиками.

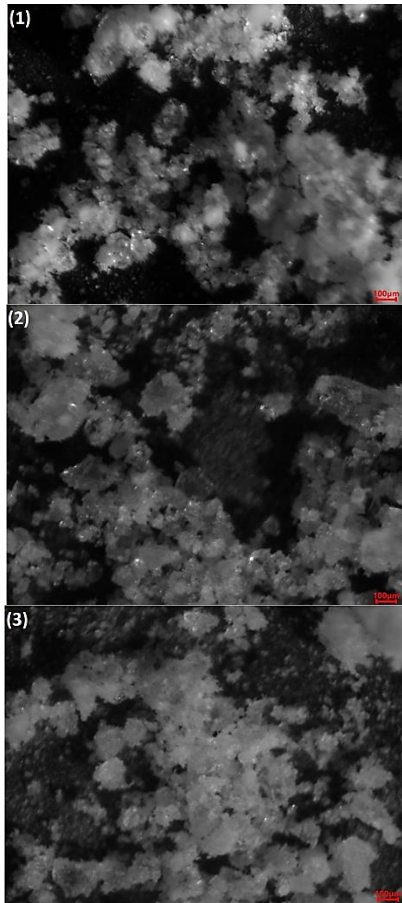


Рис. 1. Фотографии исходного порошка гидрата метана, использованных для проведения экспериментов по замещению метана на углекислый газ в газовых гидратах 1- без добавления спирта, 2 - при добавлении 1.5 масс. % изопропанола, 3 - при добавлении 3.0 масс.% изопропанола

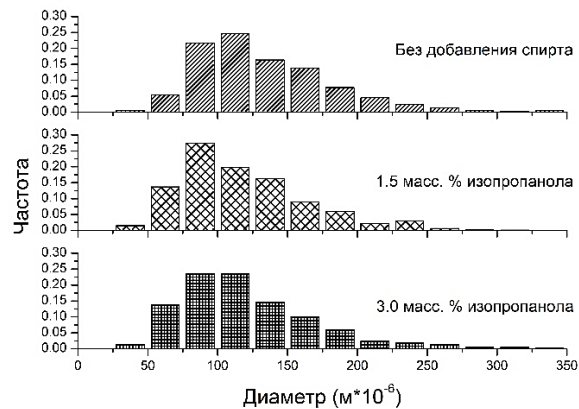


Рис. 2. Гистограммы распределений частиц по размерам для порошков исходного гидрата метана, использовавшихся в экспериментах по замещению CH_4/CO_2 в газовых гидратах

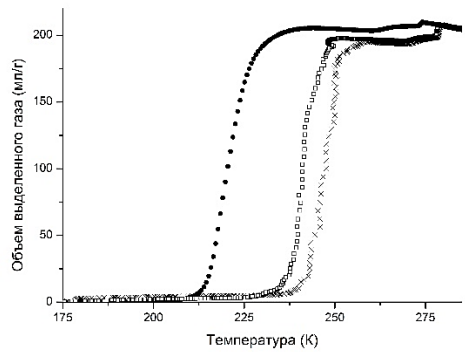


Рис. 3. Зависимости объема газа, выделившегося из гидрата метана от температуры. Эксперименты были проведены с образцами порошков гидрата, использованных для проведения экспериментов по замещению метана на углекислый газ в газовых гидратах без добавления спирта – кружки, при добавлении 1.5 масс. % изопропанола – полые квадратики, при добавлении 3.0 масс.% изопропанола – крестики

Таблица 1

Основные характеристики образцов исходного гидрата метана

Эксперимент (добавление изопропанола, масс. %)	Состав (объем выделенного газа (н.у.), мл/г _{воды})	Средний диаметр частиц гидрата метана (м^6)	Удельная площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$)
0	209,9	133,0	38,7
1,5	210,2	120,0	39,6
3,0	207,8	121,2	40,5

На рис. 3 представлены кривые, соответствующие зависимостям объема выделенного газа от температуры для каждого из порошков исходного гидрата метана. Рассчитанные количества метана, выделенного из гидрата, приведенное к массе гидрата также представлено в табл. 1. Можно видеть, для всех трех образцов объемы выделенного

газа также близки и находятся в пределах 207,8 – 210,2 мл газа на мг воды, что соответствует составу гидрата $\text{CH}_4 \cdot 5,9\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, можно говорить о том, что все три образца исходного порошка гидрата метана обладали сходным составом и удельной поверхностью и влияние этих факторов на кинетику исследуемого процесса минимально.

Для исследования влияния добавок изопропилового спирта на кинетические характеристики реакции замещения метана на углекислый газ было проведено 3 эксперимента при температуре 258,5 К и давлении 2,3 МПа. На рис. 4(а) представлены изменения концентраций метана и CO_2 в газовой фазе над гидратом в течение времени и на рис. 4(б) показано рассчитанное изменение состава гидрата полученные при проведении экспериментов без добавок, при добавлении 1,5 масс. % изопропилового спирта, при добавлении 3,0 масс. % изопропилового спирта.

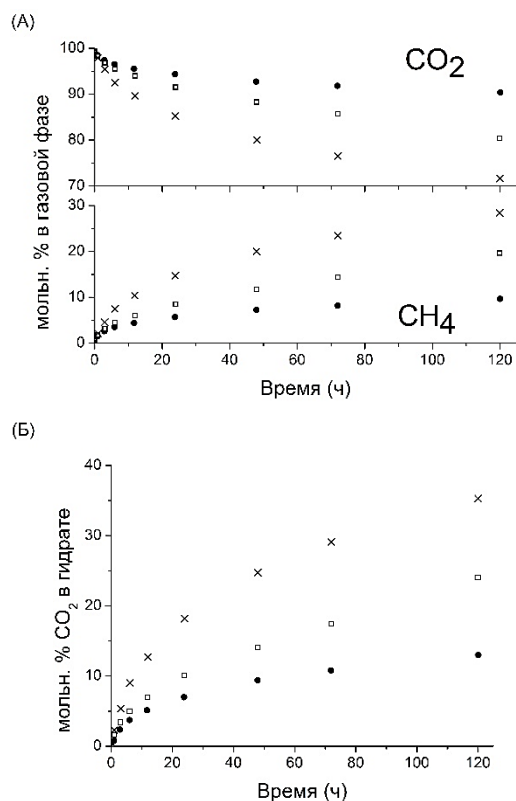


Рис. 4. Изменение содержания CH_4 в газовом гидрате в зависимости от времени эксперимента при 2,3 МПа и 258,5К: кружки соответствуют результатам эксперимента без добавления спирта, полые квадратики – эксперименту при добавлении 1,5 масс. % изопропанола, крестики – эксперименту при добавлении 3,0 масс.% изопропанола

Полученные результаты (рис. 4) показывают, что добавление изопропилового спирта увеличивает скорость реакции замещения метана на углекислый газ. При добавлении 3 масс. % изопропанола реакция замещения протекала быстрее, чем при добавлении 1,5 масс. % этого спирта. При этом ускорение реакции замещения CH_4/CO_2 не было настолько ярко выраженным, как в случае добавления метанола [17]. Так, согласно опубликованным

данным [17] при сходных характеристиках исходного порошка гидрата метана при Р-Т условиях 2,25 МПа и 263 К, добавление метанола в количестве 3% от массы гидрата ведет к тому, что после 24 ч реакции в гидрате содержалось 56,9% углекислого газа. Обсудим возможный механизм влияния изопропанола на скорость реакции исследуемого процесса. Как рассмотрено выше, при отсутствии каких-либо добавок гетерогенный процесс замещения метана на углекислый газ в газовых гидратах происходит в две стадии. На первой стадии (происходит быстро) на поверхности частиц гидрата метана при замене в окружающей фазе метана на углекислый газ, образуется тонкая пленка жидкой воды, которая быстро конвертируется в тонкий слой гидрата углекислого газа. Далее процесс замещения происходит посредством диффузии молекул углекислого газа внутрь частицы гидрата и молекул метана из нее. При этом частица исходного гидрата метана может иметь “дефекты” (поры, трещины и т.д.), которые могут изменяться при протекании реакции замещения [12]. Изопропанол является термодинамическим ингибитором для гидрата углекислого газа, при этом с метаном он может образовывать двойной гидрат, встраиваясь в решетку водного каркаса и образуя гидрат кубической структуры II. В этом гидрате молекулы изопропанола заключены в больших 51264 (шестнадцатигранник с двенадцатью гранями в форме пятиугольников и четырьмя гранями в форме шестиугольников) полостях, а молекулы метана могут находиться как в больших 51264, так и в малых 512 (пентагондодекаэдр или двенадцатигранник с гранями в форме пятиугольников) полостях этой структуры. При проведении экспериментов с момента начала замещения в ячейке газовой фазы с метана на углекислый газ, до момента впрыска изопропилового спирта проходило 10 – 15 мин. В это время на поверхности частиц гидрата формировался тонкий слой гидрата углекислого газа и льда. Так как изопропанол является термодинамическим ингибитором для гидрата CO_2 , введение его в зону реакции может приводить к частичному, либо полному растворению сформировавшейся тонкой пленки, состоящей из гидрата углекислого газа и льда. Далее могут происходить процессы перекристаллизации гидрата метана в двойной гидрат метана и изопропанола, при этом если исходный гидрат метана (равно как и гидрат CO_2) обладает структурой КС-I, то двойной гидрат изопропанола и метана обладает структурой КС-II. Такая перекристаллизация может вести к ситуации, когда на поверхности исходного гидрата метана КС-I будет

образовываться смесь кристаллитов двойного гидрата КС-II метана – изопропанола, льда и гидрата углекислого газа КС-I. Одновременное образование гидратов разных структур может приводить к тому, что эта поверхность будет обладать множеством дефектов, что может ускорить процесс диффузии молекул газов через поверхностный слой, состоящий из смеси гидратов. Второе возможное объяснение ускорения изопропанолом реакции замещения метана на CO_2 в газовых гидратах заключается в том, что при контакте этого спирта с поверхностью частицы гидрата метана, при экспериментальных условиях (низком парциальном давлении метана и температуре 258,5 К) изопропанол действует на гидрат метана и лед, как термодинамический ингибитор, ускоряя процесс разложения гидрата метана. При этом изопропанол не такой активный ингибитор как метанол, поэтому его влияние на скорость реакции не так ярко выражено.

В настоящее время информация об образовании гидратов в системе метан-изопропанол-вода приведена лишь для систем с концентрацией изопропанола 6,2 масс.% [18]. Информация о возможной перекристаллизации гидрата метана при введении спирта в двойной гидрат изопропанол-метан отсутствует, поэтому на данный момент возможные механизмы действия изопропанола на кинетические особенности изучаемого процесса можно обсуждать только предположительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что добавление изопропилового спирта ведет к ускорению реакции замещения метана на углекислый газ в газовых гидратах при $T = 258,5$ К и $P = 2,3$ МПа. Механизм действия изопропанола на кинетические характеристики реакции может быть связан с растворением тонкого слоя гидрата CO_2 на поверхности гидрата метана, либо с образованием на поверхности высокодефектного слоя смеси гидрата CO_2 , льда и двойного гидрата изопропанола-метана. Также возможно и ускорение процесса за счет растворения частиц исходного гидрата метана.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда проект (№ 23-29-00488), <https://rscf.ru/project/23-29-00488/>.

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 REFERENCES

1. Makogon Y. Natural gas hydrates – A promising source of energy. J. Nat. Gas Sci. Eng. 2010. V. 2. N 1. P. 49-59. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2009.12.004>.
2. Kvenvolden K. Gas hydrates—geological perspective and global change. Reviews of Geophysics. 1993. V. 31. N 2. P. 173-187. <https://doi.org/10.1029/93RG00268>.
3. Ginsburg G.D. Gas hydrate accumulation in deep-water marine sediments. Geological Society London Special Publications. 1998. V. 137. N 1. P. 51-62. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1998.137.01.04>.
4. Тентерева 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., Воронцов 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.
5. 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).
6. Sloan E.D., Koh C.A. 2008. Clathrate hydrates of natural gases. 3-d ed. Boca Rator - London - New-York: CRC Press.
7. MacDonald G.J. The Future of Methane as an Energy Resource. Ann. Review Energy. 1990. V. 15. P. 53-83. <https://doi.org/10.1146/annurev.eg.15.110190.000413>.
8. Liu L., Sun Z., Zhang L., Wu N., Yichao Q., Jiang Z., Geng W., Cao H., Zhang X., Zhai B., Xu C., Shen Z., and Jia Y. Progress in Global Gas Hydrate Development and Production as a New Energy Resource. Acta Geologica Sinica (English Edition). 2019. V. 93. N 3. P. 731-755. <https://doi.org/10.1111/1755-6724.13876>.
9. Wilson I., Saini S., Sreenivasan H., Sahu C., Krishna S., Gupta P. Review and Perspectives of Energy-Efficient Methane Production from Natural Gas Hydrate Reservoirs Using Carbon Dioxide Exchange Technology. 2023. Energy Fuels. V. 37. N 14. P. 9841-9872. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00715>.
10. Ndlovu P., Babaee S., Naidoo P. Review on CH_4 - CO_2 replacement for CO_2 sequestration and CH_4/CO_2 formation in porous media. 2022. Fuel. V. 320. P. 123795. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123795>.
11. Liu T., Wu P., Chen Z., Li Y. Review on Carbon Dioxide Replacement of Natural Gas Hydrate: Research Progress and Perspectives. 2022. Energy Fuels. V. 36. N 4. P. 7321-7336. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01292>.
12. Schoderbek D., Farrell H., Hester K., Howard J., Rateman K., Silpngarmmlert S., Martin K.L., Smith B. and Klein P. ConocoPhillips gas hydrate production test final technical report. <https://netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/nt0006553-final-report-hydrates.pdf>.

12. Strukov D.A., Kartopol'cev S.A., Sagidullin A.K., Smirnov V.G., Manakov A.Y. and Skiba S.S. Study of the kinetics of methane-carbon dioxide exchange in gas hydrates below the ice melting point. Experimental data and computational model. 2024. V. 736. 179737 p. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2024.179737>.
13. Lee B.R., Koh C.A., Sum A.K. Quantitative measurement and mechanisms for CH₄ production from hydrates with the injection of liquid CO₂. 2014. Phys. Chem. Chem. Phys., V. 16. P. 14922-14927. <https://doi.org/10.1039/C4CP01780C>.
14. Falenty A., Qin J., Salamatin A.N., Yang L., Kuhs W.F. Fluid composition and Kinetics of the in-situ Replacement in CH₄-CO₂ Hydrate System. 2016. J. Phys. Chem. C., V. 120. N 48. P. 27159-27172. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09460>.
15. Pandey J., Karantonidis C., Karcz A.P., von Solms N. Enhanced CH₄-CO₂ Hydrate Swapping in the Presence of Low Dosage Methanol. 2020, Energies, V. 13. N 20. P. 5238. <https://doi.org/10.3390/en13205238>.
16. Pandey J., Khan S., Karcz A. P., von Solms N. Chemically modified hydrate swapping and hydrate stability during multistage CO₂-N₂ injection schemes. 2021. Fuel, V. 299. P. 120711. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120711>.
17. Strukov D.A., Kartopol'cev S.A., Manakov A.Y., Skiba S.S. Study of influence of methanol on the kinetics of methane-to-CO₂ exchange in gas hydrates. 2024. Mendeleev Commun. in press (accepted).
18. Sizikov A.A., Manakov A.Y. Double gas hydrate of isopropanol and methane. 2014. Fluid Phase Equilibria, V. 371. P. 75-81. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.03.014>.
19. Skiba S., Chashchin D., Semenov A., Yarakhmetov M., Vinokurov V., Sagidullin A., Manakov A., Stoporev A. Hydrate-based separation of the CO₂ + H₂ mixtures. Phase equilibria with isopropanol aqueous solutions and hydrogen solubility in CO₂ hydrate. 2021. Int. J of Hydr Ener. V. 46. N 65. P. 32904-32913. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.112>.
20. Кольцов Н.И. Нелинейные кинетические законы сохранения в закрытом безградиентном реакторе. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 23-29. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6268.
Kol'tsov N.I. Nonlinear kinetic conservation laws in closed gradientless reactor. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 1. P. 23-29. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6268.
21. Кольцов Н.И. Решение обратной задачи химической кинетики для закрытого неизотермического реактора. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 2. С. 111-119. DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6288.
Kol'tsov N.I. Solving the inverse problem of chemical kinetics for a closed non-isothermal reactor. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 2. P. 111-119. DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6288.
22. Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Малько М.В., Василевич С.В., Зарубин З.В. Формально-кинетические подходы к описанию термического разложения материалов – проблемы идентификации параметров и интерпретации результатов: краткий обзор. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 6-16. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6579.
Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Malko M.V., Vasilevich S.V., Zarubin Z.V. Formal kinetic approaches to the description of thermal decomposition of materials - problems of parameter identification and interpretation of results: a brief review. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 7. P. 6-16. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6579.
23. Кольцов Н.И. Влияние дополнительных медленных стадий на кинетические закономерности химических реакций. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 32-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6618.
Koltsov N.I. The influence of additional slow stages on the kinetic laws of chemical reactions. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 8. P. 32-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6618.
24. Ярыкин Д.И., Гегова Р.С., Конюхов В.Ю. Кинетика абсорбции диоксида углерода водным раствором карбоната лития. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 1. С. 60-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6823.
Yarykin D.I., Gegova R.S., Konyukhov V.Yu. Absorption kinetics of carbon dioxide by lithium carbonate aqueous solution. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 1. P. 60-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6823.

Поступила в редакцию (Received) 16.09.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 28.10.2024