

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СМЕШАННЫХ ГИДРАТОВ ГЕЛИЙ-КСЕНОН В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Ю.Ю. Божко, Р.К. Жданов, К.В. Гец, О.С. Субботин, 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: bozhko@niic.nsc.ru, rav@niic.nsc.ru, gets@niic.nsc.ru, subbot@niic.nsc.ru, bel@niic.nsc.ru

В данном исследовании проведен теоретический анализ физико-химических характеристик смешанных гидратов на основе гелия и ксенона. С использованием методов решеточной динамики и молекулярной динамики были изучены термодинамические свойства и состав газовых гидратов, полученных из смеси гелия и ксенона при различных давлениях и составах газовой фазы. Определены условия фазовых равновесий и условия образования стабильных фаз гидрата. Расчеты проводились для набора концентраций гелия в газовой фазе не превышающих 20 мол.%. Так согласно расчетам было показано, что при температуре 272 К и концентрации гелия в газовой фазе 10%, образование гидрата гелий + ксенон структуры КС-I происходит при давлении примерно 0,394 МПа, до этого давления более термодинамически стабильной фазой является фаза льда Ih. При этом структура КС-II гидрата гелий + ксенон так и остается термодинамически нестабильной фазой, т.е. не реализуется ни при каких давлениях при температуре 272 К. Также было замечено, что с увеличением доли гелия в газовой фазе возрастает давление, необходимое для стабилизации гидратной фазы, что позволяет говорить о значительном влиянии состава газовой смеси на фазовое поведение смешанных гидратов. Результаты, представленные в данной работе, способны помочь более глубокому пониманию процессов формирования смешанных газовых гидратов и пониманию механизмов, ответственных за их стабильность, что является важным для планирования практического применения смешанных гидратов благородных газов в медицине и разделении газов.

Ключевые слова: газовые гидраты, ксенон, гелий, фазовые равновесия, молекулярная динамика

INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES AND PHASE EQUILIBRIA OF HELIUM-XENON MIXED HYDRATES UNDER VARIOUS CONDITIONS

Y.Y. Bozhko, R.K. Zhdanov, K.V. Gets, O.S. Subbotin, V.R. Belosludov

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

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

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

In this study, a theoretical analysis of the physicochemical characteristics of mixed hydrates based on helium and xenon was carried out. Using lattice dynamics and molecular dynamics methods, the thermodynamic properties and composition of gas hydrates obtained from a gas mixture of helium and xenon at various pressures and gas phase compositions were studied. Phase equilibria and conditions for the formation of stable hydrate phases were determined. Calculations were carried out for a set of helium concentrations in the gas phase not exceeding 20 mol.%. Thus, according to calculations, it was shown that at a temperature of 272 K and a helium concentration in the gas phase of 10%, the formation of helium + xenon hydrate of the sI structure occurs at a pressure of about 0.394 MPa, below this pressure, the more thermodynamically stable phase is the ice Ih phase. At the same time, the sII structure of helium + methane hydrate remains a metastable

phase, i.e. is not realized at any pressure at a given temperature of 272 K. It was also noted that with an increase in the proportion of helium in the gas phase, the pressure required to stabilize the hydrate phase increases, which allows us to talk about a significant influence of the composition on the phase behavior of mixed hydrates. The results presented in this paper can help to better understand the processes of formation of mixed gas hydrates and understand the mechanisms responsible for their stability, which is important for planning the practical application of mixed hydrates of noble gases in the fields of medicine and gas separation.

Keywords: gas hydrates, xenon, helium, phase equilibria, molecular dynamics

Для цитирования:

Божко Ю.Ю., Жданов Р.К., Гец К.В., Субботин О.С., Белослудов В.Р. Исследование термодинамических свойств и фазовых равновесий смешанных гидратов гелий-ксенон в различных условиях. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 4. С. 74–80. DOI: 10.6060/rcj.2024684.9.

For citation:

Bozhko Y.Y., Zhdanov R.K., Gets K.V., Subbotin O.S., Belosludov V.R. Investigation of thermodynamic properties and phase equilibria of helium-xenon mixed hydrates under various conditions. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 74–80. DOI: 10.6060/rcj.2024684.9.

ВВЕДЕНИЕ

Гидраты таких газов как гелий, водород, неон являются клатратными соединениями, формирующимися при высоких давлениях, что делает их сложными для изучения в лабораторных или промышленных условиях, однако, являющимися перспективными при использовании в процессах обогащения смесей, содержащих эти газы [1]. В этом контексте представляет интерес исследование ксенона, формирующего гидраты при более мягких термодинамических условиях, что можно использовать для управления в контролируемых лабораторных условиях процессов формирования и диссоциации гидратов. Такая возможность была показана в работе Фу с коллегами [2].

Исследования в области физической химии газовых гидратов обогатили понимание процессов образования и стабилизации гидратов [3-15]. В обзоре [11] был проанализирован широкий спектр выполненных за последнее десятилетие исследований, посвященных физико-химическим свойствам газовых гидратов. Особое внимание уделено влиянию растворенных веществ на кинетику образования гидратов, а также технологиям их хранения и транспортировки [11]. В работе [12] было показано, что присутствие гелия практически не оказывает стабилизирующего влияния на структуру гидрата, что позволяет отделять гелий от других газов, образующих газы при низких давлениях, т.к. он практически не будет связываться в гидратную фазу [12, 13].

В исследовании Расулзаде и др. [3] применялись различные методы для определения равно-

весных условий ксеноновых гидратов. Применение модифицированной модели ван дер Ваальса - Платтеу [14] позволило достичь высокой точности в предсказаниях стабильности гидратов ксенона в широком диапазоне давлений и температур.

Сергеева и др. [4, 6] разработали гибридный метод извлечения ксенона из природного газа, сочетая кристаллизацию газовых гидратов с мембранным разделением. Эксперименты показали, что непрерывный мембранно-гидратный процесс обеспечивает максимальную эффективность, достигая 93,05% извлечения ксенона при 272,15 К.

Матизакурама и др. [5] предложили экономичный гидратный метод для выделения ксенона из газовой смеси с другими благородными газами. Метод показал улучшенную энергоэффективность по сравнению с криогенной дистилляцией. При выделении ксенона из добываемого природного газа [9], который в свою очередь в природе помимо газовых месторождений может быть найден в гидратном виде [16] и растворённом в нефти [17], критически важным является концентрация в газе пропана [7], который также способен образовывать гидрат при мягких условиях [1]. Более того, использование гидратных методов опреснения воды представляются так же более экономичными в сравнении с классическими криогенными [10] и более современными [18] методами очистки. Современные исследования гидратов газов значительно расширили понимание этих сложных соединений [19-29]. В данной работе представлены результаты изучения термодинамических характеристик и химического состава смешанных гидратов ксенона и гелия с использованием молекулярных моделей.

МЕТОДИКА

Разработанная статистико-термодинамическая модель [30] позволяет рассчитать характеристики гидратов с различной степенью заполнения полостей молекулами гостя. Оптимизация положений молекул гелия и ксенона в полостях гидрата и молекул воды по энергии осуществлялась с использованием метода сопряженных градиентов. Расчеты фазовых равновесий включали определение химических потенциалов воды и молекул-гостей. Равновесные составы гидратных фаз были получены на основе условия равенства химических потенциалов гелия и ксенона внутри гидратных полостей и газовой фазе.

Молекулы воды описывались при помощи жесткого трехточечного модифицированного потенциала SPC/E [31]. Для описания молекул-гостей использовался 6-12 потенциал Леннард-Джонса: $\sigma = 2,556 \text{ \AA}$, $\epsilon = 0,085 \text{ кДж/моль}$ для гелия [32], и $\sigma = 4,047 \text{ \AA}$, $\epsilon = 1,92 \text{ кДж/моль}$ для ксенона [33].

Структурная организация гидрата ксенона соответствует типу КС-I, с элементарной ячейкой включающей две полости 5^{12} (малая полость) и шесть полостей $5^{12}6^2$ (большая полость). Всего в ячейке находится 46 молекул H_2O . Молекулы ксенона могут занимать как большие, так и малые полости. Гидрат гелия формирует структуру КС-II с элементарной ячейкой, состоящей из 16 малых полостей 5^{12} и восьми больших полостей $5^{12}6^4$, в элементарной ячейке находится 136 молекул H_2O . Молекулы гелия способны заполнять как большие, так и малые полости.

Для моделирования льда I_h использовалась суперячейка, содержащая 32 элементарные ячейки, что соответствует 128 молекулам воды. Кулоновские взаимодействия были вычислены методом Эвальда. Протоны размещались по правилам Бернала-Фаулера [34], при этом выбиралась конфигурация, обеспечивающая минимальный дипольный момент системы, что важно для расчета электростатических сил.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На графике (рис. 1) изображены результаты расчетов фазового равновесия "газовая фаза – фаза льда (жидкая фаза) – гидратная фаза" для смешанного гидрата гелий+ксенон при температуре 272 К и содержании гелия в газовой фазе 10%. По отдельности гелий и ксенон образуют гидратные структуры КС-II и КС-I, соответственно. На графике показана зависимость химического потенциала молекул воды в гидрате гелий+ксенон этих структур

(μ , кДж/моль) от давления (P, МПа) в сравнении с химическим потенциалом молекул воды в фазе льда I_h . Наименьший химический потенциал указывает на наиболее стабильную фазу. Как можно видеть из графика, гидратная фаза КС-II не является термодинамически стабильной ни при каких давлениях. Однако, гидрат структуры КС-I становится термодинамически стабильным по сравнению со льдом при давлении более 0,394 МПа. Другими словами при давлении 0,394 МПа и температуре 272 К происходит фазовый переход лед – гидрат. Таким образом, при давлении около 0,394 МПа гидратная фаза КС-I является наиболее стабильной, тогда как гидратная фаза КС-II является метастабильной при любом рассчитанном давлении.

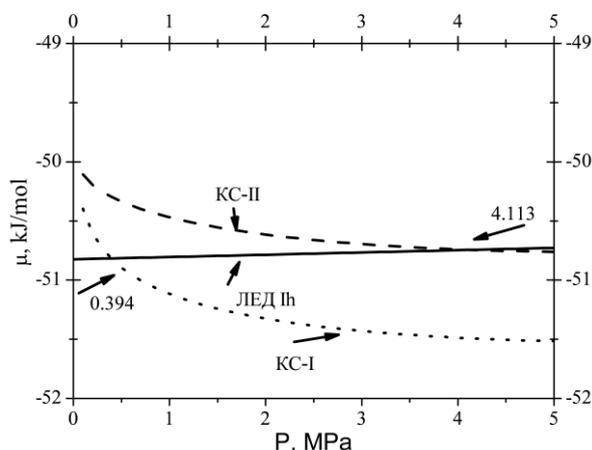


Рис. 1. Изменение химического потенциала молекул воды (μ , кДж/моль) в зависимости от давления (P, МПа) для смешанного гидрата гелий+ксенон при температуре 272 К с концентрацией гелия в газовой фазе 10%

Таблица
Влияние концентрации гелия в газовой фазе на давление формирования стабильной фазы смешанных гидратов гелий+ксенон при температуре 272 К

% He в газовой фазе	P, МПа (T=272K)	Стабильная фаза
20	0,444	КС-I
10	0,394	КС-I
5	0,375	КС-I
2	0,358	КС-I
1	0,264	КС-I

В таблице приведены данные по зависимости давления образования стабильной фазы смешанных гидратов от содержания гелия в газовой фазе при температуре 272 К. Наблюдается следующая зависимость: с уменьшением концентрации ге-

ля в газовой фазе понижается и необходимое давление для образования стабильной гидратной фазы смешанного гидрата КС-I.

На графике (рис. 2) представлены результаты расчетов степени заполнения больших (Y_s) и малых (Y_l) полостей ксеноном для смешанного гидрата гелий+ксенон КС-II при температуре 272 К и содержании гелия в газовой фазе 10%. Расчеты показывают, что степень заполнения больших полостей больше чем малых полостей. Подобное поведение, когда заполнение малых полостей меньше чем у больших полостей, является характерным и для других видов гидратов, т.е. заполнение больших полостей в гидратах происходит более активно. Аналогично на рис. 3 показана зависимость степени заполнения больших и малых полостей (Y_s , Y_l) ксеноном для смешанного гидрата гелий+ксенон КС-I при температуре 272 К и содержании гелия в газовой фазе 20% от давления (P , МПа). Поведение степени заполнения больших и малых полостей повторяет подобное поведение для структуры КС-II, однако, все-таки можно отметить, что степень заполнения малых полостей структуры КС-I превосходит степень заполнения малых полостей структуры КС-II. Такое слабое влияние концентрации гелия на состав гидратной фазы связано со достаточно слабым взаимодействием атомов гелия с водным каркасом, что отмечается многими исследователями [12, 13].

ВЫВОДЫ

На основе выполненных термодинамических расчетов установлено, что при температуре 272 К и 10% содержании гелия в газовой фазе, гидратная фаза КС-I демонстрирует большую термодинамическую стабильность в сравнении со структурой КС-II. Наблюдается зависимость: с увеличением концентрации гелия в газовой фазе возрастает и необходимое давление для образования стабильной гидратной фазы КС-I.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено с финансовой поддержки Министерства науки и высшего образо-

ЛИТЕРАТУРА

1. Sloan Jr E. D., Koh C. A. Clathrate hydrates of natural gases. Boca Raton: CRC press. 2007. 752 p. DOI: 10.1201/9781420008494.
2. Fu X., Waite W.F., Cueto- Felgueroso L., Juanes R. Xenon hydrate as an analog of methane hydrate in geologic systems out of thermodynamic equilibrium. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2019. V. 20. N 5. P. 2462-2472. DOI: 10.1029/2019GC008250.
3. Rasoolzadeh A., Aaldijk L, Raeissi S., Shariati A., Peters C.J. Experimental investigation and thermodynamic modeling of

вания Российской Федерации в рамках научного проекта № 121031700321-3.

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.

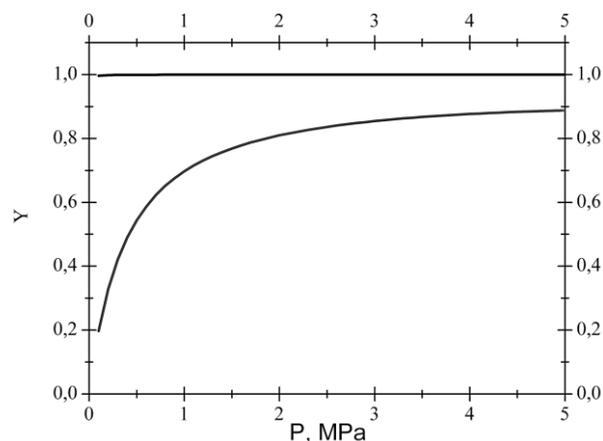


Рис. 2. Степень заполнения ксеноном больших (черная линия) и малых (серая линия) полостей гидрата КС-II при 10% гелия в газовой фазе при $T = 272$ К

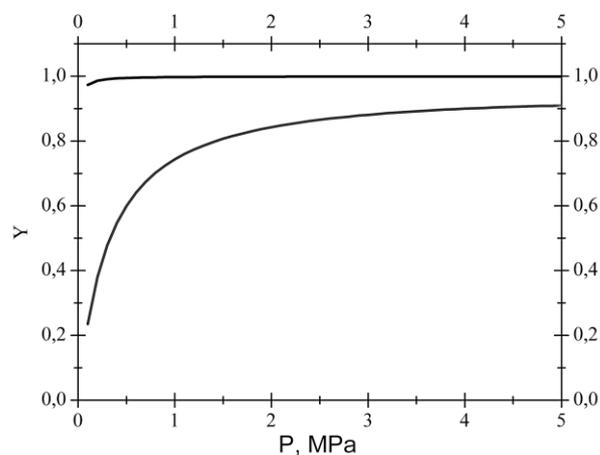


Рис. 3. Степень заполнения ксеноном больших (черная линия) и малых (серая линия) полостей гидрата КС-I при 20% гелия в газовой фазе при $T = 272$ К

REFERENCES

1. Sloan Jr E. D., Koh C. A. Clathrate hydrates of natural gases. Boca Raton: CRC press. 2007. 752 p. DOI: 10.1201/9781420008494.
2. Fu X., Waite W.F., Cueto- Felgueroso L., Juanes R. Xenon hydrate as an analog of methane hydrate in geologic systems out of thermodynamic equilibrium. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2019. V. 20. N 5. P. 2462-2472. DOI: 10.1029/2019GC008250.
3. Rasoolzadeh A., Aaldijk L, Raeissi S., Shariati A., Peters C.J. Experimental investigation and thermodynamic modeling of

- xenon clathrate hydrate stability conditions. *Fluid Phase Equilibria*. 2020. V. 512. P. 112528. DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112528.
4. *Sergeeva M. S., Mokhnachev N.A., Shablykin D.N., Vorotyntsev A.V., Zarubin D.M., Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M., Petukhov A.N.* Xenon recovery from natural gas by hybrid method based on gas hydrate crystallisation and membrane gas separation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2021. V. 86. P. 103740. DOI: 10.1016/j.jngse.2020.103740.
 5. *Matizakurima F., Babaee S., Hashemi H., Naidoo P.* Separation of xenon from noble gas mixtures of argon, krypton, and xenon using gas hydrate technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. N 36. P. 14484-14496. DOI: 10.1021/acs.iecr.3c01174.
 6. *Sergeeva M. S., Petukhov A., Shablykin D., Trubyanov M., Atlaskin A., Malyshev V., Vorotyntsev V.* Xenon recovery from natural gas by multiple gas hydrate crystallization: a theory and simulation. *Sep. Sci. Technol.* 2020. V. 55. N 1. P. 144-154. DOI: 10.1080/01496395.2019.1577454.
 7. *Kudryavtseva M. S., Petukhov A.N., Shablykin D.N., Atlaskin A.A., Stepanova E.A., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M.* Modeling of xenon gas hydrate distribution coefficient at methane-containing mixtures separation. *Petrol. Sci. Technol.* 2024. V. 42. N 3. P. 321-338. DOI: 10.1080/10916466.2022.2120005.
 8. *Babaee S., Hashemi H., Naidoo P., Ramjugernath D.* Application of Gas Hydrates in the Separation and Purification of Xenon from a Mixture of Xenon and Argon. *J. Chem. Eng. Data*. 2021. T. 66. N 10. P. 3815-3825. DOI: 10.1021/acs.jced.1c00435.
 9. *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.
 10. *Борисов И. М.* Термодинамические основы процесса получения пресной воды методом кристаллизации. *Росс. хим. ж.* 2022. Т. 66. N 1. P. 66-70. DOI: 10.6060/rcj.2022661.9.
 11. *Manakov A. Y., Stoporev A. S.* Physical chemistry and technological applications of gas hydrates: topical aspects. *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. N 5. P. 566. DOI: 10.1070/RCR4986.
 12. *Ilyakov A. V., Manakov, A. Y., Zavjalov, A. P., & Bardakhanov, S. P.* Gas Hydrate Formation by Methane- Helium Mixtures. *Chem. Eng. Technol.* 2011. V. 34. N 10. P. 1733-1738. DOI: 10.1002/ceat.201000513.
 13. *Kuhs W. F., Hansen T. C., Falenty A.* Filling ices with helium and the formation of helium clathrate hydrate. *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. N 12. P. 3194-3198. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b01423.
 14. *van der Waals J.H., Platteeuw J.C.* Clathrate Solutions. *Adv. Chem. Phys.* 1959. V. 2. P. 1-57. DOI: 10.1002/9780470143483.ch1.
 15. *Kihara T.* The second virial coefficient of non-spherical molecules. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1951. T. 6. № 5. С. 289-296. DOI: 10.1143/JPSJ.6.289.
 16. *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., 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*
 4. *Sergeeva M. S., Mokhnachev N.A., Shablykin D.N., Vorotyntsev A.V., Zarubin D.M., Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M., Petukhov A.N.* Xenon recovery from natural gas by hybrid method based on gas hydrate crystallisation and membrane gas separation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2021. V. 86. P. 103740. DOI: 10.1016/j.jngse.2020.103740.
 5. *Matizakurima F., Babaee S., Hashemi H., Naidoo P.* Separation of xenon from noble gas mixtures of argon, krypton, and xenon using gas hydrate technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. N 36. P. 14484-14496. DOI: 10.1021/acs.iecr.3c01174.
 6. *Sergeeva M. S., Petukhov A., Shablykin D., Trubyanov M., Atlaskin A., Malyshev V., Vorotyntsev V.* Xenon recovery from natural gas by multiple gas hydrate crystallization: a theory and simulation. *Sep. Sci. Technol.* 2020. V. 55. N 1. P. 144-154. DOI: 10.1080/01496395.2019.1577454.
 7. *Kudryavtseva M. S., Petukhov A.N., Shablykin D.N., Atlaskin A.A., Stepanova E.A., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M.* Modeling of xenon gas hydrate distribution coefficient at methane-containing mixtures separation. *Petrol. Sci. Technol.* 2024. V. 42. N 3. P. 321-338. DOI: 10.1080/10916466.2022.2120005.
 8. *Babaee S., Hashemi H., Naidoo P., Ramjugernath D.* Application of Gas Hydrates in the Separation and Purification of Xenon from a Mixture of Xenon and Argon. *J. Chem. Eng. Data*. 2021. T. 66. N 10. C. 3815-3825. DOI: 10.1021/acs.jced.1c00435.
 9. *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).
 10. *Borisov I. M.* Thermodynamic foundations of the process of obtaining fresh water by crystallization. *Ross. khim. zh.* 2022. Vol. 66. N 1. P. 66-70. DOI: 10.6060/rcj.2022661.9. (in Russian).
 11. *Manakov A. Y., Stoporev A. S.* Physical chemistry and technological applications of gas hydrates: topical aspects. *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. N 5. P. 566. DOI: 10.1070/RCR4986.
 12. *Ilyakov A. V., Manakov, A. Y., Zavjalov, A. P., & Bardakhanov, S. P.* Gas Hydrate Formation by Methane- Helium Mixtures. *Chem. Eng. Technol.* 2011. V. 34. N 10. P. 1733-1738. DOI: 10.1002/ceat.201000513.
 13. *Kuhs W. F., Hansen T. C., Falenty A.* Filling ices with helium and the formation of helium clathrate hydrate. *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. N 12. P. 3194-3198. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b01423.
 14. *van der Waals J.H., Platteeuw J.C.* Clathrate Solutions. *Adv. Chem. Phys.* 1959. V. 2. P. 1-57. DOI: 10.1002/9780470143483.ch1.
 15. *Kihara T.* The second virial coefficient of non-spherical molecules. *J. Phys. Soc. Japan*. 1951. V. 6. N 5. P. 289-296. DOI: 10.1143/JPSJ.6.289.
 16. *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., 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.* Renewable natural raw materials, structure, properties, application prospects. *ChemChemTech [Izv. Vyssh.*

- хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
17. Колчина Г.Ю., Поletaева О.Ю., Леонтьев А.Ю., Мовсумзаде Э.М., Логинова М.Е., Колчин А.В. Анализ состава и структуры тяжелых нефтей по данным ЯМР-спектроскопии. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 94-101. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6783.
 18. 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.
 19. Bozhko Y. Y., Zhdanov R. K., Gets K. V., Subbotin O. S., Belosludov V. R. Role of SiO₂ in the Formation of Hydrate Phases in the Presence of CH₄/CO₂. Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. N 2. P. 233–237. DOI: 10.1134/S0036023622602392.
 20. Sloan E.D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates Nature. 2003. V. 426. P. 353363. DOI: <https://www.nature.com/articles/nature02135>
 21. Misyura S., Strizhak P., Meleshkin A., Morozov V., Gaidukova O., Shlegel N., Shkola M. A Review of Gas Capture and Liquid Separation Technologies by CO₂ Gas Hydrate. Energies. 2023. V. 16. N 8. P. 3318. DOI: 10.3390/en16083318.
 22. Meleshkin A.V., Marasanov N.V. Effect of Mixing in Test Section on Hydrate Synthesis via Explosive Boiling of Liquefied Hydrate-Forming Gas in Water with Addition of SDS during Decompression. J. Eng. Thermophys. 2022. V. 31. N 4. P. 696–703. DOI: 10.1134/S1810232822040142.
 23. Gaidukova O. S., Dorokhov V. V., Misyura S. Y., Morozov V. S., Shlegel N. E., Strizhak P. A. Dissociation of methane and carbon dioxide hydrates: Synergistic effects. Fuel. 2024. V. 359. P. 130399. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130399.
 24. Meleshkin A. V., Bartashevich M. V., Glezer V. V. Investigation of the effect of operating parameters on the synthesis of gas hydrate by the method based on self-organizing process of boiling-condensation of a hydrate-forming gas in the volume of water. Appl. Surf. Sci. 2019. V. 493. P. 847-851. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.06.276.
 25. Antonov D. V., Donskoy I. G., Gaidukova O. S., Misyura S. Y., Morozov V. S., Nyashina G. S., Strizhak P. A. Dissociation characteristics and anthropogenic emissions from the combustion of double gas hydrates. Environ. Res. 2022. V. 214. P. 113990. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113990.
 26. Antonov D. V., Donskoy I. G., Gaidukova O. S., Misyura S. Y., Morozov V. S., Nyashina G. S., Strizhak P. A. Dissociation and combustion of mixed methane-ethane hydrate. Fuel. 2022. V. 325. P. 124771. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124771.
 27. Gaidukova O., Misyura S., Razumov D., Strizhak P. Modeling of a Double Gas Hydrate Particle Ignition. Appl. Sci. 2022. V. 12. N 12. P. 5953. DOI: 10.3390/app12125953.
 28. Misyura S. Y., Donskoy I. G., Manakov A. Y., Morozov V. S., Strizhak P. A., Skiba S. S., Sagidullin A. K. Combustion of a Powder Layer of Methane Hydrate: The Influence of Layer Height and Air Velocity Above the Layer. Flow Turbul. Combust. 2022. V. 109. N 1. P. 175-191. DOI: 10.1007/s10494-022-00325-x.
 29. Semenov A. P., Mendgaziev R. I., Stoporev A. S., Istomin V. A., Sergeeva D. V., Tulegenov T. B., Vinokurov V. A. Dimethyl sulfoxide as a novel thermodynamic inhibitor of carbon dioxide hydrate formation. Chem. Eng. Sci. 2022. V. 255. P. 117670. DOI: 10.1016/j.ces.2022.117670.
 - Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 9. P. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465. (In Russian).
 17. Kolchina G.Yu., Poletaeva O.Yu., Leontyev A.Yu., Movsumzade E.M., Loginova M.E., Kolchin A.V. Analysis of the composition and structure of heavy oils using NMR spectroscopy data. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2023. V. 66. N 6. P. 94-101. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6783.
 18. 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)
 19. Bozhko Y. Y., Zhdanov R. K., Gets K. V., Subbotin O. S., Belosludov V. R. Role of SiO₂ in the Formation of Hydrate Phases in the Presence of CH₄/CO₂. Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. N 2. P. 233–237. DOI: 10.1134/S0036023622602392.
 20. Sloan E.D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates Nature. 2003. V. 426. P. 353363. DOI: <https://www.nature.com/articles/nature02135>
 21. Misyura S., Strizhak P., Meleshkin A., Morozov V., Gaidukova O., Shlegel N., Shkola M. A Review of Gas Capture and Liquid Separation Technologies by CO₂ Gas Hydrate. Energies. 2023. V. 16. N 8. P. 3318. DOI: 10.3390/en16083318.
 22. Meleshkin A.V., Marasanov N.V. Effect of Mixing in Test Section on Hydrate Synthesis via Explosive Boiling of Liquefied Hydrate-Forming Gas in Water with Addition of SDS during Decompression. J. Eng. Thermophys. 2022. V. 31. N 4. P. 696–703. DOI: 10.1134/S1810232822040142.
 23. Gaidukova O. S., Dorokhov V. V., Misyura S. Y., Morozov V. S., Shlegel N. E., Strizhak P. A. Dissociation of methane and carbon dioxide hydrates: Synergistic effects. Fuel. 2024. V. 359. P. 130399. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130399.
 24. Meleshkin A. V., Bartashevich M. V., Glezer V. V. Investigation of the effect of operating parameters on the synthesis of gas hydrate by the method based on self-organizing process of boiling-condensation of a hydrate-forming gas in the volume of water. Appl. Surf. Sci. 2019. V. 493. P. 847-851. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.06.276.
 25. Antonov D. V., Donskoy I. G., Gaidukova O. S., Misyura S. Y., Morozov V. S., Nyashina G. S., Strizhak P. A. Dissociation characteristics and anthropogenic emissions from the combustion of double gas hydrates. Environ. Res. 2022. V. 214. P. 113990. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113990.
 26. Antonov D. V., Donskoy I. G., Gaidukova O. S., Misyura S. Y., Morozov V. S., Nyashina G. S., Strizhak P. A. Dissociation and combustion of mixed methane-ethane hydrate. Fuel. 2022. V. 325. P. 124771. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124771.
 27. Gaidukova O., Misyura S., Razumov D., Strizhak P. Modeling of a Double Gas Hydrate Particle Ignition. Appl. Sci. 2022. V. 12. N 12. P. 5953. DOI: 10.3390/app12125953.
 28. Misyura S. Y., Donskoy I. G., Manakov A. Y., Morozov V. S., Strizhak P. A., Skiba S. S., Sagidullin A. K. Combustion of a Powder Layer of Methane Hydrate: The Influence of Layer Height and Air Velocity Above the Layer. Flow Turbul. Combust. 2022. V. 109. N 1. P. 175-191. DOI: 10.1007/s10494-022-00325-x.
 29. Semenov A. P., Mendgaziev R. I., Stoporev A. S., Istomin V. A., Sergeeva D. V., Tulegenov T. B., Vinokurov V. A. Dimethyl sulfoxide as a novel thermodynamic inhibitor of carbon dioxide hydrate formation. Chem. Eng. Sci. 2022. V. 255. P. 117670. DOI: 10.1016/j.ces.2022.117670.

30. Belosludov V. R., Lavrentiev M. Y., & Dyadin Y. A. Theory of Clathrates. Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry. 1991. V. 10. N 4. P. 399-422. DOI: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01061072>.
31. Belosludov V.R., Subbotin O.S., Krupskii D.S., Belosludov R.V., Kawazoe Y., Kudoh J.I. Physical and Chemical Properties of Gas Hydrates: Theoretical Aspects of Energy Storage Application. Mater. Transactions. 2007. V. 48. P. 704-710. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.704>.
32. de Boer J. Molecular Distribution and Equation of State of Gases. Rep. Prog. Phys. 1949. V. 12. N 1. P. 305-374. DOI: [10.1088/0034-4885/12/1/314](https://doi.org/10.1088/0034-4885/12/1/314).
33. Tanaka H. The stability of Xe and CF₄ clathrate hydrates. Vibrational frequency modulation and cage distortion. Chem. Phys. Lett. 1993. V. 202. N 5. P. 345-349. DOI: [10.1016/0009-2614\(93\)90051-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)90051-2).
34. Bernal J. D., Fowler R. H. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. J. Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 515. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1749327>.
30. Belosludov V. R., Lavrentiev M. Y., & Dyadin Y. A. Theory of Clathrates. Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry. 1991. V. 10. N 4. P. 399-422. DOI: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01061072>.
31. Belosludov V.R., Subbotin O.S., Krupskii D.S., Belosludov R.V., Kawazoe Y., Kudoh J.I. Physical and Chemical Properties of Gas Hydrates: Theoretical Aspects of Energy Storage Application. Mater. Transactions. 2007. V. 48. P. 704-710. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.704>.
32. de Boer J. Molecular Distribution and Equation of State of Gases. Rep. Prog. Phys. 1949. V. 12. N 1. P. 305-374. DOI: [10.1088/0034-4885/12/1/314](https://doi.org/10.1088/0034-4885/12/1/314).
33. Tanaka H. The stability of Xe and CF₄ clathrate hydrates. Vibrational frequency modulation and cage distortion. Chem. Phys. Lett. 1993. V. 202. N 5. P. 345-349. DOI: [10.1016/0009-2614\(93\)90051-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)90051-2).
34. Bernal J. D., Fowler R. H. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. J. Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 515. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1749327>.

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