

УДК 661.91-405

## ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГИДРАТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА (ОБЗОР)

© 2022 г. М. Е. Семенов<sup>1,2</sup>, Р. С. Павельев<sup>1</sup>, А. С. Стопорев<sup>1,3,4</sup>, А. В. Замрий<sup>5</sup>,  
С. П. Черных<sup>5</sup>, Н. В. Викторова<sup>5</sup>, М. А. Варфоломеев<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет Россия, Казань, Татарстан, 420008 Россия

<sup>2</sup> Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, 677007 Россия

<sup>3</sup> РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва, 119991 Россия

<sup>4</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>5</sup> Межотраслевой экспертно-аналитический центр Союза нефтегазопромышленников  
России, Москва, 125009 Россия

\* E-mail: [mikhail.varfolomeev@kpfu.ru](mailto:mikhail.varfolomeev@kpfu.ru)

Поступила в редакцию 25.10.2021 г.

После доработки 09.12.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

Представлен краткий обзор методов лабораторного моделирования процессов гидратообразования в различных реакторах. Проанализированы как отечественные, так и зарубежные установки. Рассмотрено развитие лабораторных гидратных реакторов до полупромышленного масштаба. Кратко представлен материал по промоторам гидратообразования и возможности их применения в гидратных технологиях разделения, хранения и транспортировки газа. Данный обзор составлен с целью понять перспективы внедрения гидратных технологий в нефтегазовой промышленности России и оценить мировой уровень научно-технических разработок в данной области. Основная часть статьи будет наиболее интересна и полезна кругу специалистов, занимающихся добычей углеводородов и изучением газовых гидратов, однако может заинтересовать и широкий круг читателей.

**Ключевые слова:** газовые гидраты; лабораторное моделирование гидратообразования; промоторы гидратообразования; гидратные технологии

DOI: 10.53392/27823857-2022-2-1-2, EDN: ACOMGJ

Природный газ, являясь самым экологичным ископаемым топливом, играет огромную роль в глобальном спросе на энергию, обеспечивая 24% ее мирового потребления [1]. Использование природного газа для выработки электроэнергии приводит к снижению выбросов CO<sub>2</sub> примерно на 50% и 33% по сравнению с использованием угля и нефти, соответственно [2]. Учитывая тот факт, что, по прогнозам, потребность в природном газе до 2040 г. будет увеличиваться на 2% в год, встает актуальный вопрос эффективного способа его хранения и транспортировки. При этом трубопроводный транспорт природного газа не всегда практичен, учитывая расстояние от места добычи газа и его доступность, особенно при разработке малых месторождений. Один из путей решения данной задачи — внедрение гидратных технологий, основанных на применении газовых (клатратных) гидратов — соединений,

способных аккумулировать большие объемы газа. В данном обзоре рассматриваются проблемы и перспективы внедрения гидратных технологий хранения и транспортировки газов; основная часть обзора посвящена инструментальным аспектам получения газовых гидратов.

### Перспектива развития гидратной технологии

В качестве подходов к транспортировке и хранению газа можно выделить технологии компримированного (сжатого) природного газа (КПГ), адсорбированного природного газа (АПГ) и сжиженного природного газа (СПГ). Недостатками КПГ являются проблемы безопасности и сравнительно низкая емкость хранилищ. Технология АПГ основана на адсорбции природного газа на различных носителях, таких как активированные угли, углеродные

нанотрубки, графен, металлоорганические каркасы и т. д. [3]. Однако такие факторы, как механическая стабильность, теплопроводность, наличие примесей и, самое главное, высокая стоимость материала сорбента препятствуют развертыванию данной технологии в промышленном масштабе. Транспортировка природного газа в сжиженном виде (СПГ) считается приемлемым подходом для крупномасштабных и дальних перевозок, однако данная технология требует очень низких температур ( $-162^{\circ}\text{C}$ ) и сталкивается с проблемой постоянного выкипания газа, что накладывает ограничения на время хранения. Основные параметры данных технологий приведены в табл. 1.

Хранение и транспортировка природного газа в форме его клатратных гидратов (ГПГ) на сегодняшний день является многообещающей альтернативой рассмотренных выше технологий из-за некоторых характерных преимуществ, рассмотренных ниже (см. также табл. 1). 1) Процесс образования клатрата является экологически приемлемым, поскольку в нем участвуют только вода, газ и очень малая доля промотора (в случае его использования); 2) Гостевой газ легко извлекается из клатрата путем снижения давления или минимального нагрева; 3) Умеренные значения температуры и давления, необходимые для формирования и хранения клатрата (при наличии промотора); 4) Относительно высокое содержание энергии на единицу объема; 5) Данный способ хранения газа является относительно безопасным, особенно в сравнении со сжатым газом [1].

Природный газ в технологии ГПГ в отличие от других способов (СПГ, КПГ, трубопровод) хранится и транспортируется в твердом виде при относительно мягких условиях, что упрощает способ хранения и транспортировки. Кроме того предполагается, что

при освоении малых и средних месторождений наиболее подходящей альтернативой существующим технологиям транспортировки газа является именно технология ГПГ [4]. Так, в случаях удаленности и сложности рельефа, где нерентабельно/невозможно строительство магистрального трубопровода, наиболее перспективным способом хранения и транспортировки природного газа является более мобильная и безопасная (особенно с конкурирующей в данных условиях технологией сжатого газа) технология ГПГ [5, 6]. Сравнительные экономические характеристики технологий транспортировки газа более подробно описаны в работах [4, 5, 7].

Для понимания читателем фактической реализуемости гидратных технологий и уровня их развития в мире, в качестве примера приведем технологию опреснения морской/пластовой воды в процессе образования газовых гидратов, которая успешно конкурирует с традиционными аналогами [8]. Принцип опреснения основан на уникальности структуры клатратных гидратов, которая включает только молекулы воды (выстраивают хозяйский каркас) и газа-гидратообразователя (гость, заполняющий полости каркаса), исключая ионы, минералы, металлы и др. [9]. Очистка воды на основе гидратной технологии включает четыре основные стадии: 1) образования гидрата при подходящих температуре и давлении; 2) разделение гидрата и остаточной жидкости; 3) дополнительная обработка гидрата для улучшения качества воды (промывка, центрифугирование); 4) диссоциация гидрата для получения чистой воды и повторного использования газа-гидратообразователя.

Литературные данные по экономическим расчетам капитальных расходов на производство ГПГ

**Таблица 1.** Сравнение технологий транспортировки природного газа

Технология	Условия транспортировки		Фазовое состояние	Объемное содержание газа, $\text{м}^3/\text{м}^3$ (при нормальных условиях)	Предполагаемое применение технологии
	$T, ^{\circ}\text{C}$	$P, \text{бар}$			
СПГ	-162	1	Жидкое	600	Крупные месторождения, дальние расстояния
КПГ	Окружающей среды	200–250	Газообразное	до 263	Крупные и средние месторождения, средние и дальние расстояния
АПГ	Окружающей среды	30–70 (до 100)	Сорбированное	до 180	Малые и средние месторождения, короткие расстояния
Трубопровод	Окружающей среды	до 150	Газообразное	до 100	Крупные месторождения, короткие расстояния и ограничение по рельефу
ГПГ	-20	1–20	Твердое	до 170	Малые и средние месторождения, короткие расстояния

приведены в табл. 2. Наиболее капиталоемким сегментом проекта ГПГ является организация производственной инфраструктуры. За последние 20 лет среднее значение предполагаемых капитальных вложений на производство ГПГ составляет примерно 800 млн долл. При этом вторым капиталоемким сегментом проекта ГПГ является организация транспортировки в утепленных рефрижераторных емкостях (танкеры, грузовики и т. д.). Результаты расчетов [10] показывают, что температура хранения и транспортировки гидрата имеет значительное влияние на экономические параметры производственного процесса ГПГ. Следовательно, при условии оптимизации технологии ГПГ в холодных регионах России вполне вероятно достичь снижения капитальных вложений. Таким образом, целесообразно провести экономический расчет капитальных расходов на производство ГПГ в российских реалиях для понимания конкурентоспособности гидратной технологии. Кроме того, следует иметь в виду изменения некоторых экономических параметров расчетной модели со временем, такие как курс доллара/евро, отпускная цена транспортируемого газа, рыночная стоимость газа, резкое изменение цен (мировые экономические кризисы 2008 и 2020 гг.) и даже геополитическую обстановку (импортозамещение в России).

Помимо этого, существование значительных газогидратных залежей и связанные с ними перспективы добычи газа, экологические и техногенные проблемы образования и разложения газовых гидратов, а также некоторые другие возможности их применения в различных сферах жизнедеятельности человека способствуют росту интенсивности исследований данных соединений в последние десятилетия. Присущие газовым гидратам уникальные физико-химические свойства определяют их важную роль в широком диапазоне хозяйственной деятельности человека, прежде всего в энергетике и

экологии. В частности, как описывалось выше, газовые гидраты представляют собой привлекательный способ разделения, хранения и транспортировки газа, в том числе и утилизации/транспортировки попутного нефтяного газа [1]. Так, в 1 м<sup>3</sup> гидрата может уместиться до 170 м<sup>3</sup> газа (при н. у.) при относительно мягких условиях получения, а его хранение в таком виде не требует значительных энергетических затрат [11]. В тех странах, где существует нехватка углеводородов, стимулируется разработка инновационных гидратных технологий, а также оказывается содействие по внедрению данных разработок в хозяйственную деятельность человека [6].

На этом фоне в России вследствие ряда причин внедрение гидратных технологий в быт крайне отстает. Хотя существует ряд предпосылок для внедрения в России именно газогидратных технологий, прежде всего в виде холодного климата в северных широтах, в условиях которых образование гидратов требовало бы меньших энергозатрат в сравнении со странами с теплым климатом. Помимо этого, реализация гидратных технологий выглядит более привлекательной для освоения множества удаленных месторождений углеводородов [7]. В настоящее время гидратная технология транспортировки природного газа была реализована в Японии для локальной автономной газификации потребителей [12, 13].

На сегодняшний день такая технология транспортировки углеводородов в РФ только разрабатывается. В перспективе, при условии увеличения эффективности получения гидратов, вполне реально в разы снизить капитальные и операционные затраты этого процесса, тем самым делая его более доступным. Дело в том, что процесс нуклеации газовых гидратов является стохастическим, а их дальнейший рост определяется эффективностью тепло- и массопереноса. Для ускорения процесса наработки гидрата применяют: различные переме-

**Таблица 2.** Литературные данные по экономическим расчетам капитальных расходов на производство ГПГ

Номер ссылки	Год опубликования	Страна размещения завода	Капитальные расходы*, млн долларов США
[14]	1996	Норвегия (континентальная Европа)	~792
[15]	2001	Россия (Остров Сахалин)	~868
[5]	2002	Норвегия (континентальная Европа)	~992
[10]	2005	Иран	~944
[12]	2006	Япония	~561
[16]	2009	Иран	~1245
[17]	2014	Иран	~1167

\* При пересчете на производственную мощность 11.32 млн станд. куб. метр/сутки.

шивающие устройства [18, 19]; методы воздействия на сформированный гидрат для разрыва гидратной корки и ввода в реакцию непрореагировавшей воды (механическое [20] и ультразвуковое воздействие [21]); реагенты (промоторы как кинетического, так и термодинамического типов); технические приемы, позволяющим увеличить площадь контакта жидкой (водной) и газовой фаз (барботаж газа в жидкую фазу [22, 23, 24], распыление мелкодисперсной жидкости в газовую среду [25, 26]); увеличение движущей силы (понижение температуры и/или повышение давления; промоторы термодинамического действия). В последнее время широко практикуются комбинированные методы для ускорения процесса гидратообразования, которые совмещают в себе несколько технических решений [27]. Необходимость поддержания низкой температуры и высокого давления газа-гидратообразователя, а также создание условий эффективного отвода тепла, выделяющегося при формировании гидрата, требуют особого подхода для аппаратурного оформления установок по получению газовых гидратов. Таким образом, ключевым элементом газогидратных технологий является реактор для получения газового гидрата, и, прежде всего, от эффективности его работы будет зависеть эффективность всей технологической цепочки процесса.

Лабораторные способы получения гидратов можно разделить на следующие группы:

- в пористой среде/кернах для имитации пластовых условий;
- в замкнутых реакторах (из жидкой фазы или льда, «сухой воды» и т.д.);
- в проточных реакторах при подаче воды (раствора) и газа;
- в трубопроводе для имитации процессов добычи и транспортировки углеводородов.

Лабораторные установки для моделирования гидрат-содержащих образцов и методы моделирования гидратообразования в пористой среде/кернах для имитации пластовых условий достаточно емко описаны в работе [28]. Из отечественных научных групп, занимающихся разработкой установок для моделирования процесса гидратообразования, следует отметить группы под руководством докторов наук А. Ю. Манакова и А. Д. Дучкова (ИНХ СО РАН и ИНГГ СО РАН, г. Новосибирск) [29, 30], а также группу Е. М. Чувиллина (Сколковский институт науки и технологий, г. Москва) [31]. Установки такого типа, во-первых, достаточно подробно освещены в литературе; во-вторых, реакторы, разработанные для лабораторных нужд, малоэффективны при наработке большого количества газового гидрата и могут не подойти для масштабирования

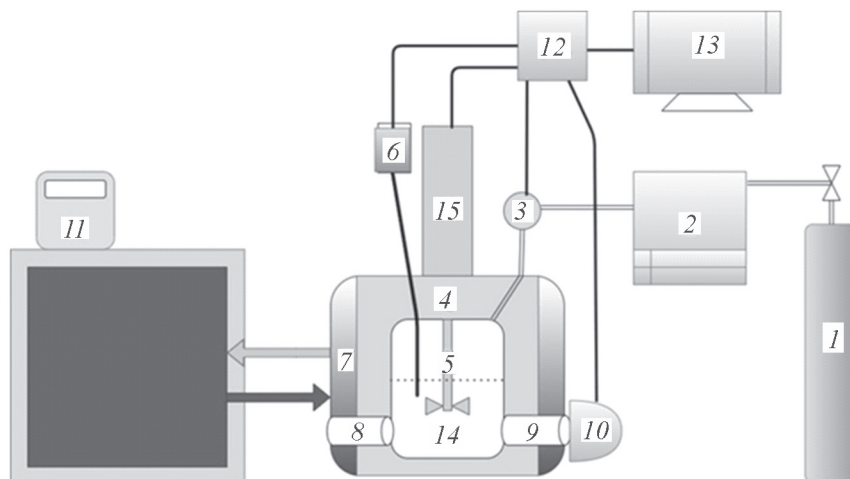
производства; в-третьих, в отечественной научной литературе основная масса обзоров по гидратной тематике посвящена фундаментальным основам процессов образования и разложения газовых гидратов, и встречается весьма мало статей по анализу лабораторных установок, не говоря уже о газогидратных технологиях. Например, с историческим экскурсом по развитию газогидратной тематики можно ознакомиться в работе [32], а наиболее полный и свежий отечественный обзор по комплексным исследованиям газовых гидратов опубликован в 2021 г. [33]. В то же время обзор по запатентованным технологическим решениям в области газовых гидратов был опубликован еще в 2008 г. [34], тогда как общее количество публикаций в этой области по данным Web of Science Core Collection за это время выросло примерно в три раза. Таким образом, в данном обзоре авторами были проанализированы особенности замкнутых и проточных реакторов для получения газовых гидратов с учетом перспективности их внедрения в нефтегазовую промышленность России, а также моделирование гидратообразования в трубопроводе.

### Получение гидратов в замкнутых реакторах

Под реакторами замкнутого типа подразумеваются автоклавы высокого давления, где гидрат получают при смешивании газа и определенного постоянного количества воды/раствора/льда.

На рис. 1 показана схема типичного реактора с мешалкой (электропривод в сочетании с магнитной муфтой). Типичное аппаратное оформление способа получения гидратов при механическом перемешивании состоит из: реактора (4), в которого вмонтированы мешалка (5), датчик давления (3) и термopара (6), системы подачи газа (1–2), и внешняя «рубашка» системы термостатирования (7, 11) [35, 36]. Также для контроля процесса гидратообразования подключаются дополнительные измерительные приборы (фото-видео фиксация (8–10) [36], ИК- или КР-зонды [37] и т.д.).

В работе [38] исследована эффективность получения гидрата метана в зависимости от количества и типа лопастных перемешивающих элементов на валу мешалки при изменении объема реактора специальной перегородкой (поршнем). На рис. 2 схематически показан реактор, который оснащен датчиком давления (1), термopарой (2), каналом для ввода газа (3), мешалкой на электроприводе (4) и специальной перегородкой (5). Авторы работы убедительно представили эффективность образования гидратов при перемешивании приведенным типом мешалки.



**Рис. 1.** Схема реактора с мешалкой [36]: 1 — баллон с газом; 2 — газовая панель; 3 — датчик давления; 4 — автоклав; 5 — мешалка; 6 — термопара; 7 — контур термостатирования; 8 — сапфировое окошко для подсветки; 9 — сапфировое окошко для видеосъемки; 10 — видеокамера; 11 — термостат; 12 — блок управления; 13 — компьютер, 14 — раствор, 15 — магнитная муфта и электромотор.

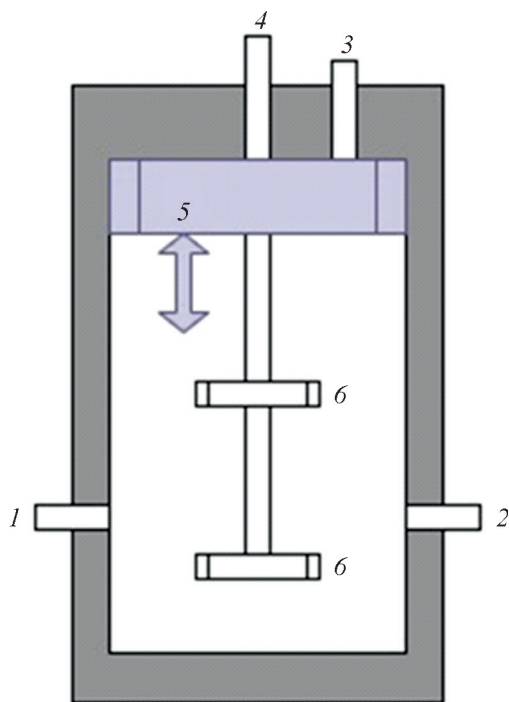
Несмотря на высокую скорость образования гидратов в вышеописанных реакторах, получаемые гидраты имеют рыхлую снегоподобную структуру и могут содержать пузырьки газа. Следует отметить, что при увеличении масштаба реактора может сни-

зиться эффективность перемешивания вследствие прилипания гидрата к стенке реактора и лопастям мешалки, в том числе будет возникать нагрузка на лопасти мешалки из-за уплотнения водно-гидратной массы. К тому же реализация эффективного перемешивания требует высоких энергозатрат.

Отечественные разработки для получения гидратов представлены в основном замкнутыми реакторами; например, в работе [39] для увеличения газо-жидкостного контакта и эффективного теплоотвода при образовании гидратов реактор оснащен множеством металлических пластин. Данное решение отлично подходит для лабораторных исследований, однако при увеличении масштабов реактора увеличится и металлоемкость установки, а также встанет вопрос выгрузки готового гидрата.

Решение данного вопроса предлагается, например, в патенте [40]. Для этого нижняя часть реактора оснащается шнековыми механизмами, направляющими гидрат в накопительную часть. В разработке предложено получение гидратов из различных фракций льда при термоциклировании реакторов барабанного типа с внутренней полимерной обмоткой (для устранения прилипания гидратов) и встроенным контуром охлаждения/нагрева, использующим естественный холод. Данное решение хорошо подходит для холодных регионов России и позиционируется как мобильная установка. Однако недостатком данного решения, как и большинства реакторов замкнутого типа, является длительное время формирования гидратов.

В работе [41] представлена концептуальная схема производственного цеха по получению гидратов изо-



**Рис. 2.** Схема реактора с двумя импеллерами [38]: 1 — датчик давления; 2 — термопара; 3 — канал подачи газа; 4 — вал мешалки; 5 — специальная перегородка для изменения внутреннего объема реактора; 6 — импеллеры.

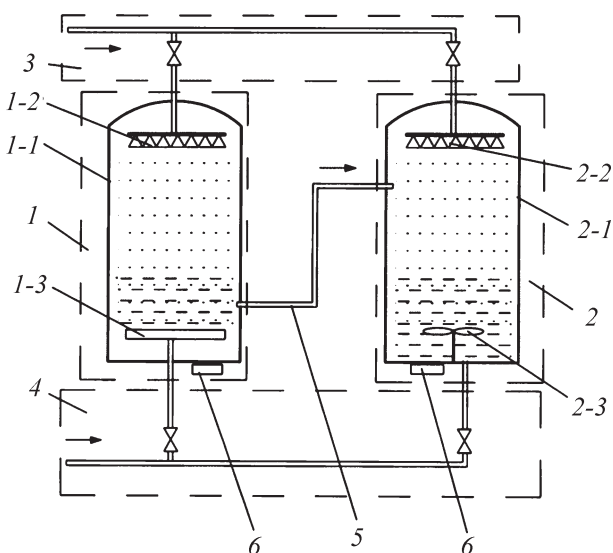
льда в замкнутых реакторах при их перемещении из холодного отсека в теплый с помощью механизированной установки. По сути, предложено преобразование процесса получения гидратов в отдельном реакторе при термоциклировании в непрерывный технологический процесс за счет увеличения количества реакторов.

Таким образом, лабораторные реакторы замкнутого типа имеют ряд существенных недостатков. Тем не менее, они все еще рассматриваются в качестве прототипа для создания новых более эффективных установок по получению газовых гидратов.

### Получение гидратов в проточных реакторах

Под проточными реакторами подразумеваются специальные системы, в которых процесс получения гидратов осуществляется путем смешивания газа и воды/раствора при порционной или непрерывной подаче, а гидрат-содержащая суспензия отводится на дальнейшую обработку.

Схему каскада двух последовательных реакторов, где совмещены процессы барботаж, перемешивания и впрыскивания, предложили китайские разработчики [42]. Из схемы (рис. 3), видно, что оба реактора оснащены системой впрыскивания воды в верхней части. В первом реакторе формируется водно-гидратная смесь при пробулькивании газа через воду посредством широкого сопла, после чего



**Рис. 3.** Схема каскада двух последовательных реакторов [42]: 1, 2 — контур термостатирования; 1-1 — реактор №1; 2-1 — реактор №2; 1-2, 2-2 — система впрыскивания воды; 1-3 — сопло для подачи газа; 2-3 — мешалка; 3 — контур подготовки воды; 4 — контур подготовки газа; 5 — канал подачи гидратной суспензии; 6 — ультразвуковой генератор.

смесь подается через специальный канал (5) во второй реактор с перемешивающим устройством для дальнейшего дозревания гидрата. Кроме того, реакторы оборудованы ультразвуковым генератором (6) в нижней части, чтобы действием ультразвуковых волн разрушать гидратные агломераты и вводить непрореагировавшую воду в реакцию. Однако, по описанию данной разработки не вполне понятна процедура отвода готового гидрата.

В патенте [27] представлена барботажная установка для получения газовых гидратов. Авторы совместили перемешивание и барботирование газа через раствор. Данный реактор оснащен двумя мешалками и разделен кольцом на верхнюю и нижнюю части, которые сообщаются между собой через клапан в кольце. Посредством специального сопла снизу реактора газ барботируется через объем воды. При этом образуются гидраты в виде хлопьев, которые за счет меньшей плотности всплывают на поверхность воды и через специальную трубку отводятся на следующую стадию обработки.

Реактор для получения газовых гидратов с системой ввода жидкой фазы (воды) в объем газовой фазы (метан или природный газ) был разработан японскими учеными [43]. Реактор оборудован клапанами для впрыскивания воды, которые расположены в его верхней части. В случае налипания гидрата на клапана производится его отделение с помощью нагревательных элементов. По мере увеличения объема водно-гидратной смеси, некоторая ее часть выводится из реактора через патрубок для дальнейшей обработки. Также у авторов работы [43] имеется патент РФ на разработанную установку по получению газовых гидратов и устройства их обезвоживания [44].

Проточный реактор по типу [44] с производительностью 5 т/сутки реализован в Японии для получения гидратных гранул, пригодных для транспортировки [13]. Опытно-промышленная установка делится на пять основных технологических секций (рис. 4): лабораторная секция, где осуществляется управление и мониторинг производства и отгрузки; секция подготовки и подачи реагентов (газ, вода) в производственные и охладительные секции; производственная секция, состоящая из реактора, где формируется гидратная суспензия, которая подвергается обезвоживанию в системах удаления воды и далее прессуется в пеллеты; охладительная секция, где происходит выработка холода путем регазификации сжиженного природного газа; секция отгрузки, где посредством шнековых линий осуществляется перевод гидратных пеллет в рефрижераторы. Следует отметить, что на данном заводе в Японии была успешно отработана технология транспортировки



Рис. 4. Опытно-промышленный завод в Японии по получению гидратных пеллет [13].

газа в гидратной форме наземным транспортом. Однако, в последнее время в открытом доступе нет информации о судьбе данного проекта.

Авторы патента [45] предложили решение проблемы прилипания гидратных частиц к стенке реактора использованием различных скребков. На рис. 5 показана схема реактора, состоящего из корпуса, к которому подсоединены контуры подачи газа и воды, открывающейся верхней крышки, скребка, вращающегося внутри корпуса реактора, и двигателя для обеспечения движущей силы скребка. Гидратные частицы, прилипающие к внутренним поверхностям корпуса реактора и верхней крышки, могут быть удалены вращением скребка, при этом сам скребок выполняет функцию перемешивания. С нижней части реактора осуществляется подача воды и барботирование газа через воду. Полученная гидратная суспензия выгружается из реактора через выпускное отверстие, соединенное с верхней крышкой, и затем направляется на дальнейшее обезвоживание. Однако в патенте не указаны параметры реактора и его производительность. Кроме того, есть вероятность закупоривания выпускного отверстия гидратной суспензией.

В вышеописанных проточных реакторах формируется только промежуточный продукт в виде водно-гидратной суспензии, которая подвергается дальнейшему обезвоживанию, дозреванию гидрата и формовке.

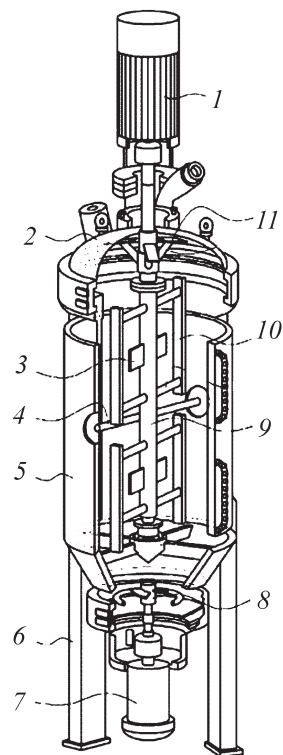
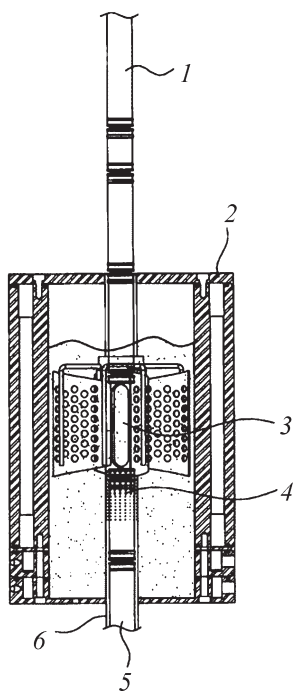


Рис. 5. Схема реактора со скребками [45]: 1 — двигатель мешалки; 2 — верхняя крышка; 3 — мешалка; 4 — термopapa; 5 — корпус реактора; 6 — опора реактора; 7 — двигатель гребного винта; 8 — гребной винт; 9 — вращающаяся ось мешалки; 10 — лопатка скребка; 11 — лопатка верхнего скребка.

Авторы [46] запатентовали устройство, в котором обезвоженный плотный гидрат формируется из суспензии непосредственно внутри одного реактора (рис. 6). Сама установка состоит из блока управления, системы подачи воды и газа, смесителя, охлаждающей установки, реактора, прессующего блока, гранулятора и хранилища гидратных гранул. Внутри реактора вмонтирован двухцилиндровый блок, который уплотняет сформированную гидратную суспензию в соединительной перфорированной трубе. Верхний и нижние поршни работают на вытягивание достаточного количества суспензии в соединительную трубку, далее действуют на сжатие для обезвоживания и уплотнения гидрата, затем наступает этап извлечения прессованного гидрата, который гранулируется и отводится в специальное хранилище. Отдельных процессов обезвоживания и формования суспензии не требуется.

Таким образом, вышеописанные проточные типы реакторов в настоящее время являются наиболее перспективными, поскольку при соответствующем улучшении эффективности процесса гидратообразования наработка газовых гидратов может протекать в непрерывном режиме при постоянной подаче газа и воды/раствора.



**Рис. 6.** Схема реактора со встроенным прессующим устройством [46]: 1 — верхний поршень; 2 — корпус реактора; 3 — крупная перфорация для суспензии; 4 — мелкая перфорация для отвода воды; 5 — нижний поршень; 6 — соединительная труба.

### Моделирование гидратообразования в трубопроводе

Лабораторное моделирование гидратообразования в трубопроводе в основном связано с разработкой химических добавок, таких как антиагломеранты и ингибиторы гидратообразования для нужд нефтегазовых компаний. Для их исследования используются специальные стендовые установки, например, системы качающихся ячеек Sapphire Rocking Cell (RCS, PSL Systemtechnik) [47] и rock-flow cell [48]. Принцип работы системы основан на постоянном перемещении испытательных ячеек, находящихся под давлением газа при заданной температуре, за счет их отклонения от горизонтального положения в определенном угловом диапазоне (качании). В процессе качания обеспечивается перемешивание содержимого. Данные ячейки являются наиболее простыми и эффективными для моделирования условий реального трубопровода.

В работе [49] описана лабораторная экспериментальная установка для изучения образования газогидратных суспензий и их транспортных свойств. Данная опытная установка состоит из холодильной машины, реактора и циркуляционного гидравлического контура, который снабжен циркуляционным насосом, позволяющим перекачивать взвеси газовых гидратов в условиях промышленного трубопровода для исследования транспортных свойств полученных суспензий. Данная разработка защищена патентом РФ [50].

В настоящее время в нефтегазовой промышленности растет понимание того, что гидратные частицы в потоке сами по себе не обязательно являются проблемой. Если частицы не осаждаются на стенках трубопровода или оборудования и не оказывают большого влияния на характеристики потока (то есть их концентрация не слишком велика и влияние на вязкость потока флюидов мало), они способны перекачиваться вместе с остальными флюидами, не создавая проблемной ситуации и не образуя пробки. Таким образом, одним из способов стабилизации потока флюидов является контролируемый процесс образования частиц газовых гидратов, которые в ходе транспортировки не подвергались бы агломерации с формированием пробки и не осаждались бы на стенках трубопровода. В связи с этим, в последнее время за рубежом все больший интерес вызывает технология создания гидрат-содержащего потока в трубопроводе, так называемые «холодный поток» (Cold Flow) и гидратный поток (HydraFlow) [51].

Суть технологии Cold Flow заключается в контролируемом получении «сухих» частиц гидрата (вся вода переводится в гидратное состояние) в



отдельном реакторе [52]. Полученные гидратные частицы предлагается транспортировать одновременно с нефтью, а для контроля потока в трубопроводе — использовать устройства внутри/снаружи трубопровода для создания механического воздействия или акустической вибрации (пьезоэлектрические вибрирующие экраны) [53].

Технологию Hydraflow следует отличать от концепции холодного течения «сухих» гидратов (Cold Flow), поскольку Hydraflow позволяет образовывать гидраты в присутствии избытка воды за счет предотвращения агломерации частиц гидратов (обычно за счет антиагломерирующих добавок) [54]. Следовательно, в контролируемом потоке одновременно существуют нефть, вода, гидрат и газ.

Авторами данного обзора предложен способ намеренного получения газовых гидратов (даже вне зоны их стабильности) и создания контролируемого потока гидрат-содержащей нефти при добыче и транспортировке нефти с высоким газовым фактором без ее разгазирования. Основной особенностью изобретения является контроль гидратообразования путем подбора специальных реагентов — термодинамических промоторов гидратообразования и их оптимальных концентраций для обеспечения стабильности гидратов и безопасного режима транспортировки нефти [55]. Тем самым исключается необходимость в дорогостоящих технологиях физического/химического ингибирования гидратообразования и одновременно улучшается практичность многофазного транспорта.

Таким образом, в настоящее время решены технические проблемы, возникающие при получении газовых гидратов, такие как прилипание гидрата к стенке реактора, закупоривание барботирующего сопла и впрыскивающих устройств, отведение и обезвоживание гидратной суспензии, гранулирование. Однако лимитирующей стадией внедрения гидратных технологий все еще остается именно медленный процесс получения газового гидрата. Одним из наиболее перспективных путей решения данной проблемы является разработка специальных реагентов – промоторов гидратообразования.

### **Разработка и использование промоторов гидратообразования**

Как уже упоминалось выше, хранение и транспортировка природного газа в форме его клатратных гидратов на сегодняшний день является многообещающим направлением в развитии газовой отрасли. Однако для реализации этого направления требуется решение таких вопросов, как эффективное снижение адгезии гидратов к внутренним поверхностям

технологических аппаратов, уменьшение окклюзии воды образующейся гидратной массой, управление кинетикой образования и разложения гидратов и пр. [32]. Одним из подходов к решению данных вопросов может быть использование реагентов, целенаправленно влияющих на процессы гидратообразования. В случае хранения газа и его транспортировки в форме гидратов, находящихся в метастабильном состоянии, важна селективность реагентов именно к процессу образования: разложение гидратов данные вещества ускорять не должны.

Промоторы бывают двух типов — термодинамические и кинетические. Термодинамические промоторы представляют собой соединения, которые изменяют/сдвигают равновесные условия образования газовых гидратов в область более низких давлений и высоких температур (тетрагидрофуран, циклопентан, иодистый метил, метил-*трет*-бутиловый эфир, 1,4-диоксан, 1,3-диоксолан и др. [56, 57]). Однако, объемное содержание газа в гидрате неизбежно снижается за счет включения молекул данных промоторов в часть полостей гидратного каркаса. Кинетические промоторы представляют собой добавки, которые помогают повысить скорость образования гидратов без влияния на термодинамику. Таким образом, условия образования гидратов ( $T$  и  $P$ ) и структура гидратов не будут затронуты добавкой кинетических промоторов. К известным промоторам этого типа относятся некоторые ПАВ (анионные, катионные и неионогенные, например додецилсульфат натрия [58], цетилтриметиламмонийбромид [59] и др.), аминокислоты (лейцин [60], гистидин [61] и др.), некоторые полимеры (различные целлюлозы [62], крахмалы [63], поливиниловый спирт [64], натриевые соли полиакрилатов [65]). Использование данных промоторов как в индивидуальном виде, так и в виде композиций в той или иной степени приводит к уменьшению времени и переохлаждения, требуемых для образования газовых гидратов, и увеличению скорости их роста. Следует отметить, что до сегодняшнего дня практически не проводилось систематического изучения зависимости активности промотора (индукционный период, переохлаждение, скорость роста при заданных температуре и/или давлении) от его структуры.

Для хранения и транспортировки газов в форме метастабильных газовых гидратов требуется быстрое формирование гидратной фазы и ее последующее замедленное разложение. Одним из перспективных направлений здесь является использование наночастиц различной природы, поскольку они так же, как ПАВ способны ускорять формирование газовых гидратов, практически не влияя (в отличии от ПАВ) на кинетику их разложения.

Итак, рассмотрим некоторые примеры ускорения гидратообразования введением в систему твердых частиц (часто в присутствии ПАВ). Считается, что основным фактором, способствующим ускорению гидратообразования в системах с порошками (обычно в виде их суспензий в воде или в качестве пористой среды), является уменьшение активационного барьера при нуклеации гидрата на контакте с твердой поверхностью, что увеличивает скорость нуклеации и уменьшает время индукции образования гидрата. Применимость данного подхода продемонстрирована на достаточно большом количестве примеров [66–73], однако систематическое изучение влияния химического состава и структуры поверхности твердых частиц, выступающих в роли центров кристаллизации, практически не проводилось, и работы такого рода в основном являются обзорными [74–77]. При изучении донных отложений (глин) была обнаружена их высокая активность по отношению к формированию гидратов за счет наличия в них большого количества органических соединений [66]. В работах [70, 73, 78, 79] был продемонстрирован синергетический эффект добавок ПАВ в водную суспензию нанопорошков (добавление только ПАВ (додecilсульфата натрия, цетилтриметиламмоний-бромид, биосурфактантов) или только порошка серебра, меди, оксида меди или глины было менее эффективным, чем их совместное использование). Даже беглый взгляд на приведенную литературу позволяет понять, что промотирование формирования газовых гидратов введением твердых частиц применимо для гидратов различных газов, таких как, например, метан, природный газ, CO<sub>2</sub>. Список не ограничивается приведенными газами и может быть значительно расширен путем проведения систематического изучения данного явления и выявления закономерностей промотирования гидратов на различных поверхностях. Это может позволить не только улавливать попутный нефтяной газ или проводить секвестрацию CO<sub>2</sub>, но и разделять газовые смеси (за счет преимущественного ускорения промотором роста гидрата определенного газа).

Наряду с введением в систему активных центров нуклеации гидратов при решении вопросов промотирования гидратообразования не менее важное значение имеет увеличение поверхности контакта газ–жидкость (газ–жидкость–субстрат) [80, 81]. Для решения этого вопроса используются водные микрокапельные системы, стабилизированные гидрофобизированным наноразмерным кремнеземом («сухая вода») [82–84]. В работах [85–90] показано, что использование гелеобразователей (поливиниловый спирт, желлановая камедь, полисахариды) позволяет достичь высокой скорости роста газового

гидрата и предотвратить разрушение дисперсий после их диссоциации (что неминуемо происходит в случае «сухой воды») [91, 92]. Тем не менее, вопрос поиска гелеобразователя, использование которого позволило бы получать водную дисперсную систему, устойчивую к образованию-диссоциации гидратов с сохранением высокой скорости роста гидратов и с низкой стоимостью, остается актуальным. Необходимо оптимизировать условия получения гидрата так, чтобы процесс получения происходил с максимальной скоростью. Более полный обзор по гетерогенным промоторам гидратообразования и по гидратам в целом представлен в работе [33].

Относительно недавно был описан новый класс промоторов гидратообразования на основе этилендиаминтетраацетамида (рис. 7) [36].

Данный класс промоторов был разработан в группе М. А. Варфоломеева (Казанский федеральный университет, г. Казань) при поиске методов ускорения образования гидратов метана. Показано, что в статических условиях 1%-ный + водный раствор этилендиаминтетраацетамида в сравнении с чистой водой повышает температуру образования гидрата метана с –14°C до –3.2°C (снижает переохладение, требуемое для нуклеации гидрата), уменьшает время индукции гидратообразования в четыре раза, увеличивает скорость роста гидрата и степень превращения воды в гидрат. Отмечено, что в отличие от промоторов на основе ПАВ, данное соединение не вызывает пенообразования при формировании/диссоциации гидратов, что имеет большое значение для управления данными процессами. Отдельно следует подчеркнуть, что данный промотор синтезируется с использованием коммерчески доступных и дешевых реагентов методами классического органического синтеза без выделения промежуточных веществ, что позволяет достаточно легко провести процесс масштабирования разработанной методики его получения.

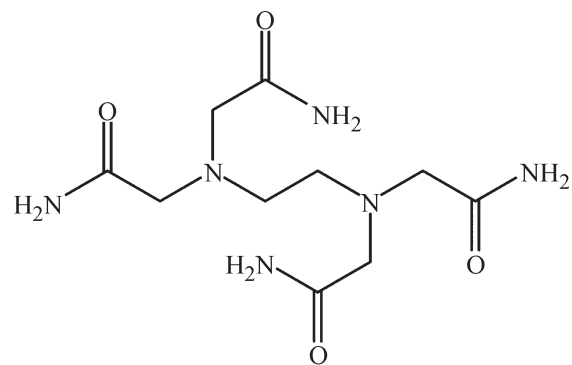
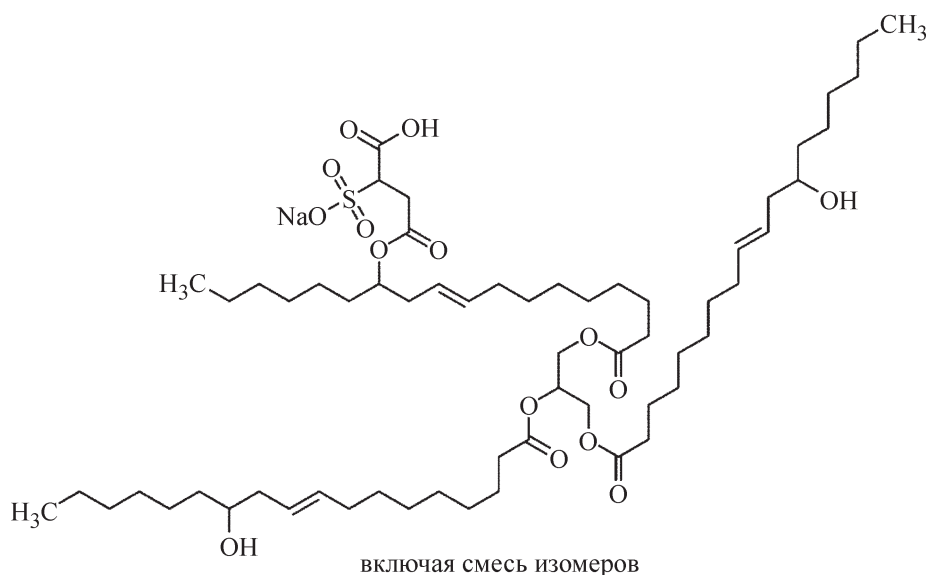


Рис. 7. Структурная формула этилендиаминтетраацетамида.



**Рис. 8.** Промотор гидратообразования на основе касторового масла.

Так же на момент написания данной публикации в Казанском федеральном университете в рамках научного центра международного уровня «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты» ведутся работы по поиску новых экологически приемлемых эффективных промоторов гидратообразования на основе касторового масла. Так было получено новое соединение — сульфированное касторовое масло, способное эффективно промотировать процесс образования газовых гидратов (рис. 8) [93].

Данное соединение также практически не образует пену, является биоразлагаемым, т.е. экологически приемлемым, и обладает улучшенным профилем безопасности для живых организмов в сравнении с известным промотором гидратообразования — додецилсульфатом натрия.

Таким образом можно сделать вывод, что развитию гидратных технологий хранения и транспортировки газа посвящено достаточно большое количество работ. Данная технология видится авторам достаточно перспективной для ее реализации в России, однако лишь при условии разработки эффективного способа перевода газа в гидратное состояние, в том числе за счет использования специальных реагентов — промоторов гидратообразования.

### Заключение

На основе проведенного обзора можно сделать вывод, что внедрение гидратной технологии хранения и транспортировки газов может решить ряд таких проблем хозяйственной деятельности человека, как утилизация попутного нефтяного газа, секве-

страция углекислого газа и опреснение воды. Использование естественного холода для охлаждения реактора и хранения полученных гидратов (Арктика, Северные регионы России) в комбинации с разработанными промоторами гидратообразования может существенно снизить затраты энергии и упростить вышеописанные технологии получения гидратов. Пути возможной реализации гидратной технологии на территории РФ приведены ниже.

Реализация проекта мобильной установки для хранения и транспортировки природного газа, включая ПНГ, на малых и средних удаленных месторождениях, где не рентабельно строительство трубопровода;

Реализация проекта мобильной установки для разделения ценных компонентов, хранения и транспортировки природного газа, включая ПНГ, на малых и средних удаленных месторождениях, где отсутствует инфраструктура для глубокой переработки ПНГ;

Реализация проекта мобильной установки для утилизации газов, богатых диоксидом углерода, на малых и средних удаленных месторождениях;

Реализация проекта мобильной установки для опреснения воды на малых и средних удаленных месторождениях, где отсутствует инфраструктура.

### Финансирование работы

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект FZSM-2021-0025).

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Семенов Матвей Егорович, к.т.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4952-7992>

Павельев Роман Сергеевич, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3195-1218>

Стопорев Андрей Сергеевич, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2323-0151>

Замрий Анатолий Владимирович, исп. директор Межотраслевого экспертно-аналитического центра Союза нефтегазопромышленников России (МЭАЦ СНГПР), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3081-9773>

Черных Сергей Петрович, ст. советник Межотраслевого экспертно-аналитического центра Союза нефтегазопромышленников России (МЭАЦ СНГПР), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1624-3272>

Викторова Наталья Васильевна, ст. советник Межотраслевого экспертно-аналитического центра Союза нефтегазопромышленников России (МЭАЦ СНГПР), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0799-2466>

Варфоломеев Михаил Алексеевич, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8578-6257>

### Вклад авторов

М. Е. Семенов, А. С. Стопорев, А. В. Замрий и С. П. Черных провели сбор литературных данных и написали раздел по технологиям гидратообразования. М. А. Варфоломеев, Р. С. Павельев и Н. В. Викторова провели сбор литературных данных и написали раздел по промоторам гидратообразования.

### Список литературы

1. Veluswamy H. P., Kumar A., Seo Y., Lee J. D., Linga P. A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates // *Applied Energy*. 2018. V. 216. P. 262–285. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.059>
2. Leveraging natural gas to reduce greenhouse gas emissions, Center for climate and energy solutions, June, 2013. URL: <https://www.c2es.org/site/assets/uploads/2013/06/leveraging-natural-gas-reduce-ghg-emissions.pdf> (дата обращения 28.05.2021)
3. Makal T. A., Li J. R., Lu W., Zhou H. C. Methane storage in advanced porous materials // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. N 23. P. 7761–7779. <https://doi.org/10.1039/C2CS35251F>
4. Якушев В. С., Квон В. Г., Долгаев С. И., Истомин В. А. Анализ конкурентных преимуществ гидратных технологий в газовой промышленности // *Аналитик-2009*. Сб. науч.-техн. обзоров. М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2010. 314 с.
5. Gudmundsson J., Mork M., Graf O. Hydrate non-pipeline technology // *Proceeding of 4-th International Conference on Gas Hydrates*. Yokogama, Japan, 2002. N 4. P. 997–1002.
6. Шуц Е. Ю., Корякина В. В. Газовые гидраты : краткий информационный обзор современных зарубежных исследований // *Газовая промышленность*. 2020. №12. С. 24–32.
7. Долгаев С. И., Квон В. Г., Истомин В. А., Герасимов Ю. А., Тройникова А. А. Сравнительные экономические характеристики гидратной транспортировки природного газа // *Вести газовой науки*. 2018. Т. 1. С. 100–116.
8. Babu P., Bollineni C., Daraboina N. Energy analysis of methane-hydrate-based produced water desalination // *Energy Fuels*. V. 2021. N 35. P. 2514–2519. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03550>
9. Parul Sahu. Clathrate hydrate technology for water reclamation: Present status and future prospects // *J. of Water Process Engineering*. 2021. V. 41. I. 102058. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102058>
10. Javanmardi J., Nasrifar Kh., Najibi S. H., Moshfeghian M. Economic evaluation of natural gas hydrate as an alternative for natural gas transportation // *Applied Thermal Engineering*. 2005. V. 25. N 11–12. P. 1708–1723. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2004.10.009>
11. Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Farahani M. V., Takeya S., Ruppel C., Yang J., English N. J., Schicks J. M., Edlmann K., Mehrabian H., Aman Z. M., Tohidi B. Gas hydrates in sustainable chemistry // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. N 15. P. 5225–5309. <https://doi.org/10.1039/C8CS00989A>
12. Kanda H. Economic study on natural gas transportation with natural gas hydrate (NGH) pellets // *Proceeding of the 23rd World Gas Conference*. Amsterdam, Netherlands, 2006. <http://members.igu.org/html/wgc2006/pdf/paper/add10399.pdf> (дата обращения 28.05.2021)
13. Nakai S. Development of natural gas hydrate (NGH) supply chain // *International Gas Union World Gas Conference Papers*. 2012. V. 4. P. 3040–3049.
14. Gudmundsson J., Borrehaug A. Frozen hydrate for transport of natural gas // *Proceed of the 2nd international conference on gas hydrates*. Toulouse, France. 1996. N 2. P. 415–422.
15. Chang S. Comparing exploitation and transportation technologies for monetisation of offshore stranded gas // *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, Jakarta, Indonesia, April 2001. SPE-68680-MS. <https://doi.org/10.2118/68680-MS>
16. Najibi H. Rezaei R., Javanmardi J., Nasrifar Kh., Moshfeghian M. Economic evaluation of natural gas

- transportation from Iran's South-Pars gas field to market // *Applied Thermal Engineering*. 2009. V. 29. N 10. P. 2009–2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.10.008>
17. *Taheri Z., Shabani M. R., Nazari K., Mehdizadeh A.* Natural gas transportation and storage by hydrate technology: Iran case study // *J. of Natural Gas Science and Engineering*. 2014. V. 21. P. 846–849.  
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.09.026>
  18. *Semenov A. P., Medvedev V. I., Gushchin P. A., Kotelev M. S., Yakushev V. S., Stoporev A. S., Sizikov A. A., Ogienko A. G., Vinokurov V. A.* Phase equilibrium for clathrate hydrate formed in methane + water + ethylene carbonate system // *Fluid Phase Equilibria*. 2017. V. 432. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.10.015>
  19. *Verrett J., Posteraro D., Servio P.* Surfactant effects on methane solubility and mole fraction during hydrate growth // *Chem. Engineering Science*. 2012. V. 84. P. 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.08.009>
  20. *Xiao P., Yang X.-M., Sun C.-Y., Cui J.-L., Li N., Chen G.-J.* Enhancing methane hydrate formation in bulk water using vertical reciprocating impact // *Chem. Engineering J.* 2018. V. 336. P. 649–658.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.020>
  21. *Kozo Y., Tetsuro F., Takahiro K., Yuichi K.* Production method for gas hydrates and device for producing same // Patent GB, N 2347938A. 2000.
  22. *Tang L.-G., Li X.-S., Feng Z.-P., Lin Y.-L., Fan S.-S.* Natural Gas Hydrate Formation in an Ejector Loop Reactor: Preliminary Study // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006. V. 45. N 23. P. 7934–7940.  
<https://doi.org/10.1021/ie0609259>
  23. *Luo Y.-T., Zhu J.-H., Fan S.-S., Chena G.-J.* Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column // *Chem. Engineering Science*. 2007. V. 62. N 4. P. 1000–1009. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.11.004>
  24. *Lv Q.-N., Li X.-S., Xu C.-G., Chen Z.-Y.* Experimental investigation of the formation of cyclopentane-methane hydrate in a novel and large-size bubble column reactor // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2012. V. 51. N 17. P. 5967–5975.  
<https://doi.org/10.1021/ie202422c>
  25. *Murakami T., Kuritsuka H., Fujii H., Mori Y.H.* Forming a structure-H hydrate using water and methylcyclohexane jets impinging on each other in a methane atmosphere // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. N 3. P. 1619–1625.  
<https://doi.org/10.1021/ef800880f>
  26. *Rossi F., Filipponi M., Castellani B.* Investigation on a novel reactor for gas hydrate production // *Applied Energy*. 2012. V. 99. P. 167–172.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.005>
  27. *Yuichi K., Masahiro T., Shigeru N.* Apparatus and method for producing gas hydrate // Patent JP, N 2006160833. 2006.
  28. *Manakov A. Yu., Duchkov A. D.* Laboratory modeling of hydrate formation in rock specimens (a review) // *Russ. Geol. Geophys.* 2017. V. 58. N 2. P. 240–252.  
<https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.01.023>
  29. *Duchkov A. D., Manakov A. Yu., Kazantsev S. A., Permyakov M. E., Ogienko A. G.* Thermal conductivity measurement of the synthetic samples of bottom sediments containing methane hydrates // *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*. 2009. V. 45. P. 661–669.  
<https://doi.org/10.1134/S1069351309080060>
  30. *Adamova T. P., Manakov A. Y., Stoporev A. S.* Laboratory reactor for visual examination of formation/decomposition of gas hydrates in water-oil systems // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. P. 607–613.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427219050045>
  31. *Chuvilin E. M., Grebenkin S. I.* Experimental estimation of gas permeability of gas-saturated sediments during hydrate formation and freezing // *Earth's Cryosphere*. 2015. V. 19. N 2. P. 67–74.
  32. *Kuznetsov F. A., Istomin V. A., Rodionova T. V.* Gas hydrates: History, modern state, prospects for investigations // *Rossijskij Khimicheskij Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obschestva Im. D. I. Mendeleeva)*. 2003. V. 47. N 3. P. 5–19.
  33. *Манаков А. Ю., Стопорев А. С.* Актуальные аспекты физической химии газовых гидратов и их технологического применения // *Успехи химии*. 2021. Т. 90. № 5. С. 566–600. <https://doi.org/10.1070/RCR4986>
  34. *Якушев В. С., Квон В. Т., Герасимов Ю. А., Истомина В. А.* Современное состояние газогидратных технологий: Обз. инф. М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2008. 88 с.
  35. *Oyama H., Ebinuma T., Nagao J., Narita H.* Phase behavior of TBAB Semiclathrate hydrate crystal under several vapor components // *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008)*. Vancouver, British Columbia, Canada. 2008. July 6–10.
  36. *Farhadian A., Varfolomeev M. A., Abdelhay Z., Emelianov D., Delaunay A., Dalmazzone D.* Accelerated Methane Hydrate Formation by Ethylene Diamine Tetraacetamide As an Efficient Promoter for Methane Storage without Foam Formation // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2019. V. 58. N 19. P. 7752–7760. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00803>
  37. *Rauh F., Mizaikoff B.* Spectroscopic methods in gas hydrate research // *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2012. V. 402. N 1. P. 163–173.  
<https://doi.org/10.1007/s00216-011-5522-1>
  38. *Longinos S.N., Parlaktuna M.* Kinetic analysis of dual impellers on methane hydrate formation // *Intern. J. of Chem. Reactor Engineering*. 2021. V. 19. N 2. P. 155–165. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0231>
  39. *Мельников В. П., Нестеров А. Н., Феклистов В. В.* Устройство для получения газогидратов // Патент РФ, № 2166348. 2001. Бюл. № 13.
  40. *Семенов М. Е., Портнягин А. С., Шиц Е. Ю.* Способ получения гидратов из природного газа и льда // Патент РФ, № 2714468. 2020. Бюл. № 5.
  41. *Семенов М. Е., Шиц Е. Ю., Портнягин А. С.* Способ получения гидратов природного газа и разработка на его основе концептуальной технологической схемы процесса их производства // *Транспорт и хранение*

- нефтепродуктов и углеводородного сырья, 2016. № 3. С. 53–58.
42. *Wenling J., Hancheng S., Linbo Z.* Two-stage series reactor for synthesis of natural gas hydrates // Patent CN, N 101113379A. 2008.
43. *Toshiaki N., Naoto M., Satoshi Y.* Method and apparatus for producing clathrate hydrate // Patent JP, N 2006089419A. 2006.
44. *Катох Ю., Нагамори С., Ивасаки Т., Араи Т., Хоригути К., Мураяма Т., Токиносу А., Такахаси М., Ямаки Т.* Установка для получения гидрата газа и устройство для его обезвоживания // Патент РФ, № 2415699. 2011. Бюл. № 10.
45. *Lee J. D., Kang K. C., Hong S. Y., Lim J. I., Jang S. Y., Hong S. B., Kim H. K., Woo T. K., Kim S. M.* Method and apparatus for improving heat transfer and reaction efficiency of gas hydrate reactor using scraper // Patent US, N 10023821B2. 2018.
46. *Lee J. D., Kim H. J., Kim S. R., Hong S. Y., Park H. O., Ha M. K., Jeon S. K., Ahn H., Woo T. K.* Apparatus and method for continuously producing and pelletizing gas hydrates using dual cylinder // Patent US, N 20110064643A1. 2011.
47. *Stoporev A. S., Semenov A. P., Medvedev V. I., Sizikov A. A., Gushchin P. A., Vinokurov V. A., Manakov A. Y.* Visual observation of gas hydrates nucleation and growth at a water — organic liquid interface // J. of Crystal Growth. 2018. V. 485. P. 54–68. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.01.002>
48. *Sa J.-H., Melchuna A., Zhang X., Morales R., Cameirao A., Herri J.-M., Sum A. K.* Rock-Flow Cell: An Innovative Benchtop Testing Tool for Flow Assurance Studies // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2019. V. 58. P. 8544–8552. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01029>
49. *Gulkov A. N., Gulkova S., Zemenkov Y. D., Lapshin V. D.* Gas hydrate suspensions formation and transportation research // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 357. 012002. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/357/1/012002>
50. *Лапишин В. Д., Гульков А. Н.* Комплекс для доставки природного газа потребителю // Патент РФ, № 2520220. 2014. Бюл. № 17.
51. *Straume E., Morales R. E. M., Sum A. K.* Perspectives on gas hydrates cold flow technology // Energy and Fuels. 2019. V. 33. N 1. P. 1–15. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02816>
52. *Lund A., Lysne D., Larsen R., Hjarbo K. W.* Method and system for transporting a flow of fluid hydrocarbons containing water // Patent US, N 6774276B1. 2004.
53. *LaChance J. W., Starkey M. G., Bond W. E.* Process for managing hydrate and wax deposition in hydrocarbon pipelines // Patent US, N 9868910B2. 2018.
54. *Azarinezhad R., Chapoy A., Anderson R., Tohidi B.* HYDRAFLOW: A Novel approach in addressing flow assurance problems // Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). Vancouver, British Columbia. Canada. July 6–10. 2008.
55. *Варфоломеев М. А., Стопорев А. С., Павельев Р. С., Семенов М. Е.* Способ транспортировки нефти с высоким газовым фактором с использованием контролируемого потока гидратов // Патент РФ, № 2757196. 2021. Бюл. № 29.
56. *Sowjanya Y., Prasad P. S. R.* Formation kinetics & phase stability of double hydrates of C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>: A comparison with pure systems // J. of Natural Gas Science and Engineering. 2014. V. 18. P. 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.02.001>
57. *Tohidi B., Danesh A., Todd A. C., Burgass R. W., Østergaard K. K.* Equilibrium data and thermodynamic modelling of cyclopentane and neopentane hydrates // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 138. N 1–2. P. 241–250. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00164-7)
58. *Kutergin O. B., Melnikov V. P., Nesterov A. N.* Influence of surfactants on the mechanism and kinetics of the formation of gas hydrates // Doklady Akademii Nauk. 1992. V. 323. N 3. P. 549–553.
59. *Du J., Li H., Wang L.* Effects of ionic surfactants on methane hydrate formation kinetics in a static system // Advanced Powder Technology. 2014. V. 25. N 4. P. 1227–1233. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.06.002>
60. *Veluswamy H. P., Hong Q. W., Linga P.* Morphology study of methane hydrate formation and dissociation in the presence of amino acid // Crystal Growth and Design. 2016. V. 16. N 10. P. 5932–5945. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00997>
61. *Bhattacharjee G., Choudhary N., Kumar A., Chakrabarty S., Kumar R.* Effect of the amino acid l-histidine on methane hydrate growth kinetics // J. of Natural Gas Science and Engineering. 2016. V. 35. P. 1453–1462. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.05.052>
62. *Mohammad-Taheri M., Moghaddam A. Z., Nazari K., Zanjani N. G.* Methane hydrate stability in the presence of water-soluble hydroxyalkyl cellulose // J. of Natural Gas Chemistry. 2012. V. 21. N 2. P. 119–125. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60343-5](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60343-5)
63. *Lee J. D., Wu H., Englezos P.* Cationic starches as gas hydrate kinetic inhibitors // Chem. Engineering Science. 2007. V. 62. N 23. P. 6548–6555. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.07.041>
64. *Karaaslan U., Parlaktuna M.* Promotion effect of polymers and surfactants on hydrate formation rate // Energy Fuels. 2002. V. 16. P. 1413–1416. <https://doi.org/10.1021/ef020023u>
65. *Al-Adel S., Dick J. A. G., El-Ghafari R., Servio P.* The effect of biological and polymeric inhibitors on methane gas hydrate growth kinetics // Fluid Phase Equilibria. 2008. V. 267. N 1. P. 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.02.012>
66. *Lee K., Lee S.-H., Lee W.* Stochastic nature of carbon dioxide hydrate induction times in Na-montmorillonite and marine sediment suspensions // International J. of Greenhouse Gas Control. 2013. V. 14. P. 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.01.001>
67. *Zhang B., Zheng J., Yin Z., Liu C., Wu Q., Wu Q., Liu C., Gao X., Zhang Q.* Methane hydrate formation in

- mixed-size porous media with gas circulation: Effects of sediment properties on gas consumption, hydrate saturation and rate constant // *Fuel*. 2018. V. 233. P. 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.055>
68. *Mohammadi M., Haghtalab A., Fakhroueian Z.* Experimental study and thermodynamic modeling of CO<sub>2</sub> gas hydrate formation in presence of zinc oxide nanoparticles // *J. of Chem. Thermodynamics*. 2016. V. 96. P. 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.12.015>
  69. *Rahmati-Abkenar M., Mehrdad M., Pahlavanzadeh H.* Experimental and theoretical investigation of methane hydrate induction time in the presence of triangular silver nanoparticles. // *Chemical Engineering Research and Design*. 2017. V. 120. P. 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.02.023>
  70. *Mohammadi A., Manteghian M., Haghtalab A., Mohammadi A. H., Rahmati-Abkenar M.* Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS // *Chem. Engineering J.* 2014. V. 237. P. 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.026>
  71. *Kang S.-P., Lee J.-W.* Kinetic behaviors of CO<sub>2</sub> hydrates in porous media and effect of kinetic promoter on the formation kinetics // *Chem. Engineering Science*. 2010. V. 65. N 5. P. 1840–1845. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.11.027>
  72. *Park T., Kwon T.-H.* Effect of electric field on gas hydrate nucleation kinetics: Evidence for the enhanced kinetics of hydrate nucleation by negatively charged clay surfaces // *Environmental science & Technology*. 2018. V. 52. P. 3267–3274. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.11.027>
  73. *Rogers R. E., Kothapalli C., Lee M. S., Woolsey J. R.* Catalysis of Gas Hydrates by Biosurfactants in Seawater-Saturated Sand/Clay // *The Canadian J. of Chem. Engineering*. 2003. V. 81. N 5. P. 973–980. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450810508>
  74. *Nesterov A. N., Reshetnikov A. M., Manakov A. Y., Rodionova T. V., Paukshtis E. A., Asanov I. P., Bardakhanov S. P., Bulavchenko A. I.* Promotion and inhibition of gas hydrate formation by oxide powders // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. V. 204. P. 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.037>
  75. *Said S., Govindaraj V., Herri J.-M., Ouabbas Y., Khodja M., Belloum M., Sangwai J. S., Nagarajan R.* A study on the influence of nanofluids on gas hydrate formation kinetics and their potential: Application to the CO<sub>2</sub> capture process // *J. of Natural Gas Science and Engineering*. 2016. V. 32. P. 95–108. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.04.003>
  76. *Manakov A. M., Penkov N. V., Rodionova T. V., Nesterov A. N., Fesenko E. E.* Kinetics of formation and dissociation of gas hydrates // *Russian Chem. Reviews*. 2017. V. 86. N 9. P. 845–869. <https://doi.org/10.1070/RCR4720>
  77. *Nashed O., Partoon B., Lal B., Sabil K. M., Shariff A. M.* Review the impact of nanoparticles on the thermodynamics and kinetics of gas hydrate formation // *J. of Natural Gas Science and Engineering*. 2018. V. 55. P. 452–465. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.05.022>
  78. *Najibi H., Shayegan M.M., Heidary H.* Experimental investigation of methane hydrate formation in the presence of copper oxide nanoparticles and SDS // *J. of Natural Gas Science and Engineering*. 2015. V. 23. P. 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.02.009>
  79. *Nesterov A. N., Reshetnikov A. M., Manakov A. Y., Adamova T. P.* Synergistic effect of combination of surfactant and oxide powder on enhancement of gas hydrates nucleation // *J. of Energy Chemistry*. 2017. V. 26. P. 808–814. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.04.001>
  80. *Baek S., Ahn Y. H., Zhang J., Min J., Lee H., Lee J. W.* Enhanced methane hydrate formation with cyclopentane hydrate seeds // *Applied Energy*. 2017. V. 202. P. 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.108>
  81. *Yin Z. Y., Khurana M., Tan H. K., Linga P.* A review of gas hydrate growth kinetic models // *Chemical Engineering J.* 2018. V. 342. P. 9–29. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.120>
  82. *Fan S., Yang L., Wang Y., Lang X., Wen Y., Lou X.* Rapid and high capacity methane storage in clathrate hydrates using surfactant dry solution // *Chem. Engineering Science*. 2014. V. 106. P. 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.11.032>
  83. *Wang W. X., Bray C. L., Adams D. J., Cooper A. I.* Methane storage in dry water gas Hydrates // *J. of the American Chemical Society*. 2008. V. 130. P. 11608–11609. <https://doi.org/10.1021/ja8048173>
  84. *Podenko L. S., Drachuk A. O., Molokitina N. S., Nesterov A. N.* Effect of silica nanoparticles on dry water gas hydrate formation and self-preservation efficiency // *Russian J. of Physical Chemistry A*. 2018. V. 92. N 2. P. 255–261. <https://doi.org/10.1134/S0036024418020188>
  85. *Carter B. O., Wang W. X., Adams D. J., Cooper A. I.* Gas storage in “dry water” and “dry gel” clathrates // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 3186–3193. <https://doi.org/10.1021/la903120p>
  86. *Ding A. L., Yang L., Fan S. S., Lou X.* Reversible methane storage in porous hydrogel supported clathrates // *Chem. Engineering Science*. 2013. V. 96. P. 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.03.050>
  87. *Shi B. H., Fan S. S., Lou X.* Application of the shrinking-core model to the kinetics of repeated formation of methane hydrates in a system of mixed dry-water and porous hydrogel particulates // *Chemical Engineering Science*. 2014. V. 109. P. 315–325. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.01.035>
  88. *Mel'nikov V. P., Podenko L. S., Drachuk A. O., Molokitina N. S.* Production of Methane Hydrates in Dispersed Frozen Aqueous Solutions of Polyvinyl Alcohol. *Doklady Chemistry*. 2019. V. 487. P. 198–202. <https://doi.org/10.1134/S0012500819070073>
  89. *Podenko L. S., Drachuk A. O., Molokitina N. S., Nesterov A. N.* Multiple methane hydrate formation in powder poly (vinyl alcohol) cryogel for natural gas storage

- and transportation // *J. of Natural Gas Science and Engineering*, 2021. V. 88. N 103811.  
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103811>
90. *Molokitina N. S., Drachuk A. O.* Effect of PVA contained in ice on methane hydrate formation and gas storage // *J. of Natural Gas Science and Engineering*. 2021. N 104339. In press.  
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104339>
91. *Yang L., Lan X., Liu D., Cui G., Dou B., Wang J.* Multi-cycle methane hydrate formation in micro droplets of gelatinous dry solution // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 374. P. 802–810.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.219>
92. *Linga P., Clarke M. A.* A review of reactor designs and materials employed for increasing the rate of gas hydrate formation // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 1. P. 1–13.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02304>
93. *Варфоломеев М. А., Фархадян А., Павельев Р. С., Ярковой В. В., Заринова Ю. Ф., Семенов М. Е.* Промотор гидратообразования на основе касторового масла // Патент РФ, № 2755790. 2021. Бюл. № 27.
-