

НУКЛЕАЦИЯ ГИДРАТА МЕТАНА ИЗ ВОДЫ И РАСТВОРОВ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ В СТЕКЛЯННЫХ ЯЧЕЙКАХ С РАЗЛИЧНОЙ ГИДРОФИЛЬНОСТЬЮ ПОВЕРХНОСТИ

© 2024 г. А.К. Сагидуллин^{a,b,*}, Т.П. Адамова^{a,**}, Т.В. Басова^{a,***},
А.С. Стопорев^{a,b,****}, А.Ю. Манаков^{a,b,*****}

^a Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

^b Казанский федеральный университет, Казань, Россия

*e-mail: sagidullin@niic.nsc.ru

** e-mail: adamova@niic.nsc.ru

*** e-mail: basova@niic.nsc.ru

**** e-mail: stopor89@bk.ru

***** e-mail: manakov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 03.05.2023

После доработки 29.06.2023

Принята к публикации 03.07.2023

В работе исследована нуклеация гидрата метана из чистой воды и 2 мас.% раствора малоновой кислоты. Эксперименты проводились в стеклянных ампулах с обычной либо увеличенной гидрофильностью поверхности. Для увеличения гидрофильности поверхности использовались обработка хромовой смесью с последующим кипячением в воде. Показано, что более быстрая нуклеация (меньшие индукционные периоды) имеют место на более гидрофобных стенках. Если вместо чистой воды берется 2 мас.% раствор малоновой кислоты, индукционные периоды для большей части образцов существенно увеличиваются, причем этот эффект более выражен для гидрофилизированных стенок ампул. В работе обсуждаются возможные причины этих изменений. Визуальные наблюдения показали, что как минимум в большинстве случаев нуклеация гидрата в стеклянных ячейках в растворах малоновой кислоты происходит на поверхности контакта раствор — стекло, а не на трехфазной линии контакта раствор — стекло — газ.

Ключевые слова: газовые гидраты, метан, нуклеация, малоновая кислота, гидрофильность поверхности стекла.

DOI: 10.31857/S0044453724010156, EDN: SFCKMZ

Газовые гидраты — это клатратные соединения, в которых каркас хозяина построен из связанных водородными связями молекул воды. В полостях этого каркаса находятся гостевые молекулы газов либо легколетучих жидкостей [1]. Природные газовые гидраты представляют собой перспективный источник углеводородных газов, сравнимыми с запасами природного газа в месторождениях традиционного типа [2]. К настоящему времени проведено несколько попыток добычи газа из газогидратных скоплений, из которых наиболее успешная выполнена в КНР [2]. Помимо этого, большие усилия направлены на разработку газогидратных технологий хранения и транспортировки газов [3], а также разделения газовых смесей [4, 5]. Развитие этих технологий требует создания быстрых и экономически эффективных методов получения больших объемов

гидратов. Это делает актуальными исследования процессов нуклеации и кинетики роста гидратов.

Как известно, нуклеация связана с формированием способного к самостоятельному росту критического зародыша кристалла. Процесс возникновения такого зародыша имеет стохастический характер и вызывается флуктуациями плотности внутри метастабильной фазы или на межфазных поверхностях. Появление зародыша новой фазы, как правило, происходит через некоторый промежуток времени (индукционный период) после перехода исходной системы в метастабильное состояние. Движущей силой процесса нуклеации является отклонение актуальных для системы условий от равновесных (разница между актуальными и равновесными температурой, давлением или концентрацией гидратообразователя). Так, по данным [6], индукционный период гидрато-

образования логарифмически уменьшается при увеличении величины переохлаждения. При одном и том же переохлаждении индукционные периоды меньше при более высоких давлениях. Описание нуклеации газовых гидратов на основе классической теории нуклеации выполнено в работах [7, 8]; в частности, демонстрируется, что нуклеация гидратов всегда протекает по гетерогенному механизму. В некоторых более поздних работах подтверждается, что полученные в лабораторных условиях экспериментальные данные по нуклеации гидратов могут быть описаны на основании классической теории, по крайней мере для небольших температурных диапазонов (например, [9, 10]). Выполненные в более широком диапазоне температур исследования показали, что следует принимать во внимание возможность нуклеации гидратов на различных активных центрах, активность которых сильно зависит от температуры и может зависеть от времени контакта данного центра с метастабильной фазой [11–13].

Многочисленные исследования процессов нуклеации гидратов выполнены группой N. Maeda (например, [14]), полученные данные обобщены в монографии [15]. К основным достижениям этой группы можно отнести обширное количественное описание нуклеации через скорости данного процесса [15] и вывод о необходимости нормирования данных по скоростям нуклеации на длину линии трехфазного контакта водная фаза — стенка аппарата — газовая фаза [16, 17]. Последнее фактически означает, что нуклеация гидратов происходит именно на этой линии контакта. Отметим, что в некоторых работах указывается на возможность нуклеации гидратов на других поверхностях [18]. Исследования нуклеации гидратов в отсутствие твердых стенок демонстрируют значительное (на порядки) уменьшение скоростей реакции в этом случае [19, 20]. Авторы последней работы связывают это с уменьшением работы нуклеации в присутствии твердых поверхностей. Во многих исследованиях в качестве твердых поверхностей для нуклеации выступают не только стенки реактора, но и специально добавленные активные порошки либо вставки. Так, в [21, 22] продемонстрирована каталитическая активность порошков оксида магния относительно реакции образования гидрата углекислого газа. Большой объем информации по не рассмотренным выше исследованиям нуклеации гидратов можно найти в обзорах [23, 24].

В данной работе мы представляем первые результаты по влиянию растворенной малоновой кислоты на нуклеацию гидрата метана в стеклянных ячейках с различной гидрофильностью поверхности стекла. Ранее мы изучали влияние малоновой кислоты на морфологию образующегося гидрата метана [25]. При проведении данных исследований были отмечены некоторые необыч-

ные особенности нуклеации гидрата из растворов малоновой кислоты. Это определило наш интерес к теме данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались дистиллированная вода, малоновая кислота «ч.д.а.» и газообразный метан чистотой не ниже 99.98 %. Используемая в работе хромовая смесь получалась растворением 45 г дихромата калия в 500 мл концентрированной серной кислоты. Поверхности использовавшихся в работе ячеек из борсиликатного стекла обрабатывались по двум методикам: (а) промывались ацетоном и после этого многократно — дистиллированной водой (отмывка ячеек без специальной обработки); либо (б) ячейки промывались дистиллированной водой, заливались на 20 мин хромовой смесью и тщательно промывались дистиллированной водой, затем ячейки кипятили в дистиллированной воде в течение 30 мин; либо (в) ячейки обрабатывались по процедуре (б), после чего выдерживались три дня на воздухе. В работе использовался 2 мас. % раствор малоновой кислоты. Раствор готовился по массе и перемешивался до полного растворения кислоты.

Изучение нуклеации гидрата и льда проводилось в установке, описанной в работе [26]. В алюминиевый держатель образца помещали 4 ячейки из борсиликатного стекла, в каждую из которых загружалось по 0.700 ± 0.003 г воды или водного раствора малоновой кислоты. В каждый образец погружалась хромель-алюмелевая термопара (тип К) в чехле из борсиликатного стекла. Спай термопары находился приблизительно на 2 мм ниже уровня жидкости в ячейке. Блок с образцами помещался в камеру высокого давления. Далее камера трижды промывалась метаном (до 1 МПа), в ней устанавливалось давление около 15 МПа, и образцы насыщали газом при 20°C в течение 12 ч. Далее ячейку охлаждали до -4.5°C и выдерживали при данной температуре до кристаллизации гидрата/льда во всех ячейках. Температура в каждом из образцов, а также давление в камере записывались на компьютер. При температуре эксперимента давление в камере составляло 12.5 ± 0.2 МПа. Давление регистрировалось электронным датчиком, калиброванным относительно высокоточного манометра Бурдона. Абсолютная точность измерения температуры составляла $\pm 0.2^\circ\text{C}$, давления — $\pm 0.25\%$ от измеряемой величины. Чувствительность датчиков к изменению температуры и давления составляла менее 0.1°C и 0.01 МПа соответственно. Образование гидрата отслеживали по фиксируемому термопарой экзотермическому пику на термической кривой. В нескольких экспериментах вместо нуклеации гидрата происходило образование льда. Величина

пика здесь была примерно на порядок больше, чем при образовании гидрата. Результаты таких экспериментов отбрасывались.

Визуальные исследования нуклеации и роста гидратов производились с использованием аппарата высокого давления для визуального исследования гидратообразования [18]. Эксперименты выполнялись в геометрии «на просвет» в режиме непрерывной видеосъемки. Температура контролировалась хромель-алюмелевой (тип К) термопарой, позволяющая контролировать температуру внутри камеры с точностью до $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Давление в камере измерялось манометром Бурдона с точностью ± 0.1 МПа. Образец помещался в кювету с параллельными стенками, изготовленной из оптического стекла К-8. Внутренние размеры кюветы — 3×18 мм (толщина и ширина соответственно). В ходе подготовки эксперимента в кювету заливался раствор, далее кювета монтировалась в аппарат высокого давления, ячейка промывалась метаном, и устанавливалось рабочее давление метана. Образец выдерживался в течение 6–12 ч для насыщения жидкой фазы метаном. Далее в камере устанавливалась заданная температура. Эксперименты проводились при давлении 12.5 ± 0.3 МПа и -5.5°C . Происходящие в ячейке процессы фиксировались при помощи видеокамеры, соединенной с оптической системой микроскопа.

ИК-спектры образцов регистрировались на ИК-фурье-спектрометре ФТ-801 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения — зеркально-диффузного отражения (НПВО-ЗДО).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Было выполнено пять серий экспериментов по нуклеации гидрата метана из чистой воды и 2 мас.% растворов малоновой кислоты. Типичная термическая кривая приведена на рис. 1. Нуклеация гидрата проявляла себя как экзотермический пик на кривой. Время нуклеации рассчитывалось как разница между временем появления этого экзотермического пика и временем перехода системы в метастабильное состояние, т.е. временем, когда при охлаждении температура образцов становилась равной равновесной температуре образования гидрата при текущем давлении. На участке нагрева соответствующий разложению гидрата термический эффект в большинстве экспериментов проявлялся слабо. Мы связываем это с ростом части гидрата в виде пленок на стенках ячеек и связанным с этим понижением уровня жидкости в ячейке (см. ниже). Термический контакт между термопарой и образцом при этом мог нарушаться. Чтобы проконтролировать правильность измерения температуры после каждого экспери-

мента, проводилась следующая процедура. После разложения гидрата давление в ячейке сбрасывалось до 0.2–0.3 МПа. Оставшиеся в ячейке вода или раствор замораживались и медленно плавилась (данный эксперимент также наглядно демонстрирует разницу между термическими кривыми при кристаллизации и разложении/плавлении гидрата/льда: сравните экзотермические эффекты при образовании гидрата и льда на рис. 1). Температура плавления фиксировалась по характерному изгибу на кривой нагрева. Было установлено, что понижение температуры плавления 2 мас.% раствора малоновой кислоты по отношению к чистой воде не превышало 0.2°C . Эта величина близка к точности поддержания и измерения температуры в экспериментальном аппарате. Поскольку для водных растворов понижение температуры гидратообразования близко к понижению температуры плавления, то изменением движущей силы гидратообразования из-за наличия растворенной малоновой кислоты мы пренебрегали.

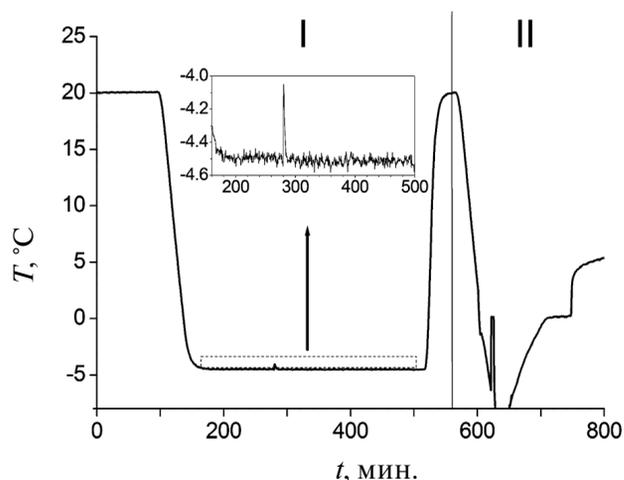


Рис. 1. Типичная экспериментальная кривая; область I — под давлением метана 12.5 МПа, экзотермический эффект соответствует образованию гидрата; область II — вне области стабильности гидрата (0.2–0.3 МПа метана), экзотермический эффект соответствует кристаллизации льда, плато при 0°C — плавлению льда. Сплошная вертикальная линия соответствует границе между областями I и II.

Экспериментально полученные интегральные распределения времен индукции гидрата метана (функции выживания) показаны на рис. 2. В экспериментах с чистой водой варьировалась предыстория реакционных ячеек. Выполнялись три типа экспериментов: (1) в ячейках, отмытых по методу (а) (без специальной обработки, см. выше); (2) в тех же ячейках сразу после обработки по методу (б) (обработка хромовой смесью, тщательная промывка дистиллированной водой, кипячение в дистиллированной воде); и (3) в ячейках, обра-

ботанных по методу (в) (после трехдневной выдержки на воздухе образца, обработанного по процедуре (б); поверхность была защищена от пыли). Отметим, что хромовая смесь очищает поверхность стекла от органических загрязнений и увеличивает количество гидроксильных Si-OH, В-OH групп на поверхности стекла, этому же способствует последующее кипячение ячеек в воде [27]. Хромовая смесь использовалась вместо известного раствора пираньи (серная кислота с перекисью водорода), исходя из соображений безопасности. Фотографирование капель воды, помещенных на поверхность обработанного и необработанного стекла (рис. 3), показало, что сразу после обработки краевой угол составляет 22° , а через три дня — 32° , тогда как до обработки этот угол был 45° . Уменьшенный краевой угол для стекла, только что обработанного хромовой смесью (рис. 3), показывает, что поверхность действительно становилась более гидрофильной.

Чтобы проверить это предположение, были сняты ИК-спектры поверхностных групп борсиликатного стекла, обработанного по методам (б) и (в). Участки спектра, соответствующие областям валентных колебаний гидроксильных групп, приведены на рис. 4. Образец, обработанный по методу (а), использовался как образец сравнения. Во всех исследованных точках поверхности образца, обработанного по методу (б) (линия 1 на рис. 4), спектры были практически одинаково-

выми. Для образца, обработанного по методу (в), примерно с равной вероятностью фиксировались два типа спектров (линии 2, 3 на рис. 4). Первый из них практически не отличается от спектра образца, обработанного по методу (б), тогда как для второго спектральные полосы явно смещены в сторону более высоких волновых чисел. По данным [28, 29], такое смещение соответствует переходу от сильно ассоциированных между собой поверхностных гидроксильных групп к одиночным. Полученные спектральные данные подтверждают снижение поверхностной концентрации гидроксильных групп на некоторой части поверхности образца стекла и, соответственно, уменьшение гидрофильности поверхности. Это соответствует рассмотренным ранее данным об увеличении краевого угла для образцов, обработанных по методу (в). Таким образом, при трехсуточной выдержке образца происходила частичная дегидратация поверхности стекла. Очевидно, что на обработанной по методу (а) поверхности стекла содержание гидроксильных групп было еще меньше.

Из рис. 2 видно, что результаты экспериментов типа (1) и (3) практически совпали. Оцененная скорость нуклеации для объединенных данных оказалась равной $0.0027(1) \text{ мин}^{-1}$, при расчете выпадающая последняя точка была выкинута. Здесь и далее скорости нуклеации рассчитывались по уравнению [15]; в скобках указываются среднеквадратичные отклонения единичного измерения в единицах последнего знака:

$$\ln(1 - F) = \ln\left(1 - \frac{N}{(N_0 + 1)}\right) = -Jt,$$

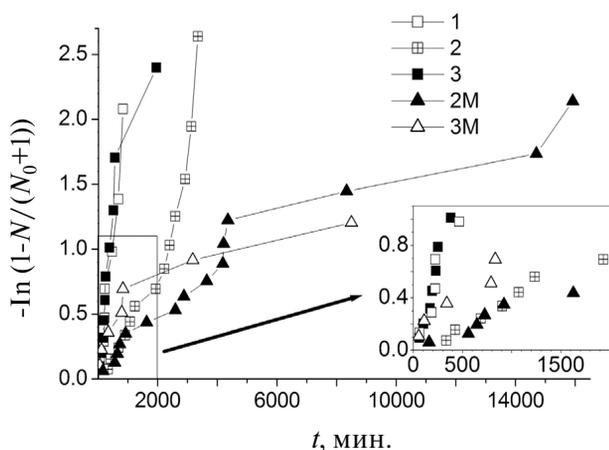


Рис. 2. Экспериментально полученные кривые нуклеации гидрата метана; 1 — нуклеация из воды в ячейках без специальной обработки (случай (а)); 2 — нуклеация из воды в ячейках, загруженных сразу после обработки хромовой смесью (случай (б)); 3 — нуклеация из воды в ячейках, обработанных хромовой смесью и выдержанных три дня на воздухе (случай (в)); 2М — нуклеация из 2 мас.% раствора малоново́й кислоты в ячейках, загруженных сразу после обработки хромовой смесью; 3М — нуклеация из 2 мас.% раствора малоново́й кислоты в ячейках, обработанных хромовой смесью и выдержанных три дня на воздухе.

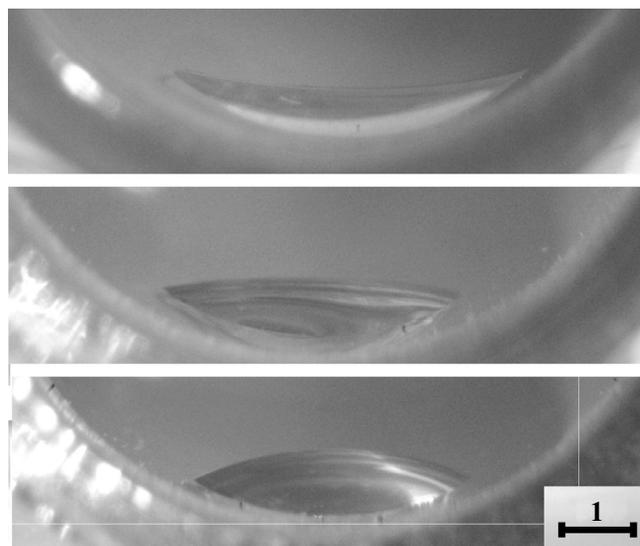


Рис. 3. Капли воды на различных образом обработанных поверхностях: сверху — сразу после обработки, посередине — через три дня после обработки, внизу — для поверхности, не подвергнувшейся обработке.

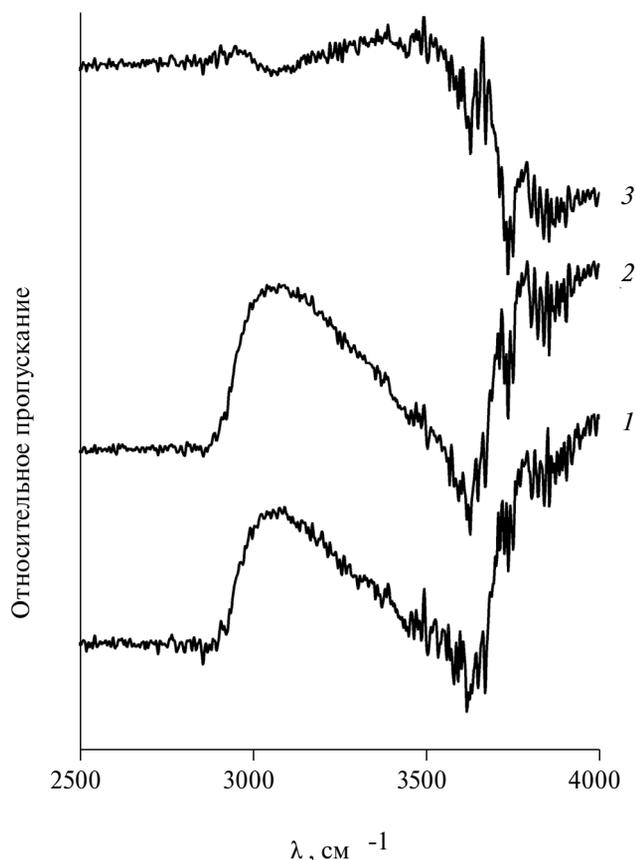


Рис. 4. ИК-спектры случайно выбранных точек на образцах боросиликатного стекла, обработанных разными методами (см. текст); 1—спектр поверхности образца стекла, обработанного по методу (б); 2 и 3 — спектры разных участков поверхности образца стекла, обработанного по методу (в). Образцы, обработанные по методу (а), использовались в качестве базовой линии для записи приведенных спектров.

где N — число образцов, в которых нуклеация произошла до момента времени t (экспериментальные данные), N_0 — общее число образцов, J — скорость нуклеации. Из-за небольшого количества экспериментальных точек мы даем только оценки величин скоростей нуклеации. В экспериментах типа (2) кривая лежит значительно ниже полученных в экспериментах (1) и (3). До 2500 мин оцененная скорость нуклеации оказалась равной $0.00042(2) \text{ мин}^{-1}$, для последних четырех точек — $0.0017(4) \text{ мин}^{-1}$. Таким образом, характер поверхности стекла оказывает значительное влияние на нуклеацию гидрата метана в сделанных из этого стекла ячейках. Повышение гидрофильности поверхности увеличивает наблюдаемые времена нуклеации (уменьшает скорость нуклеации). Это соответствует имеющимся в литературе данным (например, [30–32]), что присутствие гидрофобных поверхностей способствует нуклеации гидрата. Отметим, что в литературе имеются и противоположные результаты [33].

Можно предложить несколько вариантов объяснения этих результатов. Во-первых, возможно, что в экспериментах типа (2) заметное увеличение оцененной скорости нуклеации для больших времен связано с частичной дегидратацией поверхности в ходе эксперимента. При окислительной обработке в сильноокислой среде и последующим кипячением в воде поверхность стекла гидроксيليруется. При нахождении в обычной воде и во влажном воздухе содержание гидроксильных групп на поверхности возвращается к равновесному для этих условий состоянию. Кроме того, свой вклад может вносить и адсорбция — десорбция компонентов воздуха (вплоть до тонких пылевых частиц) на поверхности стекла. Окислительная обработка и кипячение в воде удаляют адсорбированные компоненты, а при выдержке на воздухе поверхность возвращается в исходное состояние.

В 2 мас. % растворах малоновой кислоты проявлялась тенденция к увеличению индукционного периода. Первые несколько точек полученных кривых были близки к соответствующим кривым для чистой воды (вставка рис. 2). Во всех экспериментах изменения сводились к появлению заметного числа событий нуклеации в области времен более 3000 мин (рис. 2), тогда как в экспериментах с чистой водой все события нуклеации происходили до этого времени. При этом в экспериментах с раствором малоновой кислоты в трех случаях нуклеация не произошла за время 16000 мин. В экспериментах типа (2) скорость нуклеации можно оценить как $0.00012(1) \text{ мин}^{-1}$ без тенденции увеличения в больших временах, для экспериментов типа (3) данных для оценки недостаточно. Можно предположить, что наблюдаемое увеличение индукционного периода может быть связано с адсорбцией малоновой кислоты на поверхности стекла.

Чтобы более детально прояснить особенности гидратообразования, в растворах малоновой кислоты были выполнены три эксперимента с визуальным наблюдением роста гидрата (рис. 5). Во всех трех экспериментах нуклеация гидрата произошла на поверхности контакта водный раствор — стенка (рис. 5б), скорость роста гидратного кристалла на стенке составляла $0.04(3) \text{ мм с}^{-1}$. Отметим, что в выполнявшихся нами ранее экспериментах с чистой водой нуклеация всегда происходила на трехфазной линии контакта. Далее происходил рост гидратной пленки по поверхности раствора со скоростью $1.22(6) \text{ мм с}^{-1}$, рост игольчатых кристаллов гидрата в объем раствора (скорость $0.045(6) \text{ мм с}^{-1}$). Все указанные процессы наблюдались ранее [25], их скорости удовлетворительно соответствуют литературным данным. Последней стадией роста гидрата здесь стал медленный рост пленки гидрата по стенкам кюветы, скорость этого процесса составила $0.008(4) \text{ мм с}^{-1}$.

Можно предположить, что лимитирующей стадией роста гидратного кристалла на поверхности стекло — раствор и роста игольчатых кристаллов в объем раствора является диффузия гидрато-

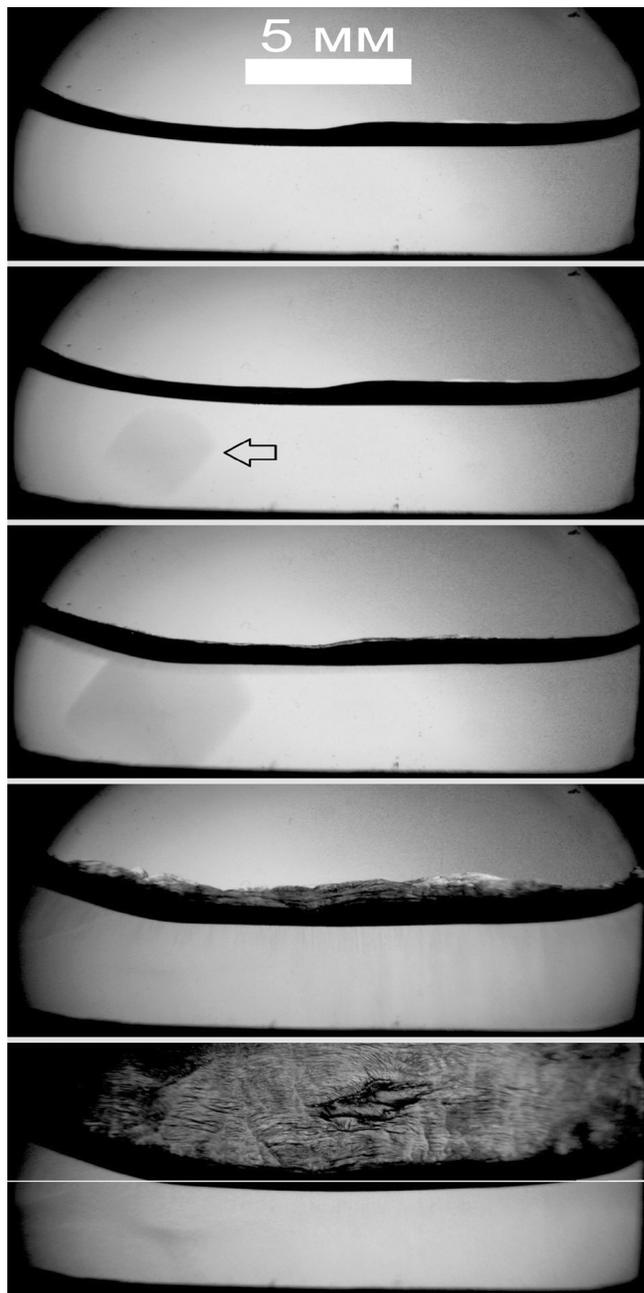


Рис. 5. Различные стадии роста гидрата метана из 2 мас.% раствора малоносовой кислоты. Исходное состояние образца (а). Появление кристалла гидрата метана на поверхности контакта стекло — раствор, кристалл указан стрелкой (б). Растущий на поверхности контакта стекло — раствор кристалл гидрата коснулся линии раздела раствор — стенка — газ, начался рост пленки гидрата на поверхности раствора и рост игольчатых кристаллов гидрата в объем раствора (в). Начало «выползания» кристаллов гидрата на стенку ячейки (г). Полное зарастание гидратом стенок ячейки. Исходный уровень раствора отмечен белой линией (д).

образователя к растущим поверхностям. Это обуславливает близость скоростей этих процессов. В случае роста пленки гидрата по стенкам кюветы лимитирующей стадией, вероятнее всего, является пленочный перенос воды [34], что делает этот процесс наиболее медленным. При росте пленки гидрата по стенкам кюветы происходило понижение уровня жидкости, что подтверждает сделанное выше предположение о потере теплового контакта между термопарой и образцом после образования гидрата.

Таким образом, в работе показано, что состояние стеклянной стенки ампулы оказывает значительное влияние на нуклеацию гидрата метана из чистой воды. Более быстрая нуклеация (меньшие индукционные периоды) имеют место на более гидрофобных стенках. Если вместо чистой воды берется 2 мас.% раствор малоносовой кислоты, индукционные периоды для большей части образцов существенно увеличиваются, причем этот эффект более выражен для гидрофильных стенок ампул. Мы связываем этот эффект с адсорбцией малоносовой кислоты на стенках, при которой одна из карбоксильных групп кислоты связывается со стенкой, а вторая формирует поверхность с сильной гидрофильностью, которая препятствует нуклеации. Визуальные наблюдения показали, что как минимум в большинстве случаев нуклеация гидрата в стеклянных ячейках в растворах малоносовой кислоты происходит на поверхности контакта раствор — стекло, а не на трехфазной линии контакта раствор — стекло — газ. Данный факт следует учитывать при анализе экспериментальных данных по нуклеации гидратов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта РФФ № 22-23-00009, <https://rscf.ru/project/22-23-00009/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Manakov A. Y., Stoporev A. S.* // Russ.Chem.Rev. 2021. V. 90. No 5. P. 566.
2. *Liu L. P., Sun Z., Zhang L., Wu N. et al.* // Acta Geol. Sin. Engl. 2019. V. 93. No 3. P. 731.
3. *Veluswamy H. P., Kumar A., Seo Y., Lee J. D. et al.* // Appl. Energy. 2018. V. 216. P. 262.
4. *Xu C.-G., Yu Y.-S., Xie W.-J., Xia X.-M. et al.* // Ibid. 2019. V. 255. 113791.
5. *Сергеева М.С., Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н., Степанова Е.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 1. С. 39. (*Sergeeva M.S., Petukhov A.N., Shablykin D.N., Stepanova E.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. P. 54. <https://doi.org/10.1134/S0036024422010216>)
6. *Mali G. A., Chapoy A., Tohidi B.* // J. Chem. Thermodyn. 2018. V. 117. P. 91.

7. *Kashchiev D., Firoozabadi A.* // *J. Cryst. Growth.* 2002. V. 243. No 3–4. P. 476.
8. *Kashchiev D., Firoozabadi A.* // *Ibid.* 2003. V. 250. No 3–4. P. 499.
9. *Metaxas P.J., Lim V.W.S., Booth C. et al.* // *Fuel.* 2019. V. 252. P. 448.
10. *Lim V.W.S., Barwood M.T.J., Metaxas P.J. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 443. 136359.
11. *Barwood M.T.J., Metaxas P.J., Lim V.W.S. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 450. 137895.
12. *Shestakov V., Sagidullin A., Stoporev A., Grachev E. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 318. 114018.
13. *Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Manakov A.Y. et al.* // *Petrol. Sci. Tech.* 2019. V. 37. No 5. P. 513.
14. *Maeda N.* // *Energy Procedia.* 2019. V. 158. P. 5928.
15. *Maeda N.* *Nucleation of gas hydrates*, Springer Nature, Switzerland AG, 2020, 197 P.
16. *Maeda N., Shen X.* // *Fuel.* 2019. V. 253. P. 1597.
17. *Maeda N.* // *Fluid Phase Equilib.* 2016. V. 413. P. 142.
18. *Adamova T.P., Stoporev A.S., Manakov A.Y.* // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. No 11. P. 6713.
19. *Yu W., Maeda N.* // *Energy Fuels.* 2023. V. 37. No 5. P. 3760.
20. *Jeong K., Metaxas P.J., Helberg A. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 433. 133494.
21. *Kar A., Acharya P.V., Bhati A. et al.* // *ACS Sust. Chem. Eng.* 2021. V. 9. No 33. P. 11137.
22. *Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Manakov A.Yu. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2015. V. 204. P. 118.
23. *Khurana M., Yin Z., Linga P.* // *ACS Sust. Chem. Eng.* 2017. V. 5. No 12. P. 11176.
24. *Warrier P., Khan M.N., Srivastava V., Maupin C.M. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 145. No 21. 211705.
25. *Stoporev A.S., Adamova T.P., Manakov A.Y.* // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. No 3. P. 1927.
26. *Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K. et al.* // *Can. J. Chem.* 2015. V. 93. No 8. P. 882.
27. *Cras J.J., Rowe-Taitt C.A., Nivens D.A., Ligler F.S.* // *Biosensors & Bioelectronics.* 1999. V. 14. P. 683.
28. *Suzuki T., Konishi J., Yamamoto K. et al.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2013. V. 382. P. 66.
29. *Gaweł B.A., Ulvensøen A., Łukaszuk K et al.* // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 29018.
30. *Li H., Wang L.* // *Fuel.* 2015. V. 140. P. 440.
31. *Baek S., Min J., Ahn Y.-H., Cha M. et al.* // *Energy Fuels.* 2019. V. 33. No 1. P. 523.
32. *Filarsky F., Schmuck C., Schultz H.J.* // *Chemie Ingenieur Technik.* 2018. V. 91. No 1–2. P. 85.
33. *Perfeldt C.M., Sharifi H., von Solms N., Englezos P.* // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2015. V. 27. P. 852.
34. *Strukov D.A., Adamova T.P., Manakov A.Y.* // *Cryst. Growth Des.* 2023. V. 23. No 1. P. 354.