

Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Обзор

Обзорная статья

УДК 538.95:544.344

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния;

1.4.4. Физическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13253>

Азеотропизм клатратных гидратов. Краткий обзор

Н. А. Шостак[✉]

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»,
ул. Московская, 2, Краснодар 350072, Российская Федерация;

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040, Российская Федерация;

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения Российской Федерации,
ул. Митрофана Седина, 4, Краснодар 350063, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Целью настоящей работы стал обзор особенностей проявления азеотропизма гидратообразующих смесей. Дано физическое рассмотрение причин азеотропизма клатратных гидратов, связь с природой молекул и межмолекулярными взаимодействиями. Рассмотрено влияние стабильности гидратообразующей системы на азеотропизм. Сопоставлено влияние отдельных компонентов, их размеров и природы на азеотропизм.

Экспериментальная часть: Рассмотрены экспериментальные методы определения азеотропизма у кратратных гидратов. Проанализированы методы расчета азеотропизма кратратных гидратов. Проведено сравнение теоретических результатов возможности азеотропизма и экспериментальных данных по известным гидратным азеотропам. Представлен краткий обзор открытых на сегодняшний гидратообразующих смесей, проявляющих азеотропизм.

Выводы: В заключении рассмотрены возможные пути применения данного свойства и показан его значительный потенциал.

Ключевые слова: азеотропизм, азеотропная смесь, гидратообразователь, кратратные гидраты, распределение компонентов

Для цитирования: Шостак Н. А. Азеотропизм кратратных гидратов. Краткий обзор. Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(4): 547–554. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13253>

For citation: Shostak N. A. Shostak N. A. Azeotropism of clathrate hydrates: a brief overview. Condensed Matter and Interphases. 2025;27(4): 547–554. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13253>

[✉] Шостак Никита Андреевич, e-mail: nikeith@mail.ru

© Шостак Н. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Явление азеотропизма – свойство некоторых многокомпонентных растворов образовывать при определенных условиях нераздельно кипящие смеси – связывают с возникновением ассоциативных связей [1]. Свойство это весьма распространенное: около половины изученных в настоящее время систем жидкость – пар обладают азеотропизмом. Явление довольно детально изучено в специальной литературе [1–6]. В то же время для твердых растворов – клатратных гидратов эта тема остается весьма слабо изученной.

Азеотропы образуются когда поведение смеси отклоняется от закона Рауля в части равенства составов в жидкой и паровой фазах, а также от закона Дальтона в части равенства барических условий. Отклонения обусловлены как физическими, так и химическими причинами (дипольные взаимодействия, поляризация, различная интенсивность ван-дер-Ваальсовых сил, влияние водородных связей) и вызываемые этими причинами (ассоциация, диссоциация и сольватация) [6].

Согласно второму закону Д. П. Коновалова [7], таким свойством обладают смеси, отвечающие экстремумам на кривых в виде изобарической зависимости температур кипения или изотермической зависимости давления насыщенного пара от состава смеси.

Как известно [8], процессы образования «положительных» азеотропов эндотермические, а «отрицательных», наоборот, экзотермические, при этом распад азеотропов имеет обратный знак, а значение энергии этих процессов на порядок меньше теплоты испарения и отличается для каждого азеотропа.

Существуют также более сложные азеотропы, которые имеют как температуру минимального, так и максимального кипения, а некоторые азеотропы (седловинные) не подпадают ни под положительные, ни под отрицательные категории [9].

С изменением температуры (давления) кипения будет меняться и состав азеотропной смеси. Исследуя причины такого поведения, М. С. Вревский показал [10], что в системах с паробарическим экстремумом состав азеотропной смеси с изменением температуры смещается как и состав пара, находящего в равновесии со смесью иного состава и, наоборот. Это позволило сделать вывод о том, что для азеотропной смеси в точке экстремума рост температуры сопровождается повышением концентрации компонента, для которого процесс испарения будет более высокозенергетическим и, наоборот [10].

Таким образом, изменение термобарических параметров азеотропной смеси сопровождается изменением концентрации компонентов и смещением точки азеотропизма, что может привести к исчезновению этого явления в системе вообще [11].

Кроме изменения термобарических параметров на состав смесей, проявляющих азеотропизм, естественно, оказывает влияние введение в систему дополнительных компонентов. Если вводимый компонент не дает вклада в паровую фазу и добавляется в малых количествах, его влияние на состав азеотропной смеси будет зависеть от степени понижения им, соответственно, давления насыщенного пара. Аналогичные эффекты равенства составов равновесных фаз также наблюдаются для систем кристаллическая фаза – расплав [12] и твердый адсорбент – раствор [13].

Клатратные гидраты при этом, являясь кристаллическими соединениями, образующимися при определенных термобарических условиях из льдоподобных ассоциатов молекул воды и поглощенных ими молекул газообразных или жидких гидратообразователей, находящихся в структуре гидрата в состоянии подобном жидкому [14], представляются интересным объектом исследования, обзор чего и стал целью настоящей статьи.

2. Азеотропизм у кратратных гидратов

Явление азеотропизма у гидратов впервые экспериментально обнаружено в работе [15]. Результаты их работы дали повод усомниться в правильности представлений авторов [7] о двойных сероводородных гидратах как о соединениях постоянного состава.

При физическом рассмотрении причин азеотропизма кратратных гидратов следует обратить внимание, что в жидких растворах азеотропизм связывают с природой молекул и соответствующими взаимодействиями [3]. Для кристаллических решеток гидратных структур взаимодействие между поглощенными полостями молекулами гидратообразователя невозможно, если в полости содержится только одна молекула [14]. Межмолекулярное взаимодействие молекул гидратообразователя с льдоподобными ассоциатами молекул воды происходит за счет сил ван-дер-Вальса, причем его степень влияет на значения констант Ленгмюра компонентов смеси, которые могут определяться либо непосредственно с использованием потенциала сил межмолекулярного взаимодействия, либо по некоторым упрощенным методикам.

Существенная разница в значениях констант Ленгмюра по мнению авторов [16] может привести при соответствующих значениях P_A и P_B , к явлению азеотропизма. Общими качественными условиями, при которых мольная доля компонента A в газовой (паровой) фазе будет равна мольной доле компонента B в гидрате, являются:

$$\frac{C_A}{C_B} > 1, \quad (1)$$

$$\frac{P_A}{P_B} < 1. \quad (2)$$

Перед тем как рассматривать далее особенности и условия проявления азеотропизма в частности и распределения компонентов вообще, следует уточнить, что выявлено [17], что полостями молекулярного размера (рис. 1) в гидратных структурах могут являться 12–20-тигранники (вершинами являются атомы кислорода, а ребра – водородные связи).

Молекулы, имеющие небольшие характерные размеры до 5.5 Å, помещаются во всех типах полостей. Более крупные молекулы, имеющие характерные размеры 5.5–7.5 Å, размещаются только в T, T', P, H, E полостях.

Наиболее характерными для гидратов являются кристаллические решетки кубических структур КС-I и КС-II (см. табл. 1), менее распространенной является гексагональная ГС-III (структуря H). Структура КС-I представляет собой объемно-центрированную кубическую решетку из 46 молекул воды, содержащую 2 ма-

лых и 6 больших полостей (см. рис. 2). Структура КС-II – гранецентрированная кубическая решетка кубической сингонии из 136 молекул воды, содержащая 16 малых и 8 больших полостей. Структура ГС-III построена из 34 молекул воды, имеет 3 малых полости, 2 средние и 1 одну большую полость.

Стабильность кристаллической гидратной фазы зависит от доли ее полостей, занятых молекулами газа. Если для заданного набора давления, температуры и условий состава занята недостаточная доля, гидраты становятся нестабильными и будут диссоциировать.

Термодинамические исследования [16–18] показали, что более крупные молекулы гидратообразователей (например, пропан), образуют гидраты с относительно низкими равновесными давлениями диссоциации, в то время как молекулы меньшего размера (например, метан) образуют гидраты с относительно высокими давлениями диссоциации. Гидраты из смесей таких больших и малых молекул будут иметь давления диссоциации, ближе к давлению диссоциации больших молекул. Например, смесь 99 % метана – 1 % пропана при контакте с водой образует гидраты с давлением диссоциации, которое меньше половины величины давления диссоциации индивидуального метана [19]. Несколько исследований [20–23] показали, что некоторые тройные смеси могут иметь давление диссоциации ниже, чем у любой бинарной пары газ–вода, которая составляет тройную смесь. Например, при 278 K смесь метан–пропан, содержащая 25 мол. % пропана в

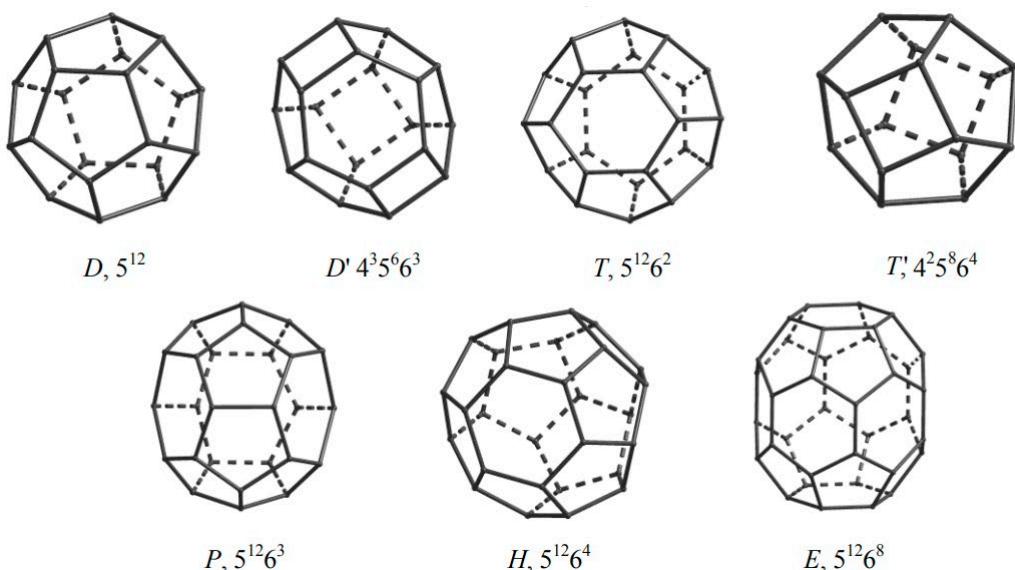


Рис. 1. Многогранники гидратных каркасов – полостей (m^γ – γ граней с числом ребер m)

Таблица 1. Заполнение молекулами малых и больших полостей гидратных структур КС-І и КС-ІІ

		Структура КС-І		Структура КС-ІІ	
Молекула		Малые полости	Большие полости	Малые полости	Большие полости
Гидратообразователь	Диаметр, Å	Отношение размеров молекул/полостей			
He	2.28	0.447	0.389	0.454	0.342
H ₂	2.72	0.533	0.464	0.542	0.408
Ne	2.97	0.582	0.507	0.592	0.446
Ar	3.80	0.756	0.649	0.756	0.579
Kr	4.00	0.795	0.683	0.795	0.609
N ₂	4.10	0.815	0.700	0.815	0.624
O ₂	4.20	0.835	0.717	0.835	0.640
CH ₄	4.36	0.867	0.744	0.867	0.664
Xe	4.58	0.911	0.782	0.911	0.698
H ₂ S	4.58	0.911	0.782	0.911	0.698
CO ₂	5.12	1.018	0.874	1.018	0.780
N ₂ O	5.25	1.044	0.897	1.044	0.800
C ₂ H ₄	5.50	1.094	0.939	1.094	0.838
C ₂ H ₆	5.50	1.094	0.939	1.094	0.838
C ₂ H ₂	5.73	1.139	0.978	1.139	0.873
c-C ₃ H ₆	5.80	1.153	0.990	1.153	0.883
C ₃ H ₈	6.28	1.249	1.072	1.249	0.957
i-C ₄ H ₁₀	6.50	1.292	1.110	1.292	0.990
n-C ₄ H ₁₀	7.10	1.412	1.212	1.412	1.081

* Заливка означает невозможность заполнения полостей, отсутствие заливки и жирные цифры соответствуют индивидуальным, остальные случаи – смешанным гидратам.

газовой фазе, образует гидраты при давлении, которое примерно на 10 % ниже, чем давление образования гидратов чистого пропана [21]. При этом для такой тройной системы будет существовать азеотропная смесь, которая будет иметь более низкое давление диссоциации, чем любая другая смесь с давлением диссоциации меньше как гидрата метана, так и пропана.

Большая стабильность (как свидетельствует более низкое равновесное давление) гидратов, образованных из определенных смесей, может быть обусловлена конкурирующими эффектами. Например, в гидратах пропана молекулы пропана могут входить только в большие полости кубической структуры II гидрата, и, как и во всех фазах гидратов, стабильность гидрата определяется заполнением полостей. Относительно небольшая молекула метана обычно образует кубическую структуру I, но может входить в малые полости кубической структуры II и способствовать

стабилизации этой структуры, в отличие от пропана. Эффект уменьшения молярной доли пропана в смеси пропан-метан заключается в увеличении метаном стабильности гидрата и в уменьшении стабильности пропаном. При определенных условиях, включая конкретную азеотропную точку, увеличение стабильности за счет метана будет больше, чем за счет пропана, и для образования гидратов будет необходимо меньшее давление.

Авторы [16] предположили, что сероводород содержится в малых полостях кристаллической решетки в случае двойной смеси. Для гидратов структуры КС-І общее заполнение гидрата сероводородом при поглощении малыми полостями будет незначительным, в то время как для структуры КС-ІІ более крупные молекулы не поглощаются малыми полостями и размещаются только в больших (с высокой степенью заполнения), причем сероводород размещается в малых полостях, в незначительном количестве.

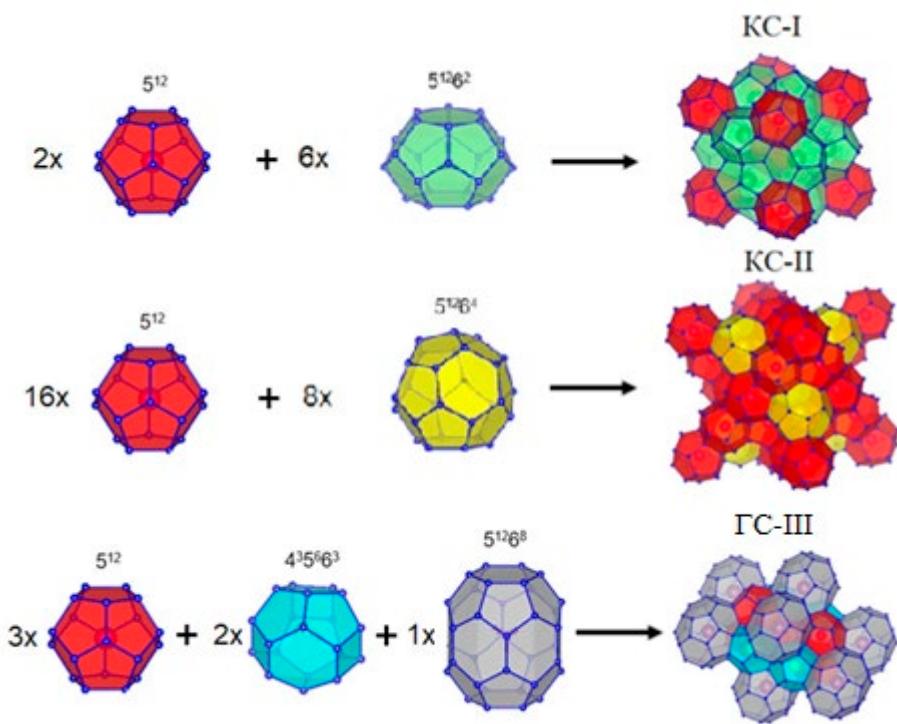


Рис. 2. Элементарные ячейки кристаллических решеток гидратов

3. Экспериментальные методы определения азеотропизма гидратов

Авторами [24] были рассмотрены системы метан–пропан–вода при 275.15 и 278.15 K, криптон–пропан–вода при 276.15 K, метан–циклогептан–вода при 277.15 и 281.15 K и метан–изобутан–вода при 274.35 K. Температуры были подобраны таким образом, чтобы не образовывалась фаза жидкого гидратообразователя. Получены азеотропы для систем: метан (0.19 мол. %) – пропан (0.81 мол. %) при температуре 275.15 K и давлении 0.245 МПа, метан (0.39 мол. %) – пропан (0.61 мол. %) при температуре 278.15 K и давлении 0.458 МПа, криптон (0.669 мол. %) – пропан (0.331 мол. %) при температуре 276.15 K и давлении 0.231 МПа.

В работе [25] представлены условия равновесия гидратов бинарных смесей $\text{Xe} + \text{C}_3\text{H}_8$, $\text{Kr} + \text{C}_3\text{H}_8$ и $\text{Kr} + \text{C}_2\text{H}_6$, которые имеют гидратные азеотропы при температурах 273.5, 276.5 и 278.5 K.

В работе [26] указано на существование гидратных азеотропов $\text{C}_2\text{F}_6 + \text{N}_2$ в температурных диапазонах $T > 276.5$ K. Рентгеновская порошковая дифрактометрия показала, что тройные системы $\text{C}_2\text{F}_6 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ образуют гидраты структуры II для всех концентраций C_2F_6 , рассматривае-

мых в этом исследовании. Диаграмма давление–состав, полученная при двух различных температурах (275.15 K и 279.15 K), показала, что C_2F_6 сильно обогащен в гидратной фазе при 275.15 K, тогда как при 279.15 K системы $\text{C}_2\text{F}_6 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ имеют гидратный азеотроп, где состав гидратной фазы такой же, как состав паровой фазы.

Экспериментальные исследования [24] гидратообразующих смесей метан–пропан и пропан–криптон в диапазоне температур от 274.15 до 281.15 K показали, что системы образуют гидратные азеотропы. Авторами указывается, что гидратные системы метан–циклогептан и метан–изобутан, не образуют азеотропы в этом температурном диапазоне, из чего сделан вывод, что азеотропы возникают в результате структуры кристаллов гидратов и не вызваны неидеальностями фаз гидратов.

В работе [27] исследовался азеотропизм клатратных гидратов гидрохинона с гостевыми молекулами диоксида углерода и оксида азота. Структурные характеристики клатратов β -HQ и заполнение полостей были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, Рамановской спектроскопии и твер-

дотельного ЯМР. Заполнение полостей клатратов β -HQ газами и селективность между CO_2 и N_2O были оценены с помощью гравиметрических измерений и анализа концентрации твердых веществ клатрата.

4. Методы расчета азеотропизма гидратов

Основой для расчета состава азеотропа при заданном давлении могут служить известные условия азеотропного состояния (экстремум температуры или равенство составов существующих фаз).

Чтобы найти состав азеотропа гидрата, берутся производные по числу молей каждого вида, n (здесь y — мольная доля газовой фазы).

Поскольку желателен экстремум, производные давления устанавливаются равными нулю, как и производные разности химических потенциалов, поскольку эта величина монотонно изменяется с давлением при фиксированной температуре.

Как показано в работе [23] для системы, содержащей два газа и воду, для азеотропного состава получается следующее:

$$y_1 = \frac{\gamma - 1 + (\gamma \cdot C_{22} - C_{11}) \cdot P}{[C_{11} - C_{12}(\gamma \cdot C_{22} - C_{21})] \cdot P}, \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{C_{12} - C_{11}}{C_{21} - C_{22}}, \quad (4)$$

где v_1 и v_2 — соответственно, константы, равные количеству малых и больших полостей на одну молекулу воды в гидрате; C_{ji} — константы Ленгмюра для i -ой молекулы и j -ой полости; P — давление системы.

Уравнение показывает, что состав гидрата в азеотропном состоянии сильно зависит от констант Ленгмюра, которые, в свою очередь, зависят от параметров Кихары гидратообразователей и размеров полостей. Чтобы определить, будут ли два гидратообразователя образовывать азеотроп, исследуется отношение их газовых диаметров Кихара к диаметру полости. Это отношение не дает азеотропного состояния гидрата, а только указывает, могут ли два вида газа быть объединены для образования азеотропа.

Расчеты [23] показывают, что каждая полость имеет оптимальное соотношение диаметра Кихара к диаметру полости ~ 0.44 . На основании чего авторы делают выводы, что тройная смесь будет образовывать азеотропы гидратов только, если один из гидратообразователей имеет отношение диаметров для больших и малых полостей

близкое к 0.44. Из-за присутствия более крупных молекул гидрат кубической структуры II будет, как правило, более стабильным, чем структуры I, но при некоторых условиях и системы структуры I могут образовывать азеотропы.

Состав гидрата в азеотропной точке при постоянной температуре также может быть оценен элементарной графической интерполяцией [16]. Графоаналитическая проверка на существование гидратного азеотропа при 273.1 К была проведена для следующих смесей, образующих гидраты структуры KC-I: $\text{H}_2\text{S} - \text{CH}_4$, $\text{H}_2\text{S} - \text{C}_2\text{H}_4$, $\text{H}_2\text{S} - \text{C}_2\text{H}_6$, $\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{S} - \text{Br}_2$, $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_4$, $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6$, $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$, $\text{CH}_4 - \text{Br}_2$, а также смесей, образующих гидраты кубической структуры II: $\text{H}_2\text{S} - i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $\text{H}_2\text{S} - \text{CHCl}_3$, $\text{H}_2\text{S} - \text{SF}_6$, $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{CH}_4$, $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_2\text{H}_6$, $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{CO}_2$, $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{Br}_2$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10} - \text{CHCl}_3$. Результаты показали, что у перечисленных гидратов структуры KC-I (в том числе содержащих сероводород) явлений азеотропизма не наблюдается. У двойных гидратов структуры KC-II азеотропизм наблюдался [16] когда одним из гидратообразующих компонентов является сероводород.

Графоаналитическая проверка на существование гидратных азеотропов может осуществляться с применением способа [28], основанного на постепенном испарении жидких проб смесей гелием или водородом в колонке хроматографа, заполненной непористым материалом без неподвижной жидкой фазы. Для оперативного установления факта образования азеотропа в определённом интервале концентраций достаточно сравнить высоты последних площадок при элюировании смесей, ограничивающих этот интервал. Изменение высот свидетельствует о явлении азеотропии.

Следует отметить, что вообще сероводород очень хорошо стабилизирует гидраты из-за среднего положительного электронного заряда, обращенного наружу к стенкам полости [29] при вращении внутри полости. CO_2 подвергается воздействию среднего отрицательного поля, обращенного наружу во время вращений внутри полости.

Также определение азеотропизма смесей возможно с применением итерационного метода распределения компонентов в образующемся гидрате, предложенного в работе [30]. В методе предполагается использование констант фазового равновесия гидратообразующей системы с учетом кинетики фазовых превращений.

4. Заключение

Необходимо отметить, что несмотря на значительный потенциал применения данного свойства, в настоящее время имеется сравнительно малое количество публикаций, к которым, кроме уже упомянутых, можно отнести работы [31–35].

В работе [27] предложено хранение парниковых газов в клатрате гидрохинона, демонстрирующих преимущественную селективность для определенных гостевых молекул, в широком диапазоне температур (до ~ 353 К) и в условиях умеренных давлений (<1 МПа). Для клатрата гидрохинона с формулой $3\text{HQ}\beta \cdot 0.42\text{CO}_2 \cdot 0.43\text{N}_2\text{O}$ заполнение полостей оказалось в узком диапазоне 0.82–0.84. Отмечается, что заполнение отдельных полостей молекулами CO_2 увеличивается, а для N_2O уменьшается с линейной зависимостью от концентрации CO_2 или N_2O в исходной смеси.

Само по себе разделение азеотропных смесей традиционно является одной из самых сложных задач в промышленных процессах из-за того, что компоненты в смеси одновременно претерпевают фазовый переход газ – жидкость, в связи с чем в работе [31] предложен метод разделения азеотропов с использованием гидратообразования в качестве твердо-жидкостного фазового перехода. Целесообразность разделения на основе гидратов определяется анализом кристаллической структуры и химических связей гидрата. На примере азеотропа циклопентана и неогексана в нефти, являющихся ценными химическими компонентами и типичными азеотропными смесями, с помощью предложенной технологии очистки циклопентана на основе гидрата 95 % циклопентан был очищен до 98.56 % выхода.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Хазанова Н. Е. *Системы с азеотропизмом при высоких давлениях*. М.: Химия; 1978. 216 с.
- Horsley L. H. Table of azeotropes and nonazeotropes. *Analytical Chemistry*. 1949;21(7): 831–873. <https://doi.org/10.1021/ac60031a022>
- Swietoslawski W. *Azeotropy and polyazeotropy*. N.-Y.: Macmillan Company; 1963. 226 p.
- Malesinski W. *Azeotropy and other theoretical problems of vapour-liquid equilibrium*. Warszawa: Polish Scientific Publishers; 1965. 222 p.
- Prausnitz J. M. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Canada: Prentice-Hall; 1969. 523 p.
- Азеотропные смеси: Справочник / С. К. Огородников, Т. М. Лестева, В. Б. Коган; Под ред. В. Б. Когана. Ленинград: Химия. Ленингр. отд-ние; 1971. 848 с.
- Коновалов Д. П. *Об упругости пара растворов*. Санкт-Петербург: 1909. 74 с.
- Костяновский Р. Г. *Катенаты и клатраты*. М.: Знание; 1966. 32 с.
- Hilmen E.-K. *Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation: A Thesis Submitted for the Degree of Dr. Ing*. 2000. 288 p. Режим доступа: https://skoge.folk.ntnu.no/publications/thesis/2000_hilmen/Thesis_Hilmen.pdf
- Вревский М. С. *Работы по теории растворов*. М.–Л.; 1953. 334 с.
- Коган В. Б. *Гетерогенные равновесия*. Ленинград: Химия; 1968. 431 с.
- Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. *Физическая химия*. 2-е изд. М.: Металургиздат, 1968. 676 с.
- Kipling J. J. *Adsorption from solutions of non electrolytes*. London-New York: Acad. Press; 1965. 264 p.
- Шостак Н. А. *Моделирование образования и диссоциации гидратов при разработке и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Краснодар: 2015. 118 с. Режим доступа: <https://kubstu.ru/data/fdlist/FDD0427.pdf?6zm5bh>
- Platteeuw J. C., van der Waals J. H. Thermodynamic properties of gas hydrates II: Phase equilibria in the system $\text{H}_2\text{S}-\text{C}_3\text{H}_8-\text{H}_2\text{O}$ at -3 °C. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. 1959;78(2): 126–133. <https://doi.org/10.1002/recl.19590780208>
- Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. *Газовые гидраты*. М.: Недра, 1980. 296 с.
- Дядин Ю. А., Журко Ф. В., Бондарюк И. В. *Клатратные гидраты при высоких давлениях. Строение и стабильность*. Новосибирск: ИХХ; 1987. 48 с.
- Корякина В. В., Семенов М. Е., Шиц Е. Ю., Портнягин А. С. Исследования состава синтетических гидратов метана, этана, полученных в установках закрытого типа. *Международный научно-исследовательский журнал*. 2016;7(49): 24–29. <https://doi.org/10.18454/IRJ.2016.49.175>
- Deaton W. M., Frost E. M. *Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines*. American Gas Association; 1949. 101 p.
- Snell L. E., Otto F. D., Robinson D. B. Hydrates in systems containing methane, ethylene, propylene, and water. *AIChE Journal*. 1961;7(3): 482–485. <https://doi.org/10.1002/aic.690070328>
- Verma V. K. *Gas Hydrates from Liquid Hydrocarbon-Water Systems*. Ph.D. Thesis. University of Michigan, University Microfilms; 1974. No. 75-10, 324, Ann Arbor, MI. <https://dx.doi.org/10.7302/10832>
- van der Waals J. H., Platteeuw J. C. Clathrate compounds. *Advances in Chemical Physics*. 1958; 1–57. <https://doi.org/10.1002/9780470143483.ch1>
- Holder G. D., Grigoriou G. C. Hydrate dissociation pressures of (methane + ethane + water) existence of a locus of minimum pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1980: 1093–1104. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90166-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90166-4)
- Thakore J. L., Holder G. D. Solid-vapor azeotropes in hydrate-forming systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2000;39(10): 3750–3755. <https://doi.org/10.1021/ie990532q>

Chemistry Research. 1987;26(3): 462–469. <https://doi.org/10.1021/ie00063a011>

25. Maekawa T. Phase equilibria for hydrate formation from binary mixtures of ethane, propane and noble gases. *Fluid Phase Equilibria.* 2006;243: 115–120. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2006.02.015>

26. Kim E., Gyeol K., Yongwon S. Phase equilibria and azeotropic behavior of $C_2F_6 + N_2$ gas hydrates. *The Journal of Chemical Thermodynamics.* 2017;117: 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.06.016>

27. Lim S. G., Jiyeong J., Jong-Won L., ... Ji-Ho Y. Azeotropic clathrate: compelling similarity of CO_2 and N_2O uptake in an organic crystalline host. *Chemical Engineering Journal.* 2021; 427: 131560. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131560>

28. Кива В. Н., Козлова Л. В., Криводуб В. Г., Парийчук Л. В., Серафимов Л. А., Сушко Р. Ш. Способ обнаружения азеотропии в смесях. Патент СССР: № 250538. Опубл. 08.12.1969. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0000250538_19690812_A1_SU/

29. Kvamme B., Ole K. F. Polar guest-molecules in natural gas hydrates. Effects of polarity and guest-guest-interactions on the Langmuir-constants. *Fluid Phase Equilibria.* 1993;83: 427–435. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(93\)87047-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)87047-5)

30. Запорожец Е. П., Шостак Н. А. Расчет распределения компонентов в образующемся гидрате. *Наука и техника в газовой промышленности.* 2019;2(78): 21–27. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?edn=krydun>

31. Landgrebe M. K. B., Nkazi D. Toward a robust, universal predictor of gas hydrate equilibria by means of a deep learning regression. *ACS Omega.* 2019;4(27): 22399–22417. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02961>

32. Hu X., Sun L., Yuan C., ... Song Y. Principle and feasibility study of proposed hydrate-based cyclopentane purification technology. *Energies.* 2023;16(12): 4681. <https://doi.org/10.3390/en16124681>

33. Avaji S., Javanmardi J., Mohammadi A. H., Rahamanian N., De-Gald V. The Kihara potential function parameters of methane, ethane, propane, and i-butane: the effects on clathrate hydrate structure determination. *Fluid Phase Equilibria.* 2023;567: 113716. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113716>

34. Lim S. G., Jang J., Lee J.-W., ... Yoon J.-H. Azeotropic clathrate: compelling similarity of CO_2 and N_2O uptake in an organic crystalline host. *Chemical Engineering Journal.* 2022;427: 131560. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131560>

35. Go W., Lee D., Seo Y. Synergistic inhibition effects of hydrophilic monomeric substances on CH_4 hydrate as revealed by experimental and computational approaches. *Chemical Engineering Journal.* 2021;426: 130794. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130794>

Информация об авторе

Шостак Никита Андреевич, к. т. н., доцент, доцент кафедры нефтегазового дела имени профессора Г. Т. Вартумяна, Кубанский государственный технологический университет (Краснодар, Российская Федерация), инженер научно-исследовательской части, Кубанский государственный университет; доцент кафедры нормальной физиологии, Кубанский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации.

<https://orcid.org/0000-0001-6220-9633>
nikeith@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2025; одобрена после рецензирования 29.05.2025; принята к публикации 16.06.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.