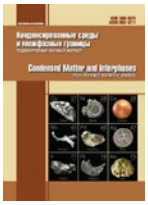

ISSN 1606-867X (Print)
ISSN 2687-0711 (Online)
Конденсированные среды и межфазные границы
https://journals.vsu.ru/kcmf/

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.2026.28/13965

Температурные диапазоны гидратообразования и определение термобарических параметров для систем индивидуальных газообразных и жидких гидратообразователей. Обзор

Н. А. Шостак✉

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова», ул. Чернышевского, 173, Нальчик 60004, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Целью настоящей статьи явилось описание диапазонов фазовых диаграмм существования клатратных гидратов, создание и верификация метода определения равновесных термобарических условий гидратообразования повышенной точности.

Экспериментальная часть: Построена обобщенная схема диапазонов равновесных термобарических условий образования или диссоциации индивидуальных гидратообразователей. Предложена зависимость точного определения температуры кристаллизации воды в зависимости от давления системы, являющаяся отправной точкой определения диапазонов состояния гидратных систем. Формализуя равновесные термобарические параметры, выявлено, что температура гидратообразования индивидуальных веществ изменяется в первом диапазоне по степенной, во втором – по логарифмической, а в третьем диапазоне – по полиномиальной зависимости.

Выводы: Расхождение расчетных и экспериментальных величин для газообразных/жидких гидратообразователей в среднем не превышает для: метана 0.19 %; этана 0.10/0.64 %; пропана 0.05/0.01 %; *i*-бутана 0.04/0.01 %; *ц*-пропана 0.11 %; *ц*-пентана 0.06/0.05 %; этилена 0.18 %; ацетилена 0.19 %; пропилена 0.01 %; монооксида углерода 0.09 %; диоксида углерода 0.58/0.07 %; сероводорода 0.06/0.07 %; диоксида серы 0.10/0.01 %; оксида азота 0.07 %; азота 0.14 %; кислорода 0.04 %; аргона 0.29/0.12 %; криптона 0.13 %; ксенона 0.07/0.14 %; водорода 0.08 %; хлора 0.39/0.01 %. Среднее расхождение составляет по газообразным гидратообразователям 0.14 %, а по жидким – 0.11 %. Это позволяет утверждать о точности предложенного метода.

Ключевые слова: вода, гидратообразователь, гидраты, температурный диапазон, термобарические параметры

Для цитирования: Шостак Н. А. Температурные диапазоны гидратообразования и определение термобарических параметров для систем индивидуальных газообразных и жидких гидратообразователей. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(3): 350–362. https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13965

✉ Шостак Никита Андреевич, e-mail: nikeith@mail.ru
© Шостак Н. А., 2026

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Review

Review article
https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13965

Temperature ranges of hydrate formation and determination of thermobaric parameters for systems of individual gaseous and liquid hydrate formers: a review

N. A. Shostak✉

Kabardino-Balkarian State University,
173, Chernyshevsky sr., Nalchik 360004, Russian Federation

Abstract

Objectives: The aim of this article is to describe the ranges of phase diagrams for the existence of clathrate hydrates and to develop and verify a method for determining equilibrium thermobaric conditions of hydrate formation with increased accuracy.

Experimental: A generalized scheme of ranges of equilibrium thermobaric conditions for the formation or dissociation of individual hydrate formers was constructed. A dependence for the accurate determination of the crystallization temperature of water as a function of system pressure was proposed; this dependence is the starting point for determining the state ranges of hydrate systems. Formalization of the equilibrium thermobaric parameters showed that the hydrate-formation temperature of individual substances changes according to a power-law dependence in the first range, a logarithmic dependence in the second range, and a polynomial dependence in the third range.

Conclusions: The average deviation between calculated and experimental values for gaseous/liquid hydrate formers does not exceed: methane, 0.19 %; ethane, 0.10/0.64 %; propane, 0.05/0.01 %; *i*-butane, 0.04/0.01 %; cyclopropane, 0.11 %; cyclopentane, 0.06/0.05 %; ethylene, 0.18 %; acetylene, 0.19 %; propylene, 0.01 %; carbon monoxide, 0.09 %; carbon dioxide, 0.58/0.07 %; hydrogen sulfide, 0.06/0.07 %; sulfur dioxide, 0.10/0.01 %; nitric oxide, 0.07 %; nitrogen, 0.14 %; oxygen, 0.04 %; argon, 0.29/0.12 %; krypton, 0.13 %; xenon, 0.07/0.14 %; hydrogen, 0.08 %; and chlorine, 0.39/0.01 %. The average deviation is 0.14 % for gaseous hydrate formers and 0.11 % for liquid hydrate formers. This confirms the accuracy of the proposed method.

Keywords: Water, Hydrate former, Hydrates, Temperature range, Thermobaric parameters

For citation: Shostak N. A. Temperature ranges of hydrate formation and determination of thermobaric parameters for systems of individual gaseous and liquid hydrate formers: a review. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(3): 350–362. https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13965

✉ Nikita A. Shostak, e-mail: nikeith@mail.ru
© Shostak N. A., 2026

1. Введение

Знание равновесных термобарических параметров фазовых состояний клатратных гидратов является основой для определения параметров процессов их образования и диссоциации. Они необходимы для расчетов основных физико-химических параметров процесса гидратообразования.

Равновесные термобарические параметры обычно определяют эмпирическим путем, по диаграммам или математическим зависимостям. Впервые диаграмма равновесия гидратов была построена Розебумом [1]. Она использовалась для описания зависимости равновесных условий образования газовых гидратов в области умеренных давлений.

Имеется сравнительно много зависимостей и методик для индивидуальных газообразных гидратообразователей, например, [2–12]. Наиболее изученным в этом ряду является метан. С целью повышения точности расчетов авторы работы [12] получили функции, которые объединили в графоаналитическую методику позволяющую определять фазовые равновесия гидрата метана в более широком диапазоне температур.

Для расчета равновесных термобарических параметров гидратов многокомпонентных природных газов специалистами ВНИИгаза [13–16] разработаны уравнения, тем не менее, с изменением давления, например, от 12.0 до 6.0 МПа расхождения значений равновесной температуры по ним увеличиваются до 31 %.

Общим недостатком подобных методов является их применимость для расчетов равновесных термобарических параметров смеси с ограниченным количеством компонентов определенного типа, а также необходимость обяза-

тельного экспериментального определения равновесных эталонных параметров фазовых состояний гидратов при температуре 273.16 К для каждого компонентного состава газа.

Существуют также методы определения термобарических параметров фазовых состояний гидратов, которые основаны на применении констант равновесия. Константы равновесия были впервые получены экспериментально Д. Катцем [17] в области положительных температур (до 30 °С) и давлений до (5.0 МПа). В областях более высоких значений они экстраполированы различными авторами [18–21]. Однако эти методы также дают расхождения до 20–30 % в указанных выше условиях, а в области отрицательных температур (по шкале Цельсия) ошибка составляет более 40 %.

Следующая группа методов основывается на применении относительной плотности газа по воздуху [22–25]. Применение относительной плотности газа по воздуху не корректно из-за разной природы типов газов, что приводит при расчетах к значительным неточностям.

Для описания термобарических параметров жидких гидратообразователей (как и по экспериментальным данным) публикаций существенно меньше [26–30]. В основном описание охватывает пропан и смеси, основным компонентом которых является данный жидкий гидратообразователь.

Резюмируя, можно указать, что описанные методы расчетов равновесных термобарических параметров гидратов базируются на эмпирических параметрах и уравнениях, которые пригодны для отдельных ограниченных диапазонов условий, и их решения при одинаковых исходных данных дают различные значительно отличающиеся друг от друга расчетные значения. В связи с этим, их можно использовать только для ориентировочной оценки равновесных термобарических параметров. Кроме того, существующие методы в основном пригодны для конкретных газообразных или, реже, жидких гидратообразователей.

Для определения равновесных термобарических условий гидратов необходим более точный метод расчета, учитывающий различные фазовые состояния гидратообразующих систем и позволяющий получать результаты с приемлемой точностью, что и стало целью настоящей работы.

2. Материалы и методы решения задач, принятые допущения

Основываясь на анализе экспериментальных термобарических параметров равновесных условий образования (диссоциации) гидратов индивидуальных гидратообразователей, были выявлены три характерных диапазона существования гидратов (см. рис. 1).

Первый диапазон существования гидратов характерный системе, в которой вода находит-

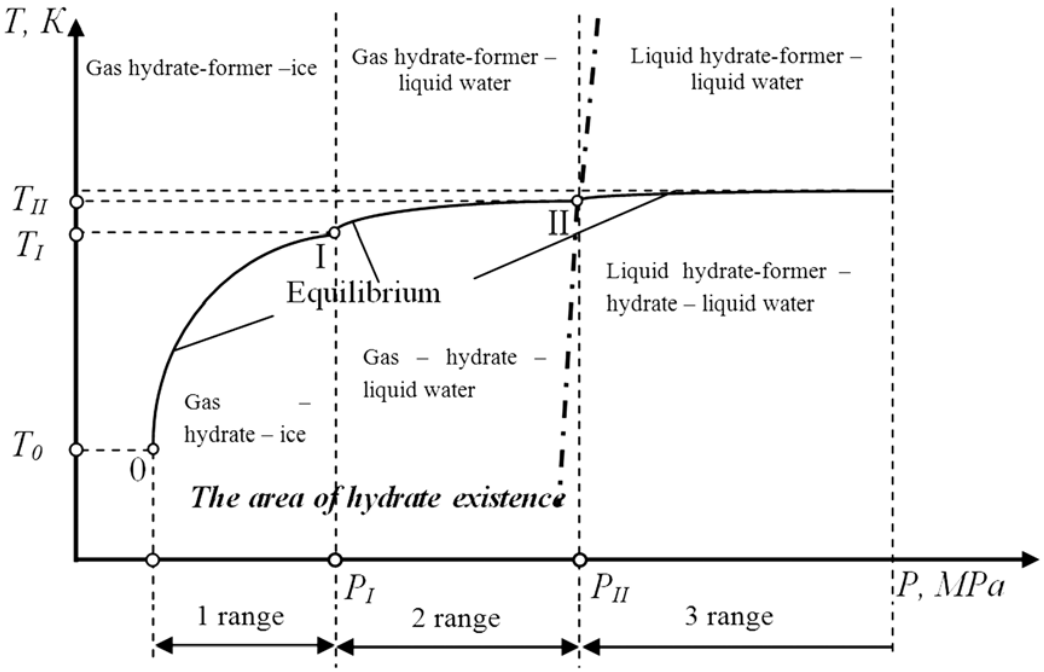

Рис. 1. Обобщенная схема диапазонов равновесных термобарических условий образования или диссоциации индивидуальных гидратообразователей

ся в парообразном и твердом состояниях, ограничен квадрупольными точками (0) и (I).

Во втором диапазоне между квадрупольными точками (I) и (II) вода находится в жидком и парообразном состояниях.

В третьем диапазоне, находящемся за квадрупольной точкой (II), гидратообразователь имеет критические или закритические параметры, а вода может находиться в паровом или парожидкостном состояниях.

Первый и второй диапазоны разделяет квадрупольная точка (I), с координатами, которые являются, соответственно, температурой и давлением кристаллизации чистой воды.

Отдельные данные по некоторым гидратообразователям кубических структур КС-I и КС-II, включая квадрупольные точки, представлены в табл. 1.

3. Результаты

Получено уравнение температуры образования льдоподобных ассоциатов молекул воды:

$$T_I = 273.16 - 0.0731 \cdot P + 0.0002 \cdot P^2 . \quad (1)$$

Второй и третий диапазоны разделяет квадрупольная точка (II) с координатами, которые являются, соответственно, давлением гидратообразования при критической темпе-

Таблица 1. Данные по квадрупольным точкам некоторых гидратообразователей

Гидратообразователь	Характерная структура	Год открытия	Квадрупольная точка (I): T, К; P, МПа	Квадрупольная точка (II): T, К; P, МПа	Температура T, К при P = 0,1 МПа
H_2	КС-II	1999	263.9; 105.0	–	154.0
Ar	КС-II	1896	272.2; 8.27	–	149.1
Kr	КС-II	1923	273.1; 1.43	–	223.3
Xe	КС-I	1925	273.1; 0.15	–	262.7
N_2	КС-II	1960	271.9; 14.34	–	126.3
O_2	КС-II	1960	272.1; 10.92	–	141.8
Cl_2	КС-I	1811	272.9; 0.03	301.4; 0.84	282.8
CO_2	КС-I	1882	273.1; 1.26	283.0; 4.49	218.1
N_2O	КС-I	1888	273.1; 0.97	285.1; 4.13	253.8
SO_2	КС-I	1829	270.5; 0.03	285.2; 0.24	279.9
H_2S	КС-I	1840	272.7; 0.09	302.6; 2.27	273.5
CH_4	КС-I	1888	272.9; 2.56	–	194.4
C_2H_2	КС-I	1878	273.1; 0.58	288.1; 3.30	232.9
C_2H_4	КС-I	1888	273.1; 0.54	–	236.2
C_2H_6	КС-I	1888	273.1; 0.49	287.75; 3.39	241.1
C_3H_6	КС-II	1952	273.0; 0.46	274.1; 0.59	275.9
c-C_3H_6	КС-I	1960	–	289.4; 0.57	275.9
	КС-II	1969	273.1; 0.06	–	–
C_3H_8	КС-II	1890	273.1; 0.18	278.3; 0.55	261.5
i-C_4H_{10}	КС-II	1954	273.1; 0.11	275.0; 0.17	270.4
c-C_5H_{10}	КС-II	1950	–	280.8; 0.11	280.0

ратуре для индивидуального гидратообразователя.

Формализуя равновесные термобарические параметры, автором выявлено, что температура гидратообразования индивидуальных веществ изменяется:

– в первом диапазоне по степенной зависимости вида

$$T_1 = a \cdot P_1^b; \quad (2)$$

– во втором диапазоне по логарифмической зависимости вида

$$T_2 = c \cdot \ln P_2 + d; \quad (3)$$

– в третьем диапазоне по полиномиальной зависимости вида

$$T_3 = \alpha + \beta \cdot P_3 + \gamma \cdot P_3^2. \quad (4)$$

Автором получены значения коэффициентов a, b, c, d, α, β, γ для 21 индивидуального гидратообразователя, которые приведены в табл.2.

4. Обсуждение полученных результатов и сопоставление их с ранее известными

Термобарические параметры газообразных гидратообразователей, полученных расчетным путем, в сравнении с экспериментальными данными представлены на рис. 2–6.

Расчет величины T_w с точностью до 0.01 К по уравнению (1) может выполняться в диапазоне давлений P = 0.00061173 – 212.9 МПа.

На рис. 2–6 экспериментальные данные по гидратообразователям в первом температурном диапазоне отмечены ромбиками, а во втором – квадратиками. Расхождение расчетных и экспериментальных величин в среднем не превышает для:

– метана 0.19 %;
– этана 0.10 %;
– пропана 0.05 %;
– *i*-бутана 0.04 %;
– *ц*-пропана 0.11 %;
– *ц*-пентана 0.06 %;
– этилена 0.18 %;
– ацетилена 0.19 %;
– пропилена 0.01 %;
– монооксида углерода 0.09 %;
– диоксида углерода 0.58 %;
– сероводорода 0.06 %;
– диоксида серы 0.10 %;
– оксида азота 0.07 %;
– азота 0.14 %;

Таблица 2. Коэффициенты для уравнений (2)–(4)

Гидратообразователь	*a*	*b*	*c*	*d*	α	β	γ
Азот	177.03	0.1612	10.8430	242.36	-	-	-
Аргон	202.61	0.1376	8.5959	254.47	295.47	0.0289	-0.0001
Ацетилен	285.68	0.0855	8.4267	277.84	-	-	-
i-бутан	316.27	0.0669	4.7714	283.57	275.4	0.0406	-0.0009
Водород	284.09	0.0771	10.0020	217.31	-	-	-
Диоксид серы	297.10	0.0257	6.0059	293.36	285.02	-0.0594	0.0102
Диоксид углерода	268.87	0.0825	7.7675	271.63	283.21	0.0695	-0.0001
Метан	247.60	0.1008	9.0026	265.01	-	-	-
Монооксид углерода	188.04	0.1410	12.1020	240.79	-	-	-
Кислород	197.81	0.1324	8.8734	250.98	-	-	-
Криптон	267.34	0.0777	9.7625	270.49	-	-	-
Ксенон	319.97	0.0844	10.066	292.08	280.14	12.0300	-1.4796
Оксид азота	273.75	0.0880	8.2387	273.80	-	-	-
ц-пентан	311.28	0.0261	2.2183	285.95	282.54	5.3810	-0.7302
Пропан	311.38	0.0748	4.4179	281.15	278.29	-0.0133	0.0002
Пропилен	247.06	0.1008	9.0026	265.01	-	-	-
ц-пропан	328.28	0.0689	7.5757	293.44	-	-	-
Сероводород	333.72	0.0855	9.5093	295.31	302.46	0.0948	-0.0003
Хлор	382.83	0.0984	9.6656	305.44	301.82	-0.0031	0.0812
Этан	288.06	0.0764	7.3668	279.16	287.52	0.1539	-0.0003
Этилен	284.38	0.0736	7.3788	277.40	-	-	-

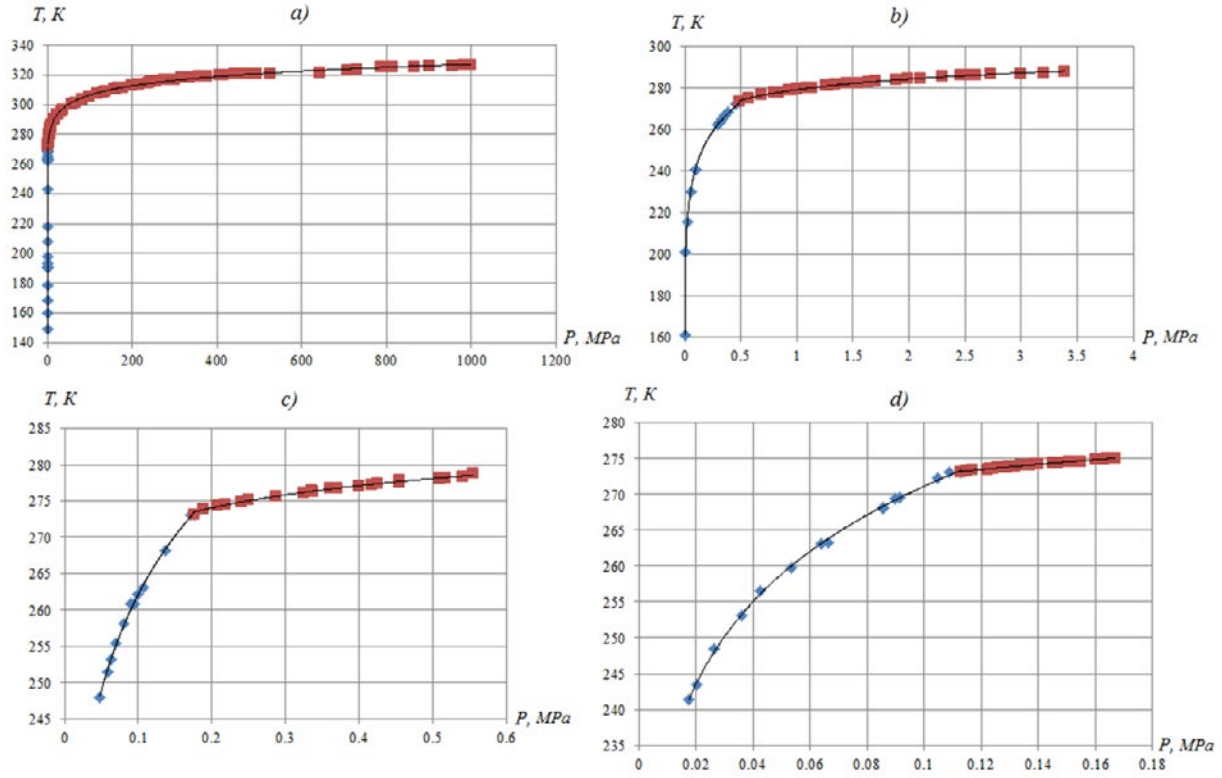

Рис. 2. Равновесные термобарические параметры гидратов метана (a), этана (b), пропана (c) и *i*-бутана (d), полученные расчетным путем (сплошная линия), в сравнении с экспериментальными данными, соответственно, по [31–47], [7, 25, 42–50], [25, 36, 37, 50–55] и [25, 37, 50, 52]

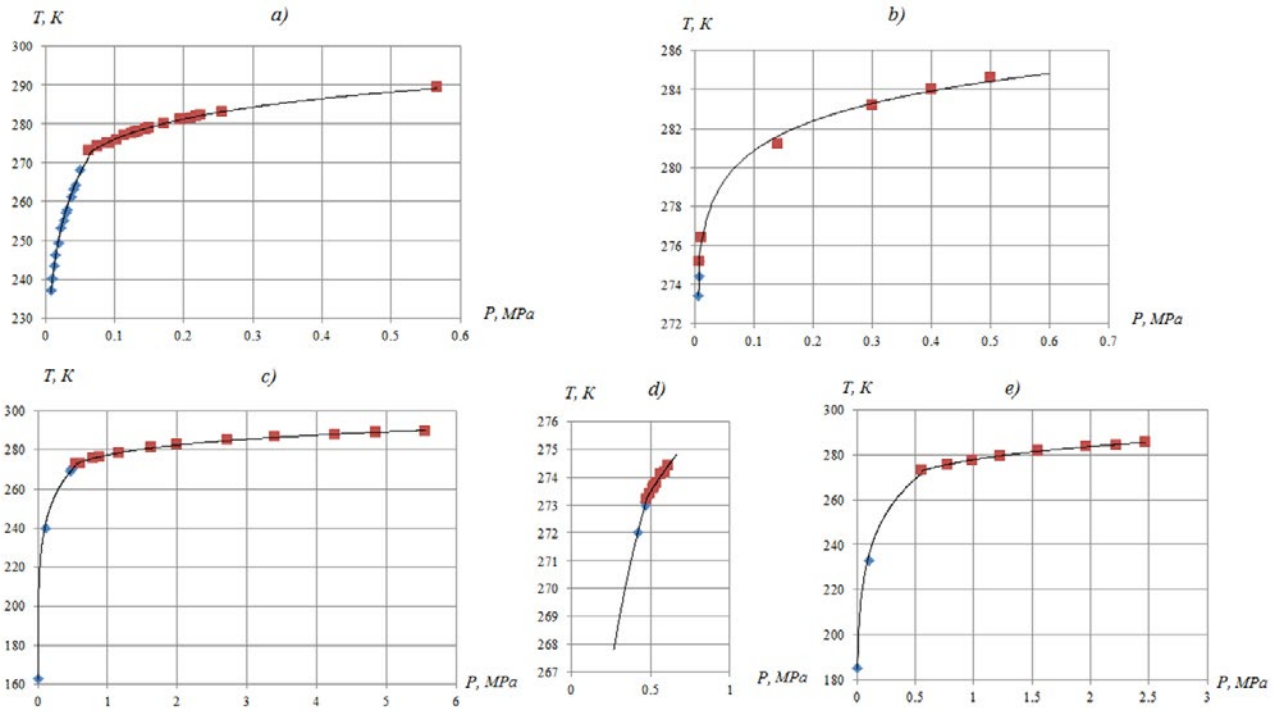

Рис. 3. Равновесные термобарические параметры гидратов *ц*-пропана (a), *ц*-пентана (b), этилена (c), пропилена (d) и ацетилена (e), полученные расчетным путем (сплошная линия), в сравнении с экспериментальными данными, соответственно, по [25, 50, 56], [57, 58], [7, 25, 59, 60], [61, 62] и [7, 25, 60, 61]

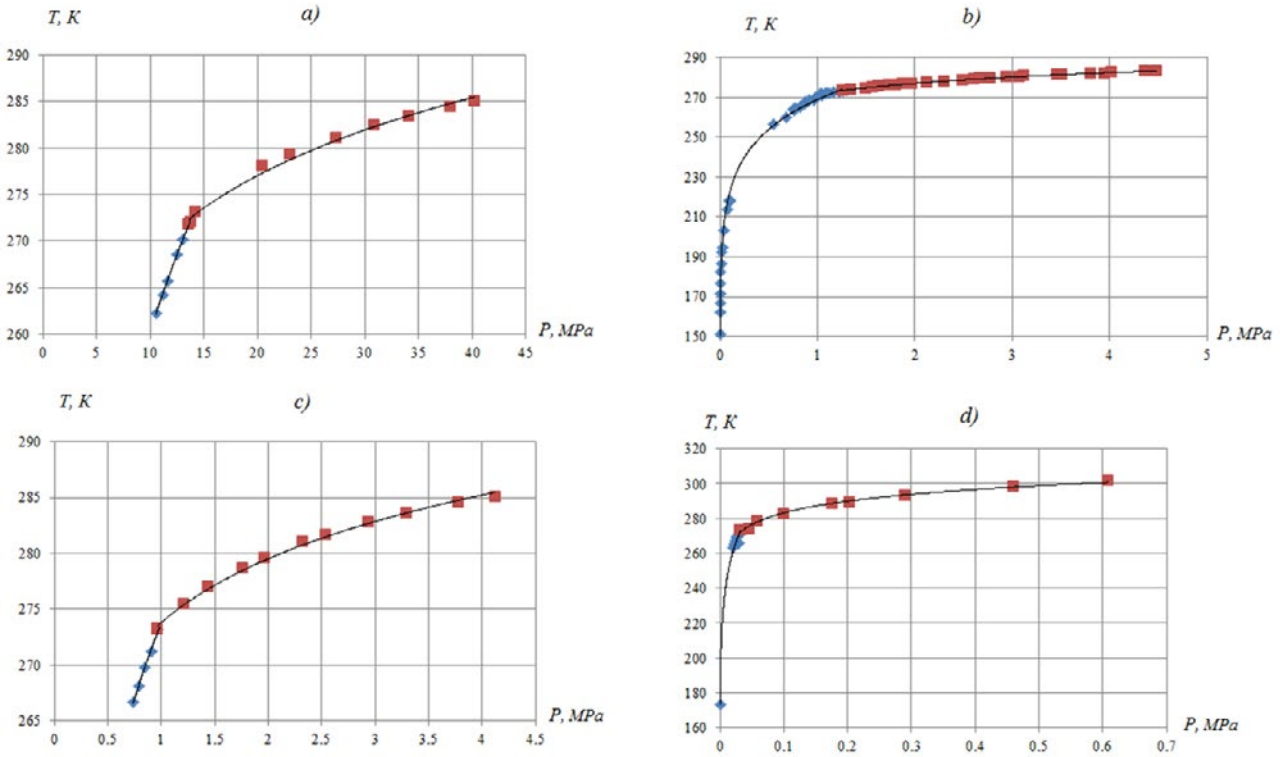

Рис. 4. Равновесные термобарические параметры гидратов монооксида углерода (a), диоксида углерода (b), оксида азота (c) и хлора (d), полученные расчетным путем (сплошная линия), в сравнении с экспериментальными данными, соответственно, по [63–66], [45, 50, 51, 63–70], [74, 75] и [76, 77]

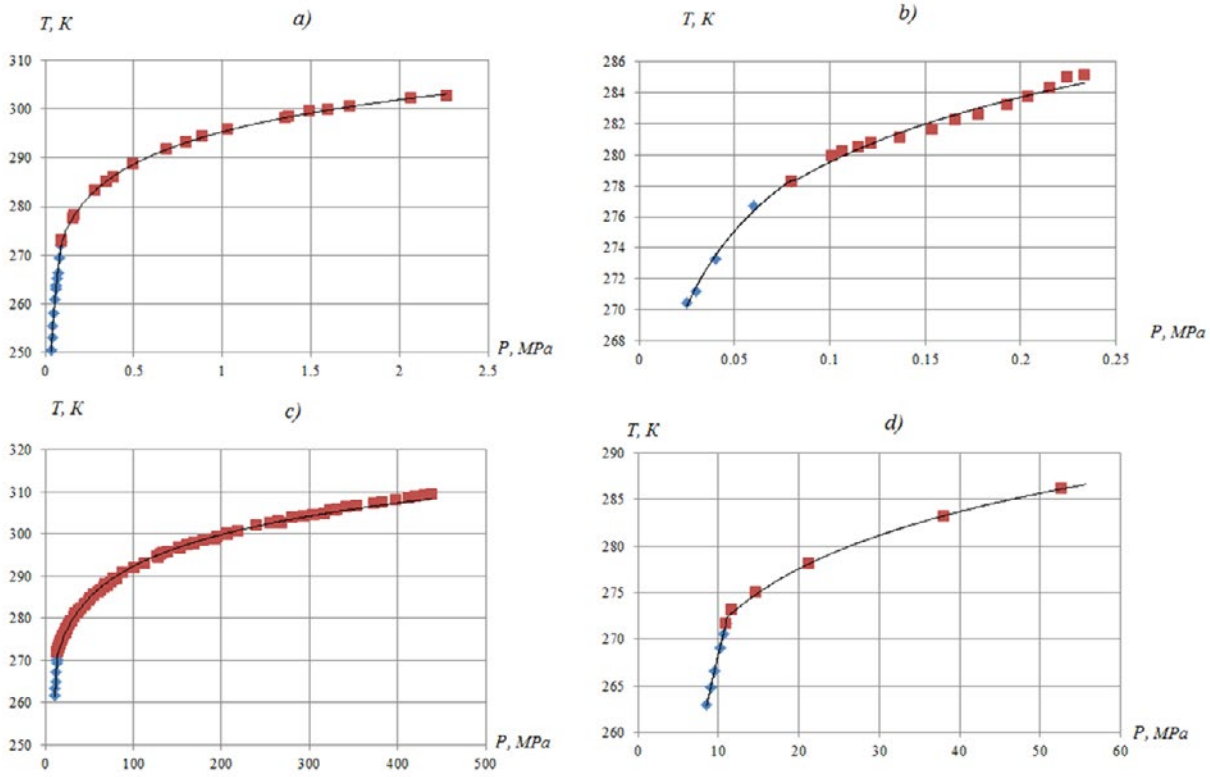

Рис. 5. Равновесные термобарические параметры гидратов сероводорода (a), диоксида серы (b), азота (c) и кислорода (d), полученные расчетным путем (сплошная линия), в сравнении с экспериментальными данными, соответственно, по [4, 25, 50, 78], [79, 80], [5, 34, 35, 50, 64, 80, 82] и [5, 50, 64, 65, 81]

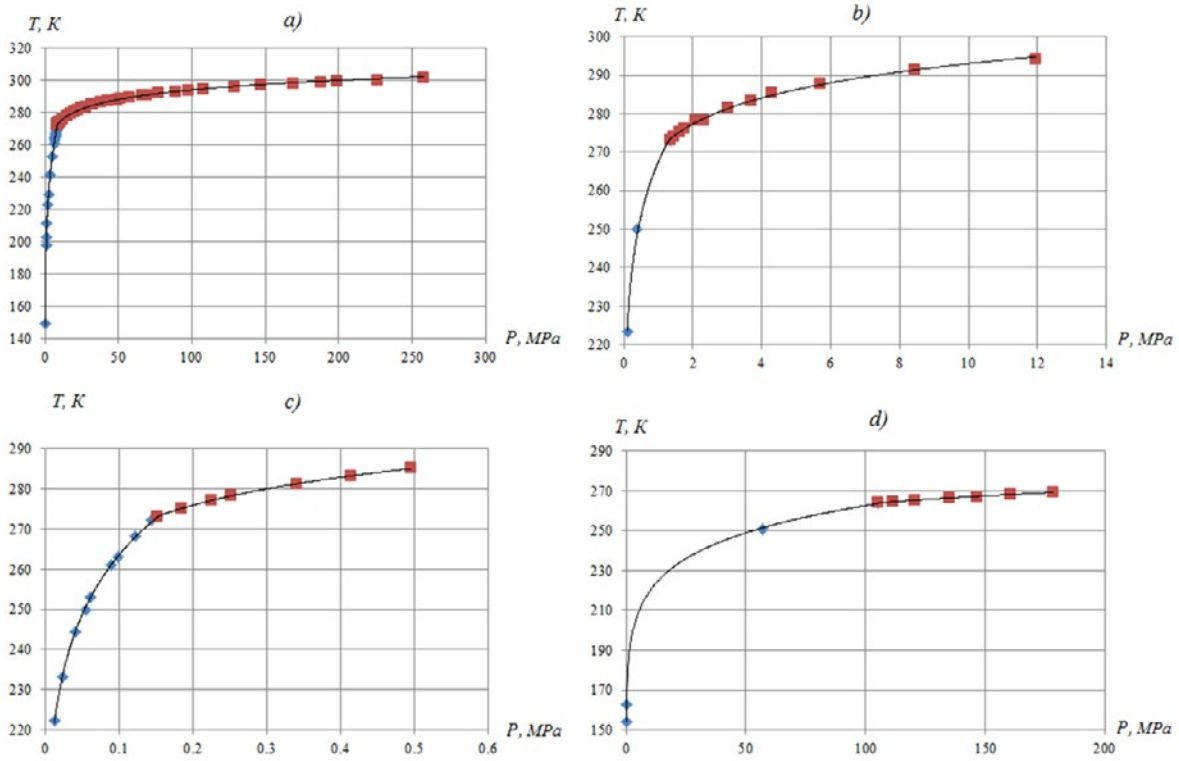

Рис. 6. Равновесные термобарические параметры гидратов аргона (a), криптона (b), ксенона (c) и водорода (d), полученные расчетным путем (сплошная линия), в сравнении с экспериментальными данными, соответственно, по [34, 50, 65, 84, 85], [50, 86], [50, 87, 88] и [89, 90]

– кислорода 0.04 %;
– аргона 0.29 %;
– криптона 0.13 %;
– ксенона 0.07 %;
– водорода 0.08 %;
– хлора 0.39 %.

Среднее расхождение по газообразным гидратообразователям составляет 0.14 %.

Сравнение результатов термобарических параметров жидких гидратообразователей, полученных расчетным путем, в сравнении с экспериментальными данными представлены на рис. 7 и 8.

Исторически подавляющее большинство исследований проводилось для жидкой воды, и первые полученные [47] экспоненциальные уравнения стали использоваться большинством исследователей для всех диапазонов. Однако автором было подмечено существенное расхождение получаемых результатов для первого и, особенно, третьего диапазонов. В связи с чем и был создан рассмотренный в статье метод. Наиболее убедительными представляются для первого диапазона степенная, для второго логарифмическая и для третьего полиноминальная аппроксимации.

На рис. 7 и 8 экспериментальные данные по гидратообразователям для пропана, диоксида углерода и сероводорода вдобавок к третьему диапазону, экспериментальные данные для которых отмечены треугольниками, выявлен дополнительный ограничительный диапазон фазовых состояний, экспериментальные данные по которому отмечены кружками. Расхождение расчетных и экспериментальных величин в среднем не превышает для:

– этана 0.64 %;
– пропана 0.01 %;
– *i*-бутана 0.01 %;
– *ц*-пентана 0.05 %;
– диоксида углерода 0.07 %;
– сероводорода 0.07 %;
– диоксида серы 0.01 %;
– аргона 0.12 %;
– ксенона 0.14 %;
– хлора 0.01 %.

Среднее расхождение по жидким гидратообразователям составляет 0.11 %.

5. Заключение

В настоящей статье представлена обобщенная схема диапазонов равновесных термобари-

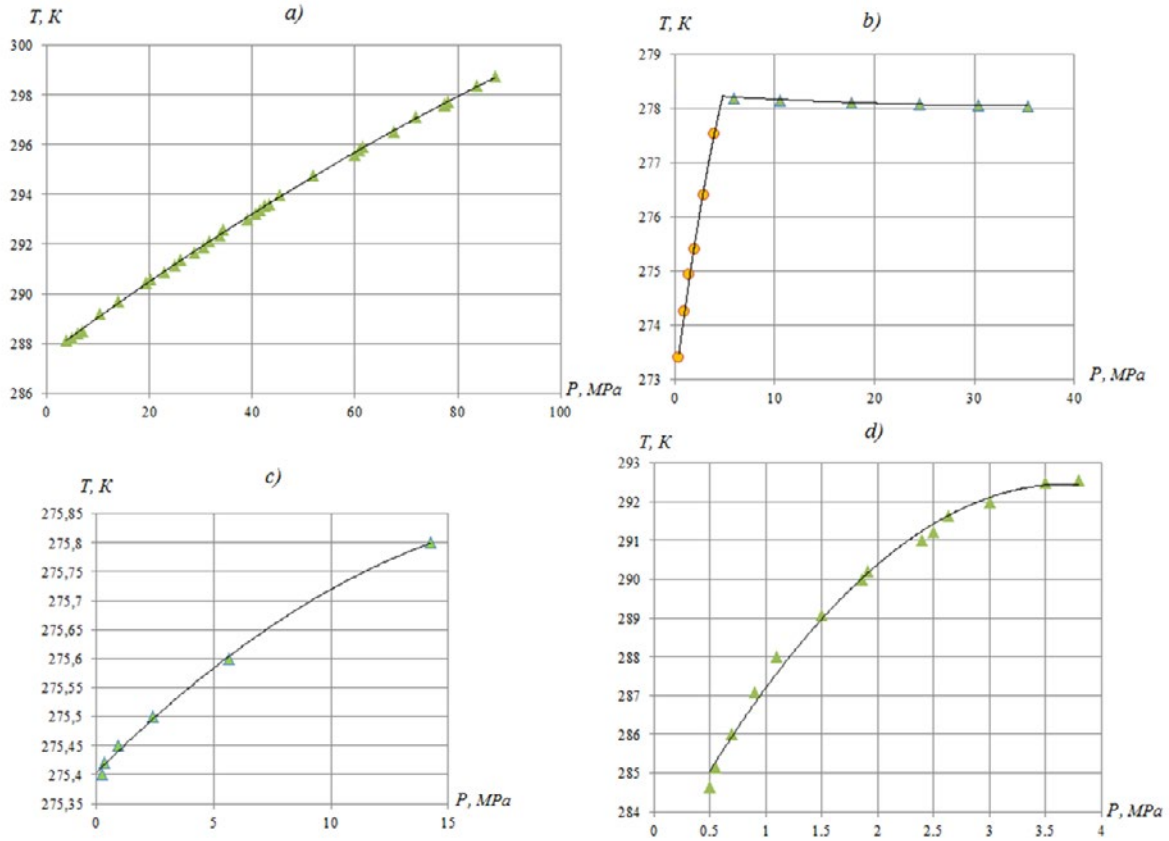

Рис. 7. Равновесные термобарические параметры гидратов сжиженных этана (a), пропана (b), *i*-бутана (c) и *ц*-пентана (d), полученные расчетным путем (сплошная линия), в сравнении с экспериментальными данными, соответственно, по [41, 45, 91], [36, 92, 93], [94] и [95, 96]

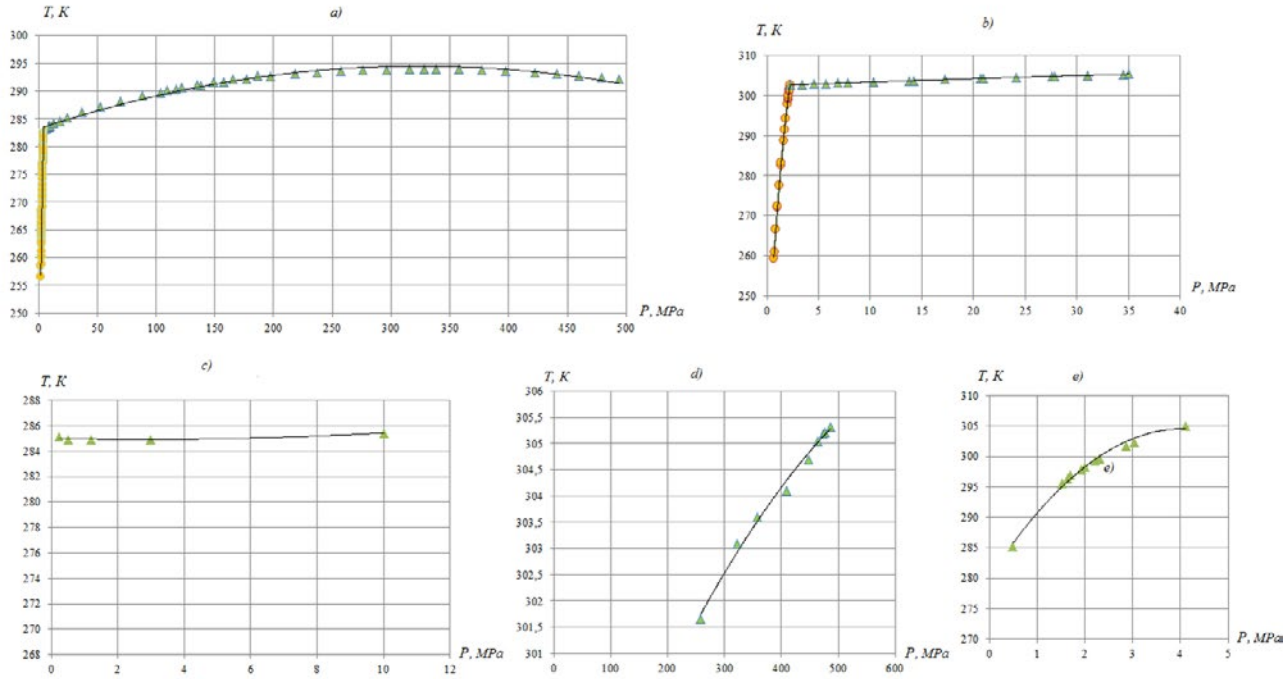

Рис. 8. Равновесные термобарические параметры гидратов сжиженных диоксида углерода (a), сероводорода (b), диоксида серы (c), аргона (d) и ксенона (e), полученные расчетным путем (сплошная линия), в сравнении с экспериментальными данными, соответственно, по [41, 45, 66, 68, 71, 97], [98], [79, 80], [99] и [100]

ческих условий существования клатратных гидратов. Получена зависимость точного определения температуры кристаллизации воды в зависимости от давления системы, являющаяся отправной точкой определения диапазонов состояния гидратных систем.

Формализуя равновесные термобарические параметры, проанализировав массив экспериментальных данных, было выявлено, что температура гидратообразования индивидуальных веществ изменяется в первом диапазоне по степенной, во втором – по логарифмической, а в третьем диапазоне – по полиномиальной зависимости.

Расхождение расчетных и экспериментальных величин для газообразных/жидких гидратообразователей в среднем не превышает для: метана 0.19 %; этана 0.10/0.64 %; пропана 0.05/0.01 %; *i*-бутана 0.04/0.01 %; *ц*-пропана 0.11 %; *ц*-пентана 0.06/0.05 %; этилена 0.18 %; ацетилена 0.19 %; пропилена 0.01 %; монооксида углерода 0.09 %; диоксида углерода 0.58/0.07 %; сероводорода 0.06/0.07 %; диоксида серы 0.10/0.01 %; оксида азота 0.07 %; азота 0.14 %; кислорода 0.04 %; аргона 0.29/0.12 %; криптона 0.13 %; ксенона 0.07/0.14 %; водорода 0.08 %; хлора 0.39/0.01 %. Среднее расхождение составляет по газообразным гидратообразователям 0.14 %, а по жидким – 0.11 %. Это позволяет утверждать о точности предложенного метода, на основе которого возможно создание точного метода определения термобарических параметров смеси газообразных и жидких гидратообразователей.

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

1. Roozeboom H. W. Die *Geterogene Dleichgwichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Bd. 2*. Braunschweig; 1918. 217 s.

2. Tammann G., Krige G. J. B. Die Gleichgewichtsdrucke von Gashydraten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1925;146(1): 179–195. (In German). https://doi.org/10.1002/zaac.19251460112

3. Hammerschmidt E. G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1934;26(8): 851–855. https://doi.org/10.1021/ie50296a010

4. Selleck F. T., Carmichael L. T., Sage B. H. Phase behavior in the hydrogen sulfide–water system. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1952;44(9): 2219–2226. https://doi.org/10.1021/ie50513a064

5. van Cleef A., Diepen G. A. M. Gas hydrates of nitrogen and oxygen. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas*. 1960;79(6): 582–586. https://doi.org/10.1002/recl.19600790606

6. van Cleeff, A., Diepen, G. A. M. Gas hydrates of nitrogen and oxygen. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. 1965;84(8): 1085–1093. https://doi.org/10.1002/recl.19650840815

7. Miller S. L. The occurrence of gas hydrates in the solar system. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1961;47(11): 1798–1808. https://doi.org/10.1073/pnas.47.11.1798

8. Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. *Газовые гидраты*. М.: Недра; 1980. 296 с.

9. Макогон Ю. Ф. *Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование*. М.: Недра; 1985, 232 с.

10. Holder G. D., Zetts S., Pradhan N. Phase behavior in systems containing clathrate hydrates: a review. *Reviews in Chemical Engineering*. 1988;5(1-4): 1–70. https://doi.org/10.1515/REVCE.1988.5.1-4.1

11. Ghiasi M. M. Initial estimation of hydrate formation temperature of sweet natural gases based on new empirical correlation. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2012;21(5): 508–512. https://doi.org/10.1016/s1003-9953(11)60398-8

12. Mohamadi-Baghmolaei M., Hajizadeh A., Azin R., Izadpanah A. A. Assessing thermodynamic models and introducing novel method for prediction of methane hydrate formation. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2018;8: 1401–1412. https://doi.org/10.1007/s13202-017-0415-2

13. Бурмистров А. Г. *Исследование фазовых равновесий сложных гетерогенных систем в процессах промысловой обработки природного газа, содержащего неуглеводородные компоненты(H_2S, CO_2 и N_2)*. Автореф. дис. … канд. техн. наук. М.: ВНИИГаз; 1981. 22 с. URL: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_008903131/

14. Истомин В. А., Квон В. Г. *Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа*. М.: ИРЦ Газпром; 2004. 508 с.

15. Бекиров Т. М., Шаталов А. Т. *Сбор и подготовка к транспорту природных газов*. М.: Недра, 1986. 401 с.

16. Истомин В. А. *Термодинамическое моделирование газогидратных систем для решения задач добычи газа*. Дис. … докт. хим. наук. М.: ВНИИ природных газов и газовых технологий; 1999. 285 с. URL: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_000233627/

17. Katz D. L. Prediction of conditions for hydrate formation in natural gases. *Transactions of the AIME*. 1945;160(01): 140–149. https://doi.org/10.2118/945140-G

18. Макогон Ю. Ф., Саркисьянц Г. А. *Предупреждение образования гидратов*. М.: Гостоптехиздат; 1958. 96 с.

19. Дегтярев Б. В., Лутошкин Г. С., Бухгалтер Э. Б. *Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в районах Севера (практическое руководство)*. М.: Изд-во «Недра»; 1969 г. 120 с.

20. Паранук А. А. *Разработка методов раннего обнаружения гидратообразования в магистральных газопроводах и технологических трубопроводах компрессорных станций*. Дис.… канд. техн. наук. Краснодар: ФГБОУ ВПО «КубГТУ»; 2014. 137 с.

21. Bahadori A., Vuthaluru H. A novel correlation for estimation of hydrate forming condition of natural gases. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2009;18(4): 453–457. https://doi.org/10.1016/s1003-9953(08)60143-7

22. Kobayashi, R.; Song, K. Y.; Sloan, E. D. Phase behavior of water/hydrocarbon systems. In: *Petroleum Engineering Handbook*. Bradley H. B., et al., Eds. Society of Petroleum Engineers: Richardson, TX; 1987. p. 25–28.

23. Elgibaly A. A., Elkamel A. M. A new correlation for predicting hydrate formation conditions for various gas mixtures and inhibitors. *Fluid Phase Equilibria*. 1998;152(1): 23–42. https://doi.org/10.1016/s0378-3812(98)00368-9

24. Østergaard K. K., Tohidi B., Danesh A., Todd A. C., Burgass R. W. A general correlation for predicting the hydrate-free zone of reservoir fluids. SPE *Production & Facilities*. 2000;15(04): 228–233. https://doi.org/10.2118/66523-pa

25. Carroll J. *Natural gas hydrates: a guide for engineers*. 3rd Edition. Gulf Professional Publishing; 2014. 340 p.

26. Мусаев Р. М. *Борьба с гидратообразованием при транспорте углеводородных газов*. М.: ВНИИгазпром; 1970. 40 с.

27. Коротаев Ю. П., Кулиев А. М., Мусаев Р. М. *Борьба с гидратами при транспорте природных газов*. М.: Недра, 1973. 136 с.

28. Коротаев Ю. П. *Избранные труды*: В 3-х т. / под ред. Р. И. Вяхирева. М.: Недра; 1999. Т. 3. 364 с.

29. Adeniyi K. I., Deering C. E., Marriott R. A. Hydrate decomposition conditions for liquid water and propane. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2017;62(7): 2222–2229. https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00343

30. Adeniyi K. I., Deering C. E., Marriott R. A. The saturated water content of liquid propane in equilibrium with the sII hydrate. *Energies*. 2020;13(23): 6295. https://doi.org/10.3390/en13236295

31. Falabella B. J. *A study of natural gas hydrates*. Ph.D. Thesis. University of Massachusetts; 1975.

32. Makogon T. Y., Sloan E. D. Phase equilibrium for methane hydrate from 190 to 262 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1994;39(2): 351–353. https://doi.org/10.1021/je00014a035

33. McLeod H. O., Campbell J. M. Natural gas hydrates at pressures to 10,000 psia. *Journal of Petroleum Technology*. 1961;13(06): 590–594. https://doi.org/10.2118/1566-g-pa

34. Marshall D. R., Saito S., Kobayashi R. Hydrates at high pressure, part I: Methane water, argon - water, and nitrogen - water system. *AIChE Journal*. 1964;10(2): 202–205. https://doi.org/10.1002/aic.690100214

35. Jhaveri J., Robinson D. B. Hydrates in the methane-nitrogen system. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1965;43(2): 75–78. https://doi.org/10.1002/cjce.5450430205

36. Verma V. K. *Gas hydrates from liquid hydrocarbon–water systems*. Ph.D. Thesis. University of Michigan; 1974.

37. Thakore J. L., Holder G. D. Solid-vapor azeotropes in hydrate-forming systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1987;26(3): 462–469. https://doi.org/10.1021/ie00063a014

38. De Roo J. L., Peters C. J., Lichtenthaler R. N., Diepen G. A. M. Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium-chloride and water in dependence of temperature and pressure. *AIChE Journal*. 1983;29(4): 651–657. https://doi.org/10.1002/aic.690290420

39. Dyadin Y. A., Aladko E. Y. Decomposition of the methane hydrate up to 10 kbar. In: *Proceedings of the 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates*. Toulouse, France, June 2–6, 1996. p. 67–70.

40. Nakamura T., Makino T., Sugahara T., Ohgaki K. Stability boundaries of gas hydrates helped by methane - structure-H hydrates of methylcyclohexane and cis-1,2-dimethylcyclohexane. *Chemical Engineering Science*. 2003;58(1): 269–273. https://doi.org/10.1016/s0009-2509(02)00518-3

41. Nakano S., Moritoki M., Ohgaki K. High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on the methane hydrate system. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1999;44(2): 254–257. https://doi.org/10.1021/je980152y

42. Mohammadi A. H., Richon D. Phase equilibria of methane hydrates in the presence of methanol and/or ethylene glycol aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010;49(2): 925–928. https://doi.org/10.1021/ie901357m

43. Galloway T. J., Ruska W., Chappelear P. S., Kobayashi R. Experimental measurement of hydrate numbers for methane and ethane and comparison with theoretical values. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1970;9(2): 237–243. https://doi.org/10.1021/i160034a008

44. Holder G. D., Hand J. H. Multi-phase equilibria in hydrates from methane, ethane, propane, and water mixtures. *AIChE Journal*. 1982;28(3): 440–447. https://doi.org/10.1002/aic.690280312

45. Ng H.-J., Robinson D. B. Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon-dioxide or hydrogen-sulfide in the presence of methanol. *Fluid Phase Equilibria*. 1985;21(1-2): 145–155. https://doi.org/10.1016/0378-3812(85)90065-2

46. Avlonitis D. *Multiphase equilibria in oil-water hydrate forming systems*. M.Sc. Thesis. Heriot-Watt University; 1988.

47. Deaton W. M., Frost E. M. *Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines*. U.S. Bureau of Mines Monograph 8; 1946. 101 p.

48. Falabella B. J., Vanpee M. Experimental determination of gas hydrate equilibrium below the ice point. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1974;13(3): 228–231. https://doi.org/10.1021/i160051a010

49. 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;12(11): 1093–1104. https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90166-4

50. Истомин В. А., Якушев В. С. *Газовые гидраты в природных условиях*. М.: Недра, 1992. 236 с.

51. Robinson D. B., Mehta B. R. Hydrates in the propane-carbon dioxide-water system. *Journal of Canadian Petroleum Technology*. 1971;10(01): 33–35. https://doi.org/10.2118/71-01-05

52. Holder G. D., Godbole S. P. Measurement and prediction of dissociation pressures of isobutane and propane hydrates below the ice point. *AIChE Journal*. 1982;28(6): 930–934. https://doi.org/10.1002/aic.690280609

53. Kubota H., Shimizu K., Tanaka Y., Makita T. Thermodynamic properties of R13 ($CClF_3$), R23 (CHF_3), R152a ($C_2H_4F_2$), and propane hydrates for desalination of sea water. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1984;17(4): 423–429. https://doi.org/10.1252/jcej.17.423

54. Tumba K., Babaee S., Naidoo P., Mohammadi A. H., Ramjugernath D. Phase equilibria of clathrate hydrates of ethyne + propane. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2014;59(9): 2914–2919. https://doi.org/10.1021/je500598j

55. Patil S. L. *Measurements of multiphase gas hydrates phase equilibria: Effect of inhibitors and heavier hydrocarbon components*. M.S. Thesis. University of Alaska; 1987.

56. Hafemann D. R., Miller S. L. The clathrate hydrates of cyclopropane. *The Journal of Physical Chemistry*. 1969;73(5): 1392–1397. https://doi.org/10.1021/j100725a024

57. Matsumoto Y., Makino T., Sugahara T., Ohgaki K. Phase equilibrium relations for binary mixed hydrate systems composed of carbon dioxide and cyclopentane derivatives. *Fluid Phase Equilibria*. 2014;362: 379–382. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.10.057

58. Herslund P. J., Daraboina N., Thomsen K., ... Herri J.-M. Modelling and measuring hydrate promotion for CO_2 capture. In: *Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014)*. Beijing, China; 2014.

59. Diepen G. A., Scheffer F. E. The ethane-water system. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. 1950;69(6): 593–603. https://doi.org/10.1002/recl.19500690513

60. Tumba K., Naidoo P., Mohammadi A. H., Richon D., Ramjugernath D. Phase equilibria of clathrate hydrates of ethane + ethene. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2013;58(4): 896–901. https://doi.org/10.1021/je301051c

61. Tumba K., Hashemi H., Naidoo P., Mohammadi A. H., Ramjugernath D. Phase equilibria of clathrate hydrates of ethyne + propene. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2015;60(2): 217–221. https://doi.org/10.1021/je500032z

62. Clarke E. C., Ford R. W., Glew D. N. Propylene gas hydrates stability. *Canadian Journal of Chemistry*. 1964;42(5): 2027–2029. https://doi.org/10.1139/v64-298

63. Mohammadi A. H., Anderson R., Tohidi B. Carbon monoxide clathrate hydrates: equilibrium data and thermodynamic modeling. *AIChE Journal*. 2005;51(10): 2825–2833. https://doi.org/10.1002/aic.10526

64. Mohammadi A. H., Richon D. Ice – clathrate hydrate – gas phase equilibria for air, oxygen, nitrogen, carbon monoxide, methane, or ethane + water system. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010;49(8): 3976–3979. https://doi.org/10.1021/ie901820u

65. Mohammadi A. H., Richon D. Ice – clathrate hydrate – gas phase equilibria for argon + water and carbon dioxide + water systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011;50(19): 11452–11454. https://doi.org/10.1021/ie201302y

66. Larson S. D. *Phase studies of the two-component carbon dioxide-water system, involving the carbon dioxide hydrate*. Ph.D. Thesis. University of Illinois; 1955.

67. Miller S. L., Smythe W. D. Carbon dioxide clathrate in the martian ice cap. *Science*. 1970;170(3957): 531–533. https://doi.org/10.1126/science.170.3957.531

68. Vlahakis J. G., Chen H.-S., Suwandi M. S., Barduhn A. J. The growth rate of ice crystals: properties of carbon dioxide hydrates, a review of properties of 51 gas hydrates. *Syracuse University Research and Development Report 830*; 1972.

69. Falabella B. J. *A study of natural gas hydrates*. Ph.D. Thesis. University of Massachusetts; 1975.

70. Adisasmito S., Frank R. J., Sloan E. D. Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1991;36(1): 68–71. https://doi.org/10.1021/je00001a020

71. Ohgaki K., Makihara Y., Takano K. Formation of CO_2 hydrate in pure and sea waters. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1993;26(5): 558–564. https://doi.org/10.1252/jcej.26.558

72. Fan S. S., Guo T. M. Hydrate formation of CO_2-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1999;44(4): 829–832. https://doi.org/10.1021/je990011b

73. Fan S.-S., Chen G.-J., Ma Q.-L., Guo T.-M. Experimental and modeling studies on the hydrate formation of CO_2 and CO_2-rich gas mixtures. *Chemical Engineering Journal*. 2000;78(2-3): 173–178. https://doi.org/10.1016/s1385-8947(00)00157-1

74. von Stackelberg M., Müller H. R. Feste Gashydrate II. Struktur und Raumchemie. *Zeitschrift für Elektrochemie. Zeitschrift Für Elektrochemie, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*.1954;58(1): 25–39. https://doi.org/10.1002/bbpc.19540580105 (in German).

75. Mohammadi A. H., Richon D. Equilibrium data of nitrous oxide and carbon dioxide clathrate hydrates. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2009;54(2): 279–281. https://doi.org/10.1021/je800286t

76. Bozzo A. T., Chen H.-S., Kass J. R., Barduhn A. J. The properties of hydrates of chlorine and carbon dioxide. *Desalination*. 1975;16(3): 303–320. https://doi.org/10.1016/s0011-9164(00)88004-2

77. Jovic S., Keurentjes J. T. F., Schouten J. C., van der Schaaf J. A new hydrate based process for drying liquids. *Chemical Engineering Research and Design*. 2016;115(Part B): 423–432. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.09.015

78. Carroll J. J., Mather A. E. Phase equilibrium in the system water-hydrogen sulphide: hydrate-forming conditions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1991;69(6): 1206–1212. https://doi.org/10.1002/cjce.5450690522

79. Khasanov M., Kildibaeva S. Gas hydrate formation of sulfur dioxide by injection of liquid carbon dioxide into a natural layer saturated with methane and ice. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019;302: 012053. https://doi.org/10.1088/1755-1315/302/1/012053

80. Mohammadi A. H., Richon D. Equilibrium data of sulfur dioxide and methyl mercaptan clathrate hydrates. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2011;56(4): 1666–1668. https://doi.org/10.1021/je9009893

81. Miller S. L. Clathrate hydrates of air in Antarctic ice. *Science*. 1969;165(3892): 489–490. https://doi.org/10.1126/science.165.3892.489

82. Sugahara K., Tanaka Y., Sugahara T., Ohgaki K. Thermodynamic stability and structure of nitrogen hydrate crystal. *Journal of Supramolecular Chemistry*. 2002;2(4-5): 365–368. https://doi.org/10.1016/s1472-7862(03)00060-1

83. Mohammadi A. H., Tohidi B., Burgass R. W. Equilibrium data and thermodynamic modeling of nitrogen, oxygen, and air clathrate hydrates. *Journal of Chemical &*

Engineering Data. 2003;48(3): 612–616. https://doi.org/10.1021/je025608x

84. Sugahara K., Kaneko R., Sasatani A., Sugahara T., Ohgaki K. Thermodynamic and Raman spectroscopic studies of Ar hydrate system. *The Open Thermodynamics Journal*. 2008;2: 95–99. https://doi.org/10.2174/1874396x00802010095

85. Nagashima H. D., Nemoto K., Ohmura R. Phase equilibrium for argon clathrate hydrate at the temperatures from 197.6 K to 274.1 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2018;127: 86–91. https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.07.019

86. Babaee S., Hashemi H., Mohammadi A. H., Naidoo P., Ramjugernath D. Experimental measurement and thermodynamic modeling of hydrate phase equilibrium for krypton + tetra-n-butyl ammonium bromide aqueous solution. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2016;107: 676–681. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.07.030

87. Barrer R. M., Edge A. V. J. Gas hydrates containing argon, krypton, and xenon: kinetics and energetics of formation and equilibria. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 1967;300(1460): 1–24. https://doi.org/10.1098/rspa.1967.0154

88. Ewing G. J., Ionescu L. G. Dissociation pressure and other thermodynamic properties of xenon-water clathrate. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1974;19(4): 367–369. https://doi.org/10.1021/je60063a006

89. Lokshin K. A., Zhao Y. Fast synthesis method and phase diagram of hydrogen clathrate hydrate. *Applied Physics Letters*. 2006;88(13): 131909. https://doi.org/10.1063/1.2190273

90. Chapoy A., Gholinezhad J., Tohidi B. Experimental clathrate dissociations for the hydrogen + water and hydrogen + tetrabutylammonium bromide + water systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2010;55(11): 5323–5327. https://doi.org/10.1021/je100466k

91. Morita K., Nakano S., Ohgaki K. Structure and stability of ethane hydrate crystal. *Fluid Phase Equilibria*. 2000;169(2): 167–175. https://doi.org/10.1016/s0378-3812(00)00320-4

92. den Heuvel M. M. M.-v., Peters C. J., de Swaan Arons J. Gas hydrate phase equilibria for propane in the presence of additive components. *Fluid Phase Equilibria*. 2002;193(1-2): 245–259. https://doi.org/10.1016/s0378-3812(01)00757-9

93. Makogon Y. F. Liquid propane + water phase equilibria at hydrate conditions. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2003;48(2): 347–350. https://doi.org/10.1021/je020143w

94. Wu B.-J., Robinson D. B., Ng H.-J. Three- and four-phase hydrate forming conditions in methane + isobutane + water. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1976;8(5): 461–469. https://doi.org/10.1016/0021-9614(76)90067-7

95. Sinehbaghizadeh S. Thermodynamic modelling phase boundary of hydrogen hydrate in the presence of cyclopentane as a promising mechanism for hydrogen storage. In: *4th International Conference on Recent Innovation*. 2017. p. 1–6.

96. Aurelia G. *Synthesis of carbon dioxide by crystallization of clathrate hydrate in the presence of cyclopentane: thermodynamic and kinetic study*. Ph.D. Thesis. National Superior School of Mines of Saint-Etienne; 2014. 290 p. (In French).

97. Fan S. S., Guo T. M. Hydrate formation of CO_2-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1999;44(4): 829–832. https://doi.org/10.1021/je990011b

98. Carroll J. J., Mather A. E. Phase equilibrium in the system water-hydrogen sulphide: hydrate-forming conditions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1991;69(6): 1206–1212. https://doi.org/10.1002/cjce.5450690522

99. Sugahara K., Kaneko R., Sasatani A., Sugahara T., Ohgaki K. Thermodynamic and Raman spectroscopic studies of Ar hydrate system. *The Open Thermodynamics Journal*. 2008;2: 95–99. https://doi.org/10.2174/1874396x00802010095

100. Makogon T. Y., Mehta A. P., Sloan E. D. Structure H and structure I hydrate equilibrium data for 2,2-dimethylbutane with methane and xenon. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1996;41(2): 315–318. https://doi.org/10.1021/je950126p

Информация об авторах

Шостак Никита Андреевич, к. т. н., доцент, с. н. с. Научно-технологического центра микроэлектроники и нанотехнологий, ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (Нальчик, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0001-6220-9633

nikeith@mail.ru

Поступила в редакцию 14.09.2025; одобрена после рецензирования 07.11.2025; принята к публикации 15.12.2025; опубликована онлайн 25.09.2026.