

М. С. Кудрявцева (к.х.н., м.н.с.), А. Н. Петухов (к.х.н., с.н.с.),
Д. Н. Шаблыкин (к.т.н., н.с.), Е. А. Степанова (асп., лаб.-иссл.)

ВЛИЯНИЕ ПРОПАНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ УДАЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА ТЕХНОЛОГИЕЙ ГАЗОГИДРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
научно-исследовательская лаборатория инженерной химии
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23; e-mail: kudryavtseva.m.s@yandex.ru

M. S. Kudryavtseva, A. N. Petukhov, D. N. Shablykin, E. A. Stepanova

INFLUENCE OF PROPANE ON THE EFFICIENCY OF HYDROGEN SULFIDE REMOVAL FROM NATURAL GAS BY GAS HYDRATE CRYSTALLIZATION TECHNOLOGY

National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod
23, Gagarin Ave., 603022, Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: kudryavtseva.m.s@yandex.ru

С целью очистки природного газа от сероводорода (H_2S) предложено использование энергоэффективной и экологически безопасной технологии газогидратной кристаллизации. Проведено математическое моделирование влияния изменения концентрации пропана (C_3H_8) (0–3.50 % мол.) на коэффициент газогидратного распределения H_2S и доли заполненных газами газогидратных полостей. Исследовалась модельная газовая смесь CH_4 (концентрация нормирована) – C_2H_6 (2.00% мол.) – C_3H_8 (0–3.50 % мол.) – $n-C_4H_{10}$ (1.00% мол.) – $n-C_5H_{12}$ (1.00% мол.) – N_2 (3.00% мол.) – CO_2 (0.60% мол.) – H_2S (2.50% мол.) при $T = 278.15$ К и $P = 4.00$ МПа. Получено, что при увеличении концентрации C_3H_8 от 0 до 3.50 % мол. наблюдается незначительное уменьшение коэффициента газогидратного распределения H_2S от 18.71 до 17.32. Молекулы H_2S преимущественно заполняют малые газогидратные полости, доля заполнения которых составляет 0.51. Показано, что в случае увеличения концентрации C_3H_8 от 0 до 3.50 % мол. значительно уменьшается давление диссоциации исследуемой газовой смеси от 2.33 до 1.01 МПа. Сделан вывод, что высокие концентрации C_3H_8 не приводят к значительному ухудшению концентрирования H_2S в газогидратной фазе, а повышают энергоэффективность технологии в связи с более низким давлением гидратообразования.

Ключевые слова: газовые гидраты; газогидратная кристаллизация; газоразделение; давление диссоциации; заполнение газогидратных полостей; коэффициент распределения; метан; природный газ; пропан; сероводород.

In order to purify natural gas from hydrogen sulfide (H_2S), it is proposed to use an energy-efficient and environmentally friendly gas hydrate crystallization technology. Mathematical modeling of the effect of changing the propane (C_3H_8) concentration (0–3.50 % mol.) on the gas hydrate distribution coefficient of H_2S and the fraction of gas hydrate cavities filled with gases was performed. The model gas mixture of CH_4 (concentration is normalized) – C_2H_6 (2.00% mol.) – C_3H_8 (0–3.50 % mol.) – $n-C_4H_{10}$ (1.00% mol.) – $n-C_5H_{12}$ (1.00% mol.) – N_2 (3.00% mol.) – CO_2 (0.60% mol.) – H_2S (2.50% mol.) at $T = 278.15$ K and $P = 4.00$ MPa was studied. It was found that with an increase in the concentration of C_3H_8 from 0 to 3.50 % mol., an insignificant decrease in the gas hydrate distribution coefficient of H_2S is observed from 18.71 to 17.32. H_2S molecules mainly fill small gas hydrate cavities, the filling fraction of which is 0.51. It is shown that in the case of an increase in the concentration of C_3H_8 from 0 to 3.50 % mol., the dissociation pressure of the studied gas mixture significantly decreases from 2.33 to 1.01 MPa. It is concluded that high concentrations of C_3H_8 do not lead to a significant deterioration in the concentration of H_2S in the gas hydrate phase but increase the energy efficiency of the technology due to the lower hydrate formation pressure.

Key words: dissociation pressure; distribution coefficient; filling gas hydrate cavities; gas hydrates; gas hydrate crystallization; gas separation; hydrogen sulfide; methane; natural gas; propane.

Дата поступления 23.09.24

Работа выполнена в рамках гранта Правительства Нижегородской области для молодых ученых из областного бюджета в форме субсидии.

Природный газ является экологичным, широко используемым и перспективным топливом. Однако перед использованием природный газ необходимо очистить от вредных примесей, одной из которых является сероводород (H_2S). Этот газ вызывает коррозию трубопроводов и арматуры, приводит к отравлению катализаторов, ухудшению качества продукции и загрязнению атмосферы¹. Очистку природного газа от H_2S следует проводить на самой ранней стадии его переработки.

Максимально допустимая концентрация H_2S в природном газе равна 0.02 г/м^3 , однако в реальности на многих месторождениях РФ она во много раз выше нормы. Традиционные методы удаления H_2S из природного газа обладают низкой энергоэффективностью и являются экологически опасными.

Одной из перспективных технологий газоразделения является технология газогидратной кристаллизации. Газовые гидраты – это кристаллические соединения, которые состоят из молекул воды и газа, связь между которыми осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса². Технология газогидратной кристаллизации является энергоэффективной, так как газогидратный кристаллизатор характеризуется невысокой металлоемкостью, простотой конструкции, к тому же существует возможность масштабирования. В качестве входящих компонентов используется вода и газовая смесь. После нагрева образовавшейся газогидратной фазы возможно выделение целевых компонентов для использования в различных отраслях промышленности. На месторождениях природного газа возможно внедрение газогидратного кристаллизатора параллельно основному блоку очистки природного газа. Кроме того, возможна реализация процесса газогидратной кристаллизации в непрерывном режиме. Таким образом, исходя из вышеизложенных преимуществ, технология газогидратной кристаллизации является экологичной, энергоэффективной с возможностью промышленного применения.

Технология газогидратной кристаллизации основана на различии в физико-химических и структурных свойствах входящих газов. Так, в газогидратную фазу преимущественно переходят компоненты природного газа с минимальным диаметром и подходящей геометрической формой газовой молекулы, а также с наиболее низким давлением диссоциации газовых гидратов. Давление диссоциации газовых гидратов – это минимальное давление, при котором образуются зародыши газо-

The work was carried out within the framework of a grant from the Government of the Nizhny Novgorod region for young scientists from the regional budget in the form of a subsidy.

вых гидратов². Давления диссоциации газовых гидратов C_3H_8 и H_2S являются наиболее низкими из компонентов природного газа, а также их значения близки. Т.е. данные компоненты являются хорошо гидратообразующими и конкурирующими за заполнение газогидратной фазы. Согласно источникам^{3, 4-6}, концентрации C_3H_8 на различных месторождениях природного газа РФ могут составлять от 0 до 3.50 % мол. Таким образом, актуальна задача определения влияния изменения концентрации C_3H_8 на эффективность концентрирования H_2S в газогидратной фазе.

Целью работы является определение эффективности гидратообразования H_2S в смеси, близкой к составу природного газа с различными концентрациями C_3H_8 . Для оценки эффективности гидратообразования рассчитаны коэффициенты газогидратного распределения и доли заполненных газогидратных полостей. Моделирование проведено на модельной газовой смеси, состав которой приближен к природному газу: CH_4 (концентрация нормирована) – C_2H_6 (2.00% мол.) – C_3H_8 (0–3.50 % мол.) – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (1.00% мол.) – $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (1.00% мол.) – N_2 (3.00% мол.) – CO_2 (0.60% мол.) – H_2S (2.50% мол.) при температуре и давлении блока очистки природного газа, равными 278.15 К и 4.00 МПа, соответственно.

Материалы и методы

Эффективность распределения входящей газовой смеси между газовой и газогидратной фазами характеризуется коэффициентом газогидратного распределения (K_j), который рассчитывается по формуле (1)⁷.

$$K_j = \frac{C_{2zj}}{C_{2azj}}, \quad (1)$$

где C_{2zj} – концентрация газа j в гидратной фазе:

$$C_{2zj} = \frac{\langle \theta_{ji} \rangle}{\sum \langle \theta_{ji} \rangle}, \quad (2)$$

где $\langle \theta_{ji} \rangle$ – средняя доля заполненных газом j газогидратных полостей типа i ;

C_{2azj} – концентрация газа j в газовой фазе:

$$C_{2azj} = \frac{f_j}{\sum f_j}, \quad (3)$$

где f_j – фугитивность газа j , МПа.

Для расчета использовался метод Соавер-Редлиха-Квонга⁸. Согласно исследованиям^{9, 10}, используемый метод имеет низкое относительное отклонение при расчете равновесия жидкость-пар по сравнению с другими доступными методами.

При подстановке уравнений (2) и (3) в уравнение (1), получается коэффициент газогидратного распределения:

$$K_j = \frac{\langle \theta_{ji} \rangle \sum f_j}{\sum \langle \theta_{ji} \rangle f_j}. \quad (4)$$

Следует отметить, что данная расчетная формула является надежной и экспериментально верифицированной^{11, 12}.

Долю заполненных газом газогидратных полостей (θ_{ji}) можно определить из изотермы Ленгмюра¹³:

$$\theta_{ji} = \frac{C_{ji} \cdot f_j}{1 + \sum C_{ji} \cdot f_j}, \quad (5)$$

где C_{ji} – константа Ленгмюра, 1/МПа.

Константы Ленгмюра рассчитывались с использованием надежных и наиболее часто используемых потенциалов Кихары согласно источнику¹³.

Результаты и их обсуждение

На эффективность гидратообразования H_2S оказывает влияние присутствие других компонентов, содержащихся во входящей газовой смеси. Следовательно, необходимо определить, будет ли оказывать влияние присутствие различных концентраций C_3H_8 на заполнение молекулами H_2S газогидратной фазы. Сначала рассмотрим изменение коэффициента газогидратного распределения H_2S от концентрации C_3H_8 в модельной газовой смеси, приближенной к составу природного газа CH_4 (концентрация нормирована) – C_2H_6 (2.00% мол.) – C_3H_8 (0–3.50 % мол.) – $n-C_4H_{10}$ (1.00% мол.) – $n-C_5H_{12}$ (1.00% мол.) – N_2 (3.00% мол.) – CO_2 (0.60% мол.) – H_2S (2.50% мол.) (рис. 1).

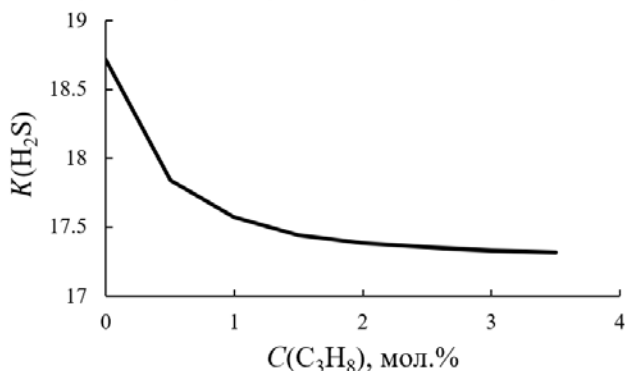


Рис. 1. Зависимость коэффициента газогидратного распределения H_2S от концентрации C_3H_8 ($T = 278.15$ К, $P = 4.00$ МПа)

Как следует из рис. 1, полученная зависимость является гиперболической. В случае отсутствия C_3H_8 в газовой смеси коэффициент газогидратного распределения H_2S равен 18.71. В случае максимальной из рассмотренных концентраций C_3H_8 , равной 3.50% мол., коэффициент газогидратного распределения H_2S составляет 17.32. Т.е. при увеличении концентрации C_3H_8 до 3.50% мол. коэффициент газогидратного распределения H_2S уменьшается на 8.03%. Данное изменение незначительно. Таким образом, начальная концентрация C_3H_8 не оказывает значительного влияния на коэффициент газогидратного распределения H_2S .

Также из рис. 1 видно, что в случае начальной концентрации C_3H_8 более 2.00% мол. коэффициент газогидратного распределения H_2S становится близок к квазиравновесному. Следовательно, дальнейшее увеличение концентрации C_3H_8 не приведет к вытеснению молекул H_2S из газогидратных полостей.

При рассматриваемых условиях коэффициент газогидратного распределения H_2S в среднем составляет 17.62. Данное значение значительно более 1, следовательно, концентрирование H_2S в газогидратной фазе эффективно. Таким образом, представляется перспективным концентрирование H_2S в газогидратной фазе даже при высоких концентрациях C_3H_8 .

Помимо H_2S и C_3H_8 , газогидратную фазу заполняют другие компоненты природного газа. Таким образом, актуально рассмотрение заполнения малых газогидратных полостей исследуемой газовой смесью в случае начальных концентраций C_3H_8 , составляющих 0 и 3.50 % мол. (табл. 1).

Таблица 1

Доли заполненных малых газогидратных полостей смесью CH_4

концентрация нормирована:

C_2H_6 (2.00% мол.) – C_3H_8 (0–3.50 % мол.) – $n-C_4H_{10}$ (1.00% мол.) – $n-C_5H_{12}$ (1.00% мол.) – N_2 (3.00% мол.) – CO_2 (0.60% мол.) – H_2S (2.50% мол.) при $T=278.15$ К и $P=4.00$ МПа

$C(C_3H_8)$, % мол.	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$n-C_4H_{10}$	$n-C_5H_{12}$	N_2	CO_2	H_2S
0	0.41	0	0	0	0	0	0	0.51
3.50	0.40	0	0	0	0	0	0	0.51

Согласно табл. 1, при увеличении концентрации C_3H_8 от 0 до 3.50 % мол. доли заполненных малых газогидратных полостей всеми компонентами природного газа изменяются незначительно. Малые газогидратные полости заполнены преимущественно молекулами CH_4 и H_2S .

Заполнение малых газогидратных полостей молекулами CH_4 объясняется высокой начальной

концентрацией CH_4 во входящей газовой смеси. Следует отметить, что большая часть CH_4 находится в газовой фазе и будет поступать на дальнейшее разделение и очистку с целью получения природного газа промышленного и коммунально-бытового назначения. В работе 14 нами показано, что CH_4 адсорбируется в незаполненных газогидратных полостях после замедления заполнения газогидратной фазы наиболее гидратообразующими компонентами (H_2S).

Кроме того, из табл. 1 следует, что малые газогидратные полости не заполнены газами C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, N_2 , CO_2 , т.е. эти газы являются наименее гидратообразующими.

Газ N_2 не заполняет малые газогидратные полости в связи с его самым высоким давлением диссоциации газовых гидратов. При температуре процесса 278.15 К давление диссоциации N_2 в 163 раза больше давления диссоциации газового гидрата H_2S . Для образования индивидуального газового гидрата N_2 в системе должно быть поддержано давление более 20.00 МПа. Следовательно, для образования газовых гидратов N_2 требуется большее давление, необходимое для связи молекул воды и газа.

Газы C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, CO_2 не заполняют малые газогидратные полости в связи с их большим молекулярным диаметром. Связь между молекулами газа и воды в газовых гидратах осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса. Минимальное расстояние, на котором молекулы газа могут быть расположены в газогидратных полостях относительно молекул воды, составляет 2.50–3.00 $\text{\AA}$ ¹³. Молекулярные диаметры компонентов рассматриваемой газовой смеси уменьшаются в следующем порядке: $d(n\text{-C}_5\text{H}_{12})=9.04 \text{ \AA} > d(n\text{-C}_4\text{H}_{10}) = 7.10 \text{ \AA} > d(\text{C}_3\text{H}_8)=6.28 \text{ \AA} > d(\text{C}_2\text{H}_6)=5.50 \text{ \AA} > d(\text{CO}_2)=5.12 \text{ \AA} > d(\text{H}_2\text{S})=4.58 \text{ \AA} > d(\text{CH}_4)=4.36 \text{ \AA} > d(\text{N}_2)=4.10 \text{ \AA}$ ¹³. Средний диаметр малой газогидратной полости образованной в рассматриваемой смеси кубической структуры-II составляет 7.82 $\text{\AA}$ ¹³. Следовательно, молекулы C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, CO_2 не могут заполнить малые газогидратные полости кубической структуры-II.

Далее рассмотрим доли заполненных рассматриваемыми компонентами больших газогидратных полостей при концентрациях C_3H_8 , равных 0 и 3.50 % мол. (табл. 2).

Согласно табл. 2, в случае увеличения концентрации C_3H_8 от 0 до 3.50 % мол., значительно увеличиваются доли заполненных больших газогидратных полостей молекулами C_3H_8 , что связано с уменьшением заполнения больших газогидратных полостей газами CH_4 , C_2H_6 , H_2S .

Преимущественное заполнение молекулами C_3H_8 больших газогидратных полостей связано с

меньшим давлением диссоциации газовых гидратов C_3H_8 по сравнению с CH_4 и C_2H_6 , а также большим молекулярным диаметром C_3H_8 по сравнению с H_2S .

Таблица 2
Доли заполненных больших газогидратных полостей газовой смесью CH_4

концентрация нормирована:
 C_2H_6 (2.00% мол.) – C_3H_8 (0–3.50 % мол.) – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (1.00% мол.) – $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (1.00% мол.) – N_2 (3.00% мол.) – CO_2 (0.60% мол.) – H_2S (2.50% мол.) при $T=278.15 \text{ К}$ и $P=4.00 \text{ МПа}$

$\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$, % мол.	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	N_2	CO_2	H_2S
0	0.43	0.40	0	0.04	0	0	0.01	0.10
3.50	0.05	0.05	0.87	0	0	0	0	0.01

Молекулы H_2S предпочтительно занимают малые газогидратные полости, т.к. заполнение малых газогидратных полостей является энергетически более выгодным. Кроме того, в кубической структуре-II малых газогидратных полостей в 2 раза больше по сравнению с большими. Следовательно, ожидается высокая эффективность концентрирования H_2S в газогидратной фазе.

Также из табл. 2 следует, что в случае отсутствия в природном газе C_3H_8 , большие газогидратные полости почти наполовину заняты молекулами C_2H_6 . Следовательно, в зависимости от типа месторождения природного газа, возможно удаление из природного газа тяжелых углеводородов, т.е. получение природного газа группы Н (высококалорийного). Таким образом, в зависимости от состава природного газа возможно решение различных практических задач по разделению и очистке природного газа.

В зависимости от концентрации C_3H_8 различно давление диссоциации газовых гидратов рассматриваемой смеси. В связи с этим, нами рассмотрено влияние концентрации C_3H_8 на давление диссоциации газовых гидратов смеси CH_4 (рис. 2).

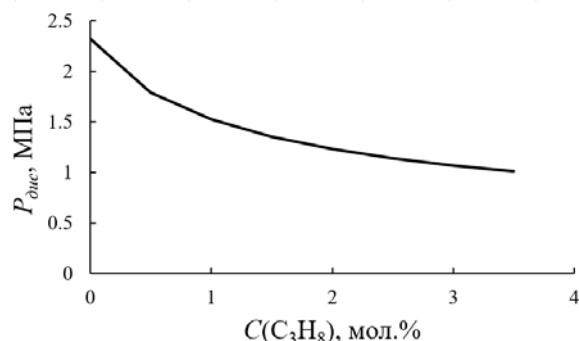


Рис. 2. Зависимость давления диссоциации газовой смеси CH_4 (концентрация нормирована) – C_2H_6 (2.00% мол.) – C_3H_8 (0–3.50 % мол.) – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (1.00% мол.) – $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (1.00% мол.) – N_2 (3.00% мол.) – CO_2 (0.60% мол.) – H_2S (2.50% мол.) при $T=278.15 \text{ К}$ и $P=4.00 \text{ МПа}$

Согласно рис. 2, в рассматриваемом случае увеличения концентрации C_3H_8 от 0 до 3.50 % мол. давление диссоциации исследуемой газовой смеси уменьшается от 2.33 до 1.01 МПа. Таким образом, в случае присутствия даже небольшой концентрации C_3H_8 значительно уменьшается давление диссоциации газовых гидратов модельной газовой смеси. Следовательно, на месторождениях природного газа с более высокими начальными концентрациями C_3H_8 потребуется меньше затрат энергии в связи с более низким давлением гидратообразования.

На месторождениях природного газа давление блока очистки природного газа составляет от 2.00 до 8.00 МПа ^{4, 15–17}. Из рис. 2 следует, что в случае месторождений природного газа с низкими концентрациями C_3H_8 (менее 0.25% мол.), давление диссоциации газовых гидратов превышает 2.00 МПа. Следовательно, в данном случае газо-

вые гидраты не могут быть образованы при низких давлениях блока очистки природного газа.

Таким образом, нами доказана эффективность разделения природного газа с целью удаления из него H_2S даже при высоких начальных концентрациях C_3H_8 . Изменение коэффициента газогидратного распределения H_2S от концентрации C_3H_8 незначительно. При начальной концентрации C_3H_8 , равной 3.50 % мол., показано преимущественное заполнение малых газогидратных полостей молекулами H_2S , а больших газогидратных полостей молекулами C_3H_8 . Присутствие в газовой смеси даже незначительной концентрации C_3H_8 приводит к значительному уменьшению давления диссоциации газовых гидратов. Следовательно, для очистки природного газа от H_2S технология газогидратной кристаллизации может быть применена на месторождениях природного газа с высокими начальными концентрациями C_3H_8 .

Литература

1. Семенова Т.А., Лейтес И.Л., Аксельрод Ю.В., Маркина М.И., Сергеев С.П., Харьковская Е.Н. Очистка технологических газов. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
2. Мишин В.М. Переработка природного газа и конденсата. – М.: Академия, 1999. – 448 с.
3. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
4. Gallagher J.E. Natural gas measurement handbook. – Houston: Gulf Publishing Company, 2006. – 496 p.
5. Carroll J. Natural gas hydrates: a guide for engineers. – Oxford: Gulf Professional Publishing, 2020. – 392 p.
6. Speight J.G. Natural gas. – Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2018. – 462 p.
7. Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Глубокая очистка веществ. – М.: Высшая школа, 1990. – 192 с.
8. Aspen physical property system V 8.4. – Burlington, 2013. – 248 p.
9. Nemati Rouzbahani A., Bahmani M., Shariati J., Tohidian T., Rahimpour M.R. Simulation, optimization, and sensitivity analysis of a natural gas dehydration unit // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2014. – V.21. – Pp.159-169.
10. Torkmahalleh M.A., Magazova G., Magazova A., Hassani Rad S.J. Simulation of environmental impact of an existing natural gas dehydration plant using a combination of thermodynamic models // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2016. – V.104. – Pp.38-47.
11. Воротынцев В.М., Малышев В.М. Газовые гидраты - новый класс примесей в обособистых газах и парогазовых смесях // *Успехи химии*. – 1998. – Т.67, №1. – С.87-99.
12. Sergeeva M.S., Mokhnachev N.A., Shablykin D.N., Vorotyntsev A.V., Zarubin D.M., Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M., Petukhov A.N. Xenon recovery from natural gas by hybrid method based on gas hydrate crystallisation and membrane gas separation // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2021. – V.86. – P.103740.

References

1. Semenova T.A., Leites I.L., Aksel'rod Yu.V., Markina M.I., Sergeev S.P., Khar'kovskaya E.N. *Ochistka tekhnologicheskikh gazov* [Cleaning of process gases]. Moscow, Khimiya Publ., 1977, 488 p.
2. Mishin V.M. *Pererabotka prirodnogo gaza i kondensata* [Natural gas and condensate processing]. Moscow, Akademiya Publ., 1999, 448 p.
3. Byk S.Sh., Makogon Yu.F., Fomina V.I. *Gazovye gidraty* [Gas hydrates]. Moscow, Khimiya Publ., 1980, 296 p.
4. Gallagher J.E. [Natural gas measurement handbook]. Houston, Gulf Publishing Company, 2006, 496 p.
5. Carroll J. [Natural gas hydrates: a guide for engineers]. Oxford, Gulf Professional Publishing, 2020, 392 p.
6. Speight J.G. [Natural gas]. Cambridge, Gulf Professional Publishing, 2018, 462 p.
7. Deviatykh G.G., Elliev Yu.E. *Glubokaya ochistka veshchestv* [Deep cleaning of substances]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1990, 192 p.
8. [Aspen physical property system V 8.4]. Burlington, 2013, 248 p.
9. Nemati Rouzbahani A., Bahmani M., Shariati J., Tohidian T., Rahimpour M.R. [Simulation, optimization, and sensitivity analysis of a natural gas dehydration unit]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2014, vol.21, pp.159-169.
10. Torkmahalleh M.A., Magazova G., Magazova A., Hassani Rad S.J. [Simulation of environmental impact of an existing natural gas dehydration plant using a combination of thermodynamic models]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, vol.104, pp.38-47.
11. Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M. *Gazovye gidraty – novyi klass primesei v osobochistykh gazakh i parogazovykh smesyakh* [Gas hydrates – a new class of impurities in ultrapure gases and vapor-gas mixtures]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 1998, vol.67, no.1, pp.87-99.
12. Sergeeva M.S., Mokhnachev N.A., Shablykin D.N., Vorotyntsev A.V., Zarubin D.M., Atlaskin A.A.,

13. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. – Boca Raton: CRC Press, 2008. – 721 p.
14. Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Kudryavtseva M.S., Shablykin D.N., Stepanova E.A., Zanozin I.D., Zarubin D.M., Kazarina O.V., Atlasina M.E., Markov A.N., Stepakova A.N., Lin H., Lukoyanov A.N., Vorotyntsev A.V., Zhong G.-J., Vorotyntsev I.V. Hydrate-based technique for natural gas processing: Experimental study of pressure-dropping and continuous modes // *Chemical Engineering Journal Advances*. – 2024. – V.18. – P.100596.
15. Liu G., Zhu L., Cao W., Liu H., He Y. New technique integrating hydrate-based gas separation and chemical absorption for the sweetening of natural gas with high H₂S and CO₂ contents // *ACS Omega*. – 2021. – V.6, №40. – Pp.26180-26190.
16. Патент РФ №2576738С1. Способ очистки природного газа и устройство для его осуществления // Крючков В.А., Серебровский А.Л., Багиров Л.А., Имаев С.З., Резуненко В.И. // Оpubл. 2014.
17. Широкова Г.С., Елистратов М.В. Комплексная очистка природного газа для получения СПГ // *Транспорт на альтернативном топливе*. – 2011. – Т.20, №2. – С.42-47.
- Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M., Petukhov A.N. [Xenon recovery from natural gas by hybrid method based on gas hydrate crystallisation and membrane gas separation]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, vol.86, p.103740.
13. Sloan E.D., Koh C.A. [Clathrate hydrates of natural gases]. Boca Raton, CRC Press, 2008, 721 p.
14. Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Kudryavtseva M.S., Shablykin D.N., Stepanova E.A., Zanozin I.D., Zarubin D.M., Kazarina O.V., Atlasina M.E., Markov A.N., Stepakova A.N., Lin H., Lukoyanov A.N., Vorotyntsev A.V., Zhong G.-J., Vorotyntsev I.V. [Hydrate-based technique for natural gas processing: Experimental study of pressure-dropping and continuous modes]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2024, vol.18, p.100596.
15. Liu G., Zhu L., Cao W., Liu H., He Y. [New technique integrating hydrate-based gas separation and chemical absorption for the sweetening of natural gas with high H₂S and CO₂ contents]. *ACS Omega*, 2021, vol.6, no.40, pp.26180-26190.
16. Kryuchkov V.A., Serebrovskiy A.L., Bagirov L.A., Имаев С.З., Резуненко В.И. *Sposob ochistki prirodnogo gaza i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya* [Method of purifying natural gas and device for its implementation]. Patent RF no. 2576738C1, 2014.
17. Shirokova G.S., Elistratov M.V. *Kompleksnaya ochistka prirodnogo gaza dlya polucheniya SPG* [Complex purification of natural gas for LNG production]. *Transport na al'ternativnom toplive*, 2011, vol.20, no.2, p.42-47.