

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

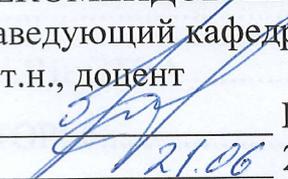
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
Кафедра прикладной и технической физики

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Заведующий кафедрой

к.т.н., доцент

 Б.В. Григорьев

21.06 2023 г.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

магистерская диссертация

**НОВЫЙ БИОДЕГРАДИРУЕМЫЙ ПРОМОТОР ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ  
МЕТАНА**

16.04.01 Техническая физика

Магистерская программа «Физика недр»

Выполнила работу  
студентка 2 курса  
очной формы обучения



Плетнева Клавдия Андреевна

Руководитель  
к.ф.-м.н.



Драчук Андрей Олегович

Консультант  
к.т.н., и.о. директора  
ИКЗ ТюмНЦ СО РАН



Молокитина Надежда Сергеевна

Рецензент  
к.ф.-м.н., доцент, доцент  
Академического департамента  
(УИОТ) ТюмГУ



Ширшова Альбина Вольфовна

Тюмень  
2023 год

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
1.1. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ И ПОЛИТИЧЕСКАЯ ПОВЕСТКИ .....	6
1.2. ГИДРАТЫ МЕТАНА. ПРОБЛЕМЫ ГАЗОГИДРАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	9
1.3. МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ РАЗВИТИЯ ГАЗОГИДРАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.....	12
1.3.1. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА.....	13
1.3.2. БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПРОМОТОРЫ.....	15
2.1. МАТЕРИАЛЫ .....	17
2.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ – ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЕВОГО ЛЕЦИТИНА .....	19
2.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	21
2.3.1. МЕТОД РVT – ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТОВ МЕТАНА.....	21
2.3.2. МЕТОД ЯМР .....	25
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.....	29
3.1. КИНЕТИКА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА В ЖИДКИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЕВОГО ЛЕЦИТИНА .....	29
3.1.1. КРАТНОСТЬ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ СОЕВОГО ЛЕЦИТИНА .....	33
3.2. КИНЕТИКА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА В ЗАМОРОЖЕННЫХ МОЛОТЫХ РАСТВОРАХ СОЕВОГО ЛЕЦИТИНА .....	34
3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАЛИЧИЯ ЖИДКОЙ МИКРОФАЗЫ В ЗАМОРОЖЕННЫХ МОЛОТЫХ РАСТВОРАХ СОЕВОГО ЛЕЦИТИНА МЕТОДОМ ЯМР В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР, БЛИЗКИХ К ПЛАВЛЕНИЮ ЛЬДА .....	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	43
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	47

## ВВЕДЕНИЕ

Курс на активное освоение Арктической зоны Российской Федерации компаниями топливно-энергетического комплекса предполагает разработку новых методов и подходов к проведению геологоразведочных работ, разработки и транспортировки углеводородного сырья с целью снижения негативного воздействия на экосистему Арктического региона с сохранением экономической целесообразности их использования. Так, используемые на сегодняшний день технологии хранения и транспортировки природного газа имеют ряд недостатков, еще более усложняемых в суровых климатических условиях. Метод транспортировки природного газа путем его отверждения в гидратную форму можно рассматривать как альтернативу используемым методам сжижения или сжатия газа и транспортировки трубопроводом.

Газогидрат представляет собой клатратное соединение молекул воды и газа, стабильное в определенных термобарических условиях. Такие преимущества как сжатие газа в гидрате до  $180 \text{ н.м}^3/\text{м}^3$  и возможность транспорта и хранения отвержденного природного газа при атмосферном давлении и температурах ниже  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ , создают перспективу для развития и внедрения газогидратных технологий транспортировки и хранения природного газа в промышленный сектор. Кроме того, холодные климатические условия Арктического региона могут способствовать переводу природного газа в гидратное состояние без вложений в создание дополнительных охлаждающих узлов.

Однако, перевод газогидратных технологий в промышленный масштаб осложнено по причинам низких скоростей роста гидратов метана и степеней конверсии воды в гидрат. Наиболее перспективным методом решения данных проблем является использование кинетических промоторов на основе поверхностно-активных веществ.

В данной работе предлагается способ оптимизации газогидратных технологий транспортировки и хранения природного газа, путем использования

в качестве промотирующей добавки поверхностно-активного вещества природного происхождения – соевого лецитина. Ранее не было определено влияние добавки соевого лецитина на гидратообразование метана.

Экспериментальными методами показано, что добавка соевого лецитина не уступает по своим промотирующим гидратообразование свойствам наиболее изученному промотору додецилсульфат натрия, при этом превосходит его по экологическим характеристикам. Кроме того показано, что соевый лецитин, в отличие от додецилсульфат натрия, не приводит к вспениванию гидратов метана в ходе диссоциации, что является важным фактором для успешного внедрения технологии в промышленный цикл транспорта и хранения газа. Все вышеперечисленные факторы делают технологию промотирования гидратообразования метана добавкой соевого лецитина перспективной к дальнейшему изучению с целью коммерциализации газогидратных технологий транспортировки и хранения природного газа.

Целью работы является разработка технологии промотирования гидратообразования метана на основе нового биоразлагаемого промотора соевого лецитина для газогидратных технологий транспортировки и хранения природного газа.

Задачи, которые стоят передо мной для достижения данной цели, следующие:

1. Определение влияния диапазона концентраций добавки соевого лецитина на эффективность промотирования образования гидрата метана в жидких растворах;
2. Определение влияния диапазона температур гидратообразования и диапазона концентраций добавки соевого лецитина на эффективность промотирования образования гидрата метана в замороженных молотых растворах фракции 80-140 мкм;

3. Проведение сравнительного анализа промотирующих способностей добавки соевого лецитина с другими промоторами, а именно с додецилсульфатом натрия и поливиниловым спиртом;

4. Выявление наличия подвижности протонов в жидкой микрофазе в замороженных молотых растворах соевого лецитина фракции 80-140 мкм методом ЯМР и определение зависимости промотирующих свойств от наличия жидкой фазы.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ И ПОЛИТИЧЕСКАЯ ПОВЕСТКИ

В последние годы вопрос защиты окружающей среды поднимается все чаще. Так, ООН объявила 2021-2030 годы десятилетием по восстановлению экосистем [Preventing, halting and reversing...]. Задачей этого десятилетия является формирование сильного широкомасштабного движения, направленного на ускорение восстановления экосистем и направление мира на путь устойчивой модели будущего.

Одним из главных аспектов в защите окружающей среды является сокращение количества парниковых газов, приводящих к глобальному потеплению. Метан составляет 10-20 % от числа всех парниковых газов планеты [Overview of Greenhouse Gases], а к источникам выброса метана относятся такие отрасли как сельское хозяйство и сжигание ископаемого топлива [Causes of global warming]. При этом, одним из основных источников мировой энергии является природный газ, самый чистый с экологической точки зрения ископаемый вид топлива, большую часть которого составляет метан. Вклад природного газа в создание мировой электроэнергии составляет 24%, больший вклад вносят лишь уголь (26% от мирового рынка) и нефть (30% от мирового рынка) [Общее потребление электроэнергии]. Активное развитие промышленности ведет к истощению мировых запасов жидких углеводородов. Однако, на 2022 год мировые запасы природного газа составляют 138 трлн. кубометров, и 33,1 трлн. кубометров (или 24% от общемировых) находятся на территории Российской Федерации [Мировой рынок газа]. В связи с возрастающим интересом к природному газу как к источнику энергии, удовлетворяющим современным экологическим требованиям, возникает спрос на поиск эффективного метода транспортировки и хранения природного газа, особенно в регионах с суровыми климатическими условиями и сильно удаленными залежами углеводородного сырья, что принуждает к созданию полностью автономных комплексов по разработке месторождений. Кроме того,

правительство Российской Федерации ведет активную политику развития богатого полезными ископаемыми Арктического региона нашей страны, где из-за природных условий и уникальных экосистем требуется разработка новых способов разведки, добычи и транспортировки углеводородного сырья, способных не только увеличить прибыль нефтегазовых компаний, но и способствовать эффективной работе в арктических температурах [Указ Президента РФ от 26.10.2020 г. № 645].

На сегодняшний день используемые способы транспортировки и хранения природного газа разделяются по агрегатным состояниям газа: транспортировка газа осуществляется либо в газообразном, либо в жидких состояниях [Statistical Review...]. К газообразным формам относятся методы транспорта газа трубопроводом, а также транспортировка и хранения газа в сжиженном виде. Основные проблемы данных методов заключаются в низкой емкости хранения природного газа, взрывоопасности методов, а также высоких капитальных и оперативных затратах на строительство трубопровода в регионах многолетнемерзлых грунтов [Сравнительные экономические..., 2018]. Наиболее эффективным способом транспортировки и хранения природного газа является сжижение природного газа, которое используют для транспортировки газа на большие расстояния сухопутным и морским транспортом, в особенности с материка на материк. Однако, для сжижения и транспортировки природного газа в сжиженном состоянии необходимо создавать и поддерживать температуры ниже 111,7 К [A review of solidified..., 2018]. Кроме того, создание заводов по сжижению природного газа является дорогостоящим и затруднительным мероприятием. Так, на территории Российской Федерации, на сегодняшний день, находится лишь 5 крупнотоннажных заводов по созданию сжиженного природного газа [Каталог перерабатывающих заводов России].

Еще одним немаловажным фактором развития нефтегазового комплекса Российской Федерации является развитие технологий утилизации попутного нефтяного газа. Попутный нефтяной газ представляет собой смесь

углеводородов (метана – 50-70%, этана – около 10%, пропана – около 10%, бутана – менее 5%, изобутана – менее 5%) и других не углеводородных компонентов. Однако, не смотря на имеющуюся ценность ПНГ, он является побочным продуктом и до сих пор утилизируется Российскими нефтегазовыми компаниями путем сжигания в факелах [Global Gas Flaring...; Законодательное обеспечение переработки...; Сергей Смиронов: «процесс утилизации попутного...». Согласно распоряжению Правительства Российской Федерации от 8 января 2009 года № 7 руководство каждой нефтедобывающей компании обязано обеспечить процесс утилизации попутного газа и довести его до 95% от общего объема добытого ПНГ. Кроме того, в соответствии с распоряжением Правительства Российской Федерации от 8 ноября 2012 г. № 1148 увеличивается плата за выброс в атмосферный воздух загрязняющих веществ, образующихся при сжигании ПНГ, что должно привести к стимулированию нефтегазовых компаний к иным методам утилизации попутного газа, что связано с развитием экологической повестки.

На сегодняшний день, «экологичная» утилизация ПНГ разделена на несколько направлений: обратная закачка газа в пласт, закачка в единую газопроводную сеть, энергогенерация для закрытия нужд нефтегазодобывающей компании, неглубокая и глубокая переработки [Методы утилизации..., 2013]. Однако, несмотря на существующие методы утилизации ПНГ, сжигание нефтяного газа в факелах на сегодняшний день все еще остается наиболее простым и дешевым способом.

Новым перспективным способом транспортировки и хранения природного газа (малые нефтегазовые и газовые месторождения или на этапах проведения мобильного комплекса освоения скважин) и утилизации попутного нефтяного газа может стать технология перевода газа в твердую гидратную форму [A review of solidified..., 2018]. На основании существующей литературы [Сравнительные экономические..., 2018], газогидратные технологии транспортировки и хранения природного газа экономически выгоднее для

локального энергообеспечения собственных нужд нефтегазодобывающих компаний и близлежащих населенных пунктов. В особенности транспортировка и хранение газа в твердой гидратной форме перспективна для малых и мельчайших месторождений природного газа, где строительство трубопровода и перевод газа в сжиженное состояние нерентабельны из-за природных условий.

Реализация газогидратных технологий для хранения природного газа и локального энергообеспечения видится наиболее перспективной в регионах с холодным климатом в связи с возможностью использования температурных условий региона как источника естественного холода, что приведет к сокращению затрат на охлаждение необходимых технологических узлов.

## 1.2. ГИДРАТЫ МЕТАНА. ПРОБЛЕМЫ ГАЗОГИДРАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

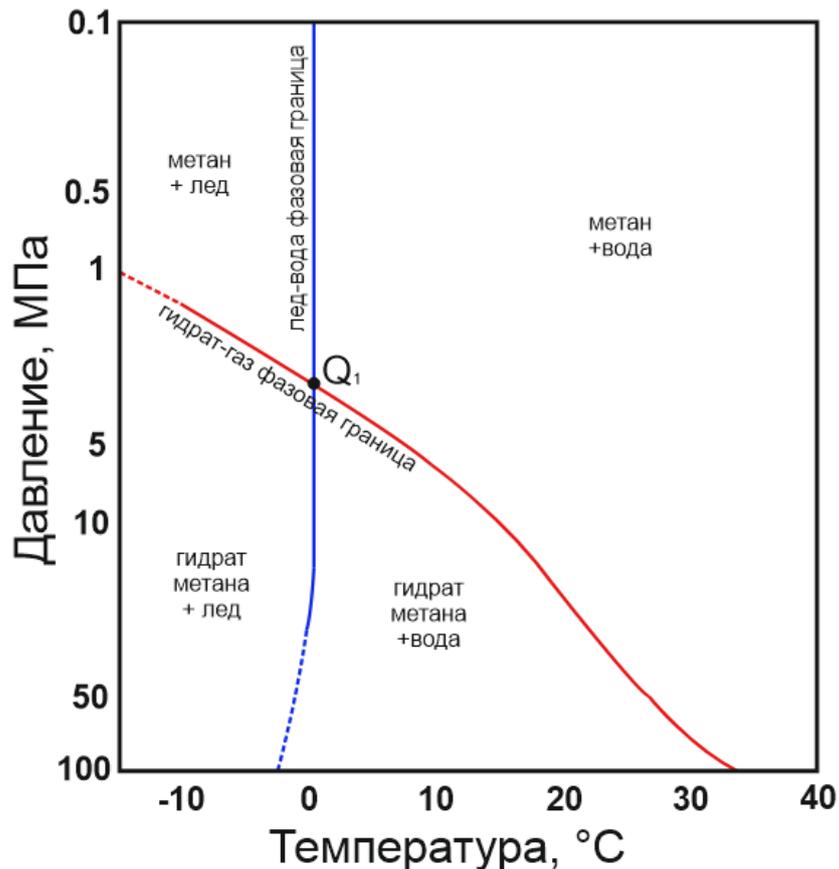


Рис. 1. Фазовая диаграмма гидрата метана

Гидрат метана — это горючее кристаллическое клатратное соединение молекул воды и газа, стабильное при определенных термобарических условиях

(Рисунок 1) [Sloan, 2008; Истомин, 1992; Taylor, 2004; Ye, 2013]. Молекулы воды образуют кристаллическую решетку с полостями (с помощью водородных связей), которую заполняет молекула метана, связанная с водной решеткой силами Ван-дер-Ваальса (Рисунок 2). Уникальной особенностью гидрата метана является высокая вместимость метана, а именно на 1 объем гидрата приходится до 180 объемов природного газа при нормальных условиях [Sloan, 2008].

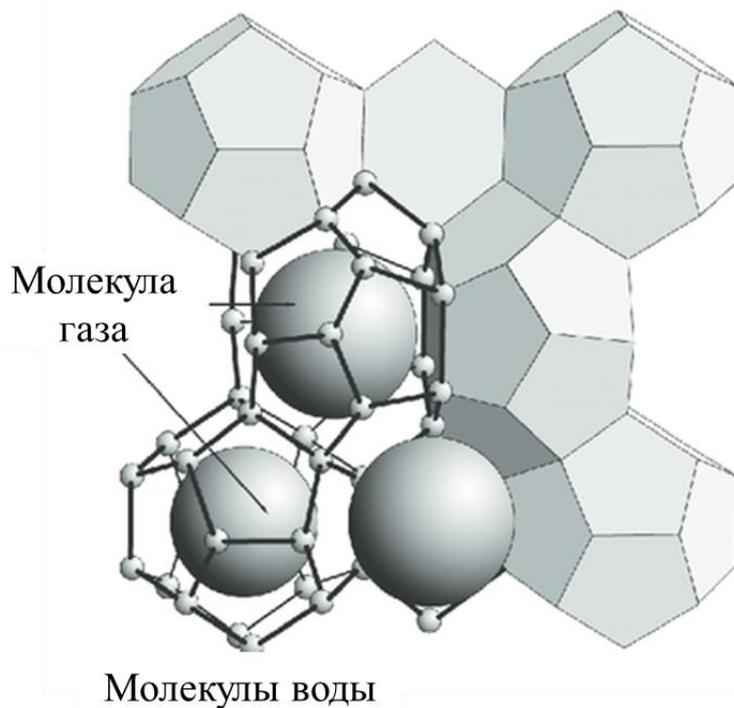


Рис. 2. Форма клатратов газогидрата

Кроме того, гидрат природного газа имеет ряд других преимуществ [A review of solidified..., 2018]:

1. Полное извлечение природного газа при сбросе давления и/или минимальной термической стимуляции;
2. Транспортировка и хранение природного газа в гидратной форме являются взрывобезопасным методом;
3. Образование гидрата – это экологически чистый процесс, так как используются только вода и газ;

4. Умеренные термобарические условия образования и хранения гидрата природного газа по сравнению с технологией сжижения газа.

Кроме того, основным преимуществом газогидратных технологий является возможность хранения природного газа при атмосферном давлении и диапазоне температур от  $-33$  до  $-3$  °С, что осуществимо за счет эффекта самоконсервации гидратов метана [Dissociation and Self-Preservation..., 2018; Self-Preservation of..., 2014; 30. Methane Hydrate Pellet..., 2012; Majid, 2021; Prasad, 2015; 70. Эффект Самоконсервации..., 2018]. Самоконсервация представляет собой кинетическую аномалию, при которой термодинамически неустойчивые газогидраты после первоначального энергичного распада с выделением свободного газа продолжают диссоциировать со скоростями, на несколько порядков медленнее, чем можно было ожидать. В работе Prasad et al. [Hydrogen hydrates..., 2016] было выдвинуто предположение, что после первоначальной интенсивной диссоциации газогидрата (выделении газа) температура внутри образца снижается по сравнению с внешней температурой из-за эндотермического процесса (диссоциация газогидрата). Затем начинается формирование слоя льда на поверхности гидрата, и температура образца начинает повышаться, после чего возникает дополнительное давление на гидрат, «шугированный» льдом, из-за разницы между коэффициентами теплового расширения гидрата метана и гексагонального льда и, следовательно, гидратная фаза остается в своей области стабильности (Рисунок 3).

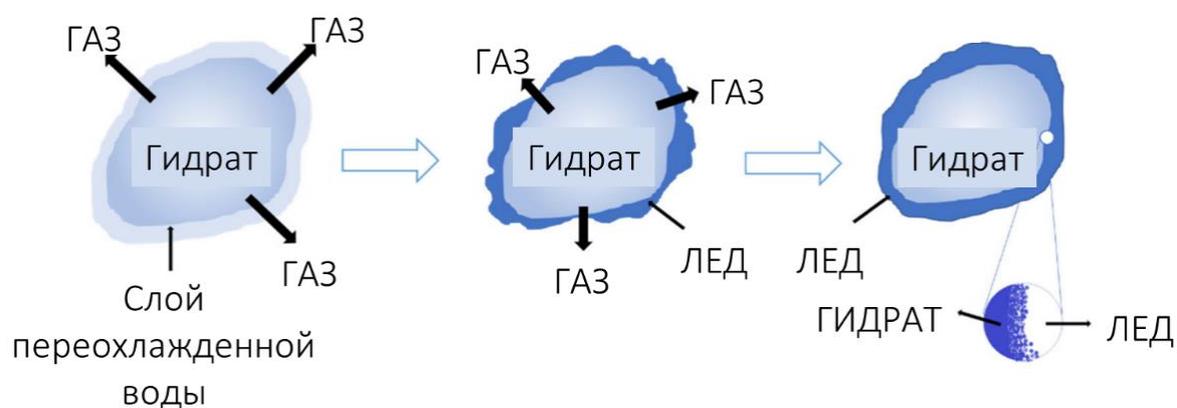


Рис. 3. Процесс самоконсервации гидратов метана

Однако, существует ряд проблем, препятствующих развитию газогидратных технологий транспортировки и хранения природного газа и их выходу на промышленный масштаб. К таким проблемам относятся низкие скорость роста гидратов природного газа и степень перехода воды в гидрат. Причинами низких скоростей роста гидратов метана является пленочный механизм роста (гидрат метана начинает расти на межфазной поверхности газ-вода). Определяющим фактором роста гидратов метана является коэффициент диффузии молекул газа к молекулам воды, однако при прорастании гидратной корки, коэффициент диффузии со временем начинает уменьшаться до момента полного завершения роста гидратов метана. Таким образом, плотная гидратная корка становится «разграничителем» между молекулами газа и воды, из-за чего оставшаяся вода и газ не способны образовать клатраты.

### 1.3. МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ РАЗВИТИЯ ГАЗОГИДРАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Развитие газогидратных технологий транспортировки и хранения природного газа затруднено низкими скоростями роста гидрата метана и степенями конверсии воды в гидрат. Кроме того, экологическая повестка требует минимизировать токсичность веществ и систем, используемых на промышленных производствах, иначе государством накладываются санкции на организации, игнорирующие данные требования [Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ].

На сегодняшний день, в связи с активным стартом развития газогидратных технологий, существует множество методов промотирования гидратообразования метана, которые можно разделить на следующие группы: механические – к ним относятся использование реакторов с перемешивающими устройствами или периодичным распылением водной смеси и реакторов барботажного типа [Impact of Different..., 2013; Study on the kinetics..., 2007; Investigation on a..., 2012]; использование дисперсных систем, например, «сухая вода», «сухой гель», молотый лед, молотые водные растворы полимеров [Liu,

2014; Production of Methane..., 2019] и ПК ПВС, разработанных в лаборатории «физико-химических исследований гидратов природного газа» ИКЗ ТюмНЦ СО РАН [Multiple methane..., 2022], с целью увеличения межфазной поверхности газ-вода; применение термодинамических промоторов гидратообразования (тетрагидрофуран и др.) [Effects of temperature..., 2019], приводящих к смещению области стабильности гидратов природного газа, и кинетических промоторов (поверхностно-активные вещества, полимеры, аминокислоты и др.) [Gas Hydrate Nucleation..., 2020; Effect of different..., 2007; Methane Storage in..., 2015], приводящих к увеличению скорости роста гидратов метана и уменьшению времени образования зародышей гидратообразования.

Использование механических методов промотирования гидратообразования метана осложнено необходимостью подвода дополнительной энергии, а также возможностью налипания гидратов метана на стенки реактора и технологические элементы реактора (лопасти мешалки, распыляющие устройства и т.д.). Использование термодинамических промоторов осложнено высокой концентрацией добавки промотора, так, например, концентрация тетрагидрофурана, требуемая для удовлетворительного результата по промотированию гидратообразования метана, составляет около 15 мас.%. Так, наиболее перспективным способом ускорения гидратообразования метана является добавление кинетических промоторов, в особенности широко изученными кинетическими промоторами являются поверхностно-активные вещества (ПАВ), изучение которых началось в 1990-х годах, и полимеры.

### 1.3.1. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Механизм промотирования гидратообразования метана растворами ПАВ заключается в адсорбировании молекул ПАВ на поверхности кристаллов гидрата, что препятствует слипанию отдельных зерен гидратов между собой, вследствие чего образование плотной гидратной корки не происходит. Также происходит увеличение центров гидратообразования в связи с распадом более

крупных кристаллов на несколько мелких [Кутергин, 1992]. Кроме того, отмечается, что малые концентрации растворов ПАВ способны увеличить скорость гидратообразования и изменить его морфологию, а именно увеличить площадь газо-водного контакта, вследствие чего увеличивается степень конверсии воды в гидрат [Role of Surfactants..., 2015]. Однако, одним из главных недостатков промотирования гидратообразования метана в растворах ПАВ является увеличение времени индукции образования зародышей гидратов метана по сравнению с образованием гидратов в объемной воде [Кутергин, 1992].

Додецилсульфат натрия (SDS) — анионоактивное ПАВ, являющееся наиболее изученным промотором гидратообразования метана, приводящим к многократному увеличению скорости роста гидратов метана и степени конверсии воды в гидрат [Verrett, 2012; Effect of SDS Surfactant..., 2018; Liu, 2019]. В работе Zhong et al. [Comparison of methane..., 2014], показано, что добавка SDS в концентрации 500 ppm (0,05 мас.%) приводит к увеличению степени конверсии воды в гидрат (77,9 % воды перешло в гидрат) в реакторе с перемешивающим устройством (начальное давление 7 МПа, температура 1 °С). Однако, с экологической точки зрения SDS не отвечает современным экологическим требованиям и биodeградируемости, так как является взрывобезопасным, пожароопасным и высокотоксичным соединением (относится к 3 классу опасности). В связи с этим возникает потребность поиска вещества, способного приводить к многократному росту скорости гидратообразования метана и степени конверсии воды в гидрат метана, с более высокой степенью экологичности. Кроме того, большим недостатком использования SDS в качестве промотора гидратообразования метана является пенообразование гидратов метана, образованных из растворов SDS, что в свою очередь не только препятствует быстрой диссоциации гидратов метана, что критично сказывается на реализации газогидратных технологий транспорта и хранения природного/попутного газа, но и приводит к засорению различных

элементов реактора, в котором происходит гидратообразование метана, например, трубок подачи газа/жидкости [Corn's dextrin..., 2021].

### 1.3.2. БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПРОМОТОРЫ

Ранее было изучено применение различных биоразлагаемых поверхностно-активных веществ и биополимеров в промотировании гидратообразования метана [The biosurfactant Surfactin..., 2015; Potato starch..., 2012; Veluswamy, 2016; Mechanism of L-leucine..., 2017; An innovative approach..., 2017]. В работе Yaqub et al., показано, что биополимеры, имеющие большое количество гидрофобных групп, являются лучшими ингибиторами, а с увеличением концентрации полимеров время появления зародыша гидратообразования линейно возрастает [Yaqub, 2021]. При этом наличие гидрофильных групп может приводить к ослаблению водородных связей с молекулами воды.

Наиболее изученным биосовместимым полимером промотором гидратообразования метана на сегодняшний день является поливиниловый спирт (ПВС) [Karaaslan, 2002; Molokitina, 2022; Production of Methane..., 2018; Effects of chemical..., 2018]. ПВС – это синтетический водорастворимый полимер, получаемый из поливинилацетата, способный к проявлению поверхностно-активных свойств [Николаев, 1979]. Так, в работе Molokitina et al. [Molokitina, 2022] описано увеличение в 2,5 раза степени конверсии воды в гидрат метана, образованных в замороженных молотых растворах ПВС с концентрацией 3 мас.% фракции 80-140 мкм, по сравнению с гидратами метана, образованных из молотого льда фракции 80-140 мкм. Кроме того, в работе описано влияние размера фракции исследуемых образцов на степень конверсии воды в гидрат, а также влияние слеживания замороженного молотого образца ПВС. В работе Mel'nikov et al. [Production of Methane..., 2018], предложен механизм промотирования гидратообразования метана в замороженных молотых растворах ПВС. Формирование гидратов метана в замороженных молотых растворах ПВС может приводить к формированию фазово-

неоднородной структуры гидрата, включающей поликристаллы газового гидрата и льда и занимающую межкристаллическое пространство незамёрзшую воду с высококонцентрированным ПВС, что в свою очередь может затруднять формирование на поверхности замороженных молотых растворов ПВС сплошной, непроницаемой для газа и воды гидратной корки, препятствующей гидратообразованию, и, как следствие, привести к существенному росту скорости гидратообразования. В работе также было определено наличие незамёрзшей воды в замороженных молотых растворах ПВС методом ядерного магнитного резонанса.

Исследование ПАВ природного происхождения (био-ПАВ), имеет перспективу для развития газогидратных технологий по причине своих экологических характеристик. Чрезвычайная устойчивость био-ПАВ (стабильность в экстремальных условиях температур, солёности и pH) делает исследование этих соединений в качестве кинетических промоторов гидратообразования метана еще более актуальными. К био-ПАВ, промоторам гидратообразования метана, относятся такие вещества как липопептиды, сурфактин и т.д. [Biosurfactant as a Promoter..., 2016; Cost effective technologies..., 2014; Effects of Biosurfactants..., 2014].

Исходя из всего вышеперечисленного, в данной работе описано применение поверхностно-активного вещества природного происхождения – соевого лецитина в качестве промотора гидратообразования метана. В ходе анализа мировой литературы, не было обнаружено работ по исследованию соевого лецитина в качестве промотора гидратообразования метана. Однако, в работе Saikia et al. [Saikia, 2018] было описано применение соевого лецитина в качестве антиагломерирующей добавки гидратообразования метана. Кроме того, в работе Ganteda et al. [Efficient Storage of Methane..., 2022] описана высокая промотирующая способность гидратообразования метана добавками «порошка соевых бобов» в изохорных условиях в реакторе без перемешивающего устройства.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. МАТЕРИАЛЫ

В ходе эксперимента были использованы порошок соевого лецитина (Рисунок 4) (поставщик Molecularmeal.ru, изготовитель Германия), додецилсульфат натрия или SDS (изготовитель «ДИАЭМ»), поливиниловый спирт (марка VF-14, Тайвань) и дистиллированная вода. В качестве гидратообразующего газа использовался метан (99,9 мол.%) как основной компонент природного газа и попутного нефтяного газа.



Рис. 4. Порошок соевого лецитина в чашке Петри

Соевый лецитин (Рисунок 4) по химическому строению является эфирным фосфатидом и широко используется в пищевой и медицинской отраслях [Szuhaĵ..., 2020]. При нейтральной реакции среды и физиологических значениях уровня рН лецитины существуют в виде цвиттер-ионов [Гурьева, 2021]. Основными фосфолипидами, содержащимися в соевом лецитине, являются фосфатидилхолин (19—21 %) (Рисунок 5), фосфатидилэтаноламин (8—20 %), инозитол-содержащие фосфатиды (20—21 %) и фосфатидилсерин (5,9 %). Кроме того, соевый лецитин может содержать соевое масло (33—35 %), свободные жирные кислоты, сложные эфиры, токоферолы, биологические пигменты, стерины и стеролы (2—5 %), углеводы (5 %) [Szuhaĵ..., 2020; Гурьева, 2021].

Лецитин, полученный методом экстракции из бобов сои органическими растворителями, представляет собой биodeградируемый ПАВ с гидрофильной полярной частью, представленную фосфохолином – полярных остатков аминспирта и фосфорной кислоты, и липофильной неполярной частью, образованной длинными алифатическими цепями остатков высших жирных кислот. Благодаря своему строению молекулы соевого лецитина гигроскопичны и способны образовывать с водой коллоидные растворы и мицеллярные структуры, обладает значительной поверхностной активностью и способностью образовывать прочные пленки и монослои на поверхностях раздела [Кистер, 1972]. Применение соевого лецитина главным образом нашло в пищевой промышленности, а также в медицине и косметологии.

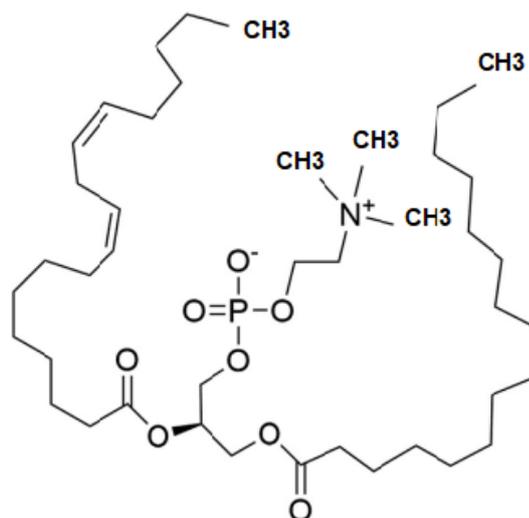


Рис. 5. Молекула лецитина (фосфатидилхолина)

На сегодняшний день, применение соевого лецитина в гидратных технологиях описывалось с точки зрения его антиагломерирующих свойств [Anti-Agglomeration Effects..., 2020; Saikia, 2018]. Несмотря на то, что соевый лецитин обладает всеми свойствами, приписываемых поверхностно-активным веществам, работ по применению растворов соевого лецитина в качестве промоторов гидратообразования метана не наблюдается.

В настоящей работе приведены результаты изучения влияния жидких растворов и замороженных молотых растворов соевого лецитина на кинетику образования гидратов метана, а также определено наличие незамерзшей воды в

замороженных молотых растворах соевого лецитина методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Кроме того, определено пенообразование растворов соевого лецитина, как важных фактор для газогидратных технологий транспорта и хранения природного газа.

## 2.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ – ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЕВОГО ЛЕЦИТИНА

Для изучения механизмов промотирования гидратообразования метана добавкой соевого лецитина были приготовлены водные растворы соевого лецитина с массовыми концентрациями от 0,1 до 4 % с выдерживаем растворов до максимального растворения соевого лецитина при температуре воды выше комнатной (Рисунок 6).

Стабильность водных растворов соевого лецитина определялась путем выдерживания образцов в течение 7 дней при комнатной температуре (24 °С) без внешних воздействий. В ходе проверки было определено, что растворы соевого лецитина концентраций от 0,25 до 4 мас.% не расслаиваются и не изменяют цвет в течение длительного времени, вследствие чего водные растворы соевого лецитина можно считать кинетически устойчивыми (коагуляции водных растворов соевого лецитина не происходит).

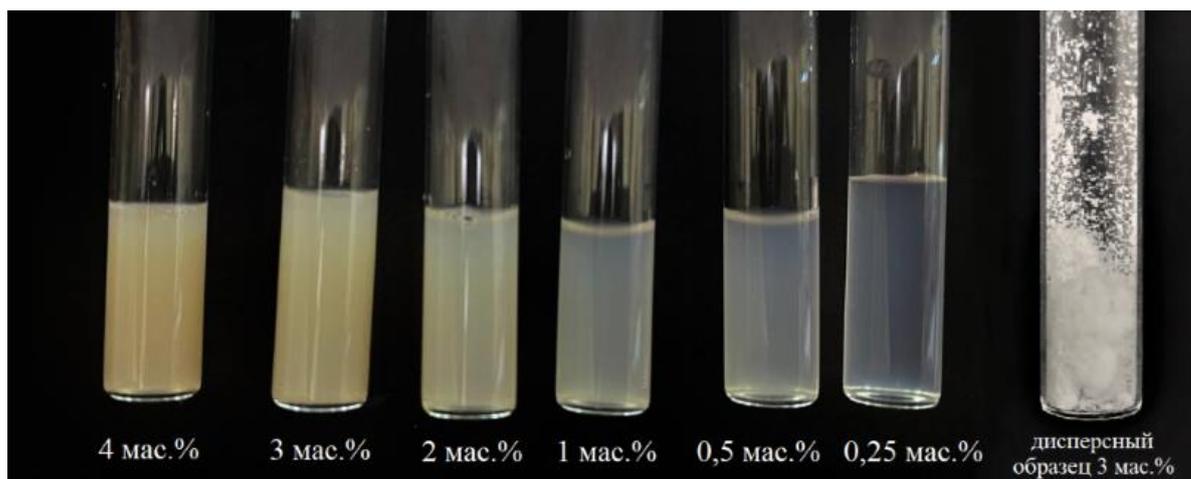


Рис. 6. Фото растворов соевого лецитина с концентрациями 4, 3, 2, 1, 0,5 и 0,25 мас.% и замороженного дисперсного образца соевого лецитина с концентрацией 3 мас.%

Для изучения кинетики гидратообразования метана в замороженных молотых растворах соевого лецитина (Рисунок 6) полученные растворы замораживались в морозильной камере при температуре  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдерживались при данной температуре не менее суток до полной заморозки. Затем замороженные образцы перемалывались в емкости бытового блендера со скоростью 20000 об/мин в течение 30 секунд в морозильной комнате Teledoor (изготовитель Германия) с установленной температурой  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , после чего просеивались через систему аналитических сит для отбора фракции 80-140 мкм.



Рис. 7. Оптические свойства (конус Фарадея-Тиндаля) коллоидных растворов на примере водного раствора соевого лецитина с концентрацией а) – 0,1 мас.% и б) – 0,5 мас.%

Молекулы соевого лецитина гигроскопичны и в водных растворах находятся в форме мицелл, однако, соевый лецитин в воде не образует истинного раствора, так как лецитин даже в горячей воде является слаборастворимым компонентом. Был проведен эксперимент на выявление наличия эффекта Фарадея-Тиндаля – при пропускании параллельного монохромного пучка света через коллоидный раствор наблюдается конус рассеянного света [Базелин, 1975], с целью определить тип водного раствора соевого лецитина по степени дисперсности растворенного вещества. Исходя из оптических эффектов коллоидных растворов через растворы соевого лецитина с концентрациями 0,1 и 0,5 мас.% был пропущен монохроматический параллельный пучок света, вследствие чего наблюдался эффект Фарадея–Тиндаля, а именно рассеивание света и частичное поглощение (Рисунок 7).

Таким образом, было определено, что водные растворы соевого лецитина являются коллоидными растворами, при увеличении концентрации которых увеличивается число частиц, способных рассеивать и отражать свет.

## 2.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.3.1. МЕТОД PVT – ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТОВ МЕТАНА

Изучение кинетики образования гидратов метана в жидких растворах и замороженных молотых растворах соевого лецитина происходило методом PVT. Принципиальная схема гидратообразования метана представлена на рисунке 8.

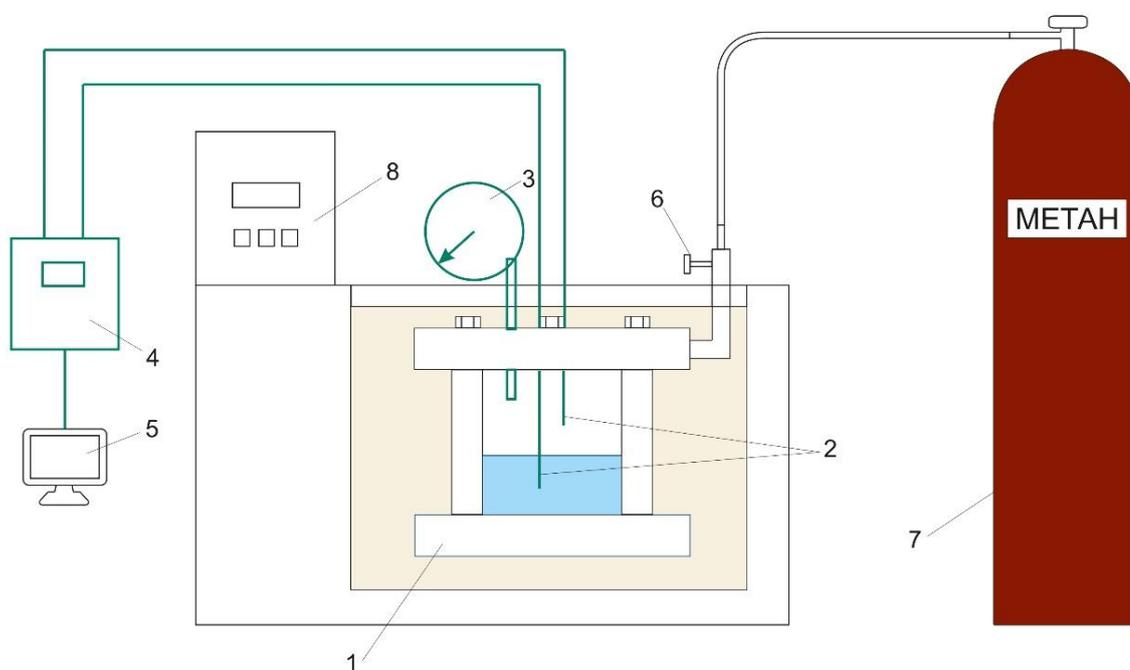


Рис. 8. Принципиальная схема установки гидратообразования метана

В ходе работы, была изучена кинетика гидратообразования метана в жидких растворах соевого лецитина. Полученные образцы жидких растворов соевого лецитина массой 7 г помещались в реактор высокого давления, выполненный из нержавеющей стали, общим объемом 60 см<sup>3</sup> (1). Далее реактор погружался в программируемый криостат (марка Крио-ВТ-06, Тертех) (8), наполненный раствором хладагента – пропиленгликоля при заранее установленной температуре 0 °С. Реактор выдерживался в криостате в течение 60 минут с целью стабилизации температуры образца, после чего заправлялся

гидратообразующим газом – метаном (7) до давления около 5 МПа. Давление и температура внутри реактора при помощи термодатчиков (ООО «ПК»Тесей», Россия) (2) и манометра (ОАО Манотомь, Россия) (3), записывались на ПК (5) при помощи преобразователя сигнала (4) каждую 1 секунду. Гидратообразование метана в жидких растворах соевого лецитина происходило при изохорных условиях без перемешивающего устройства.

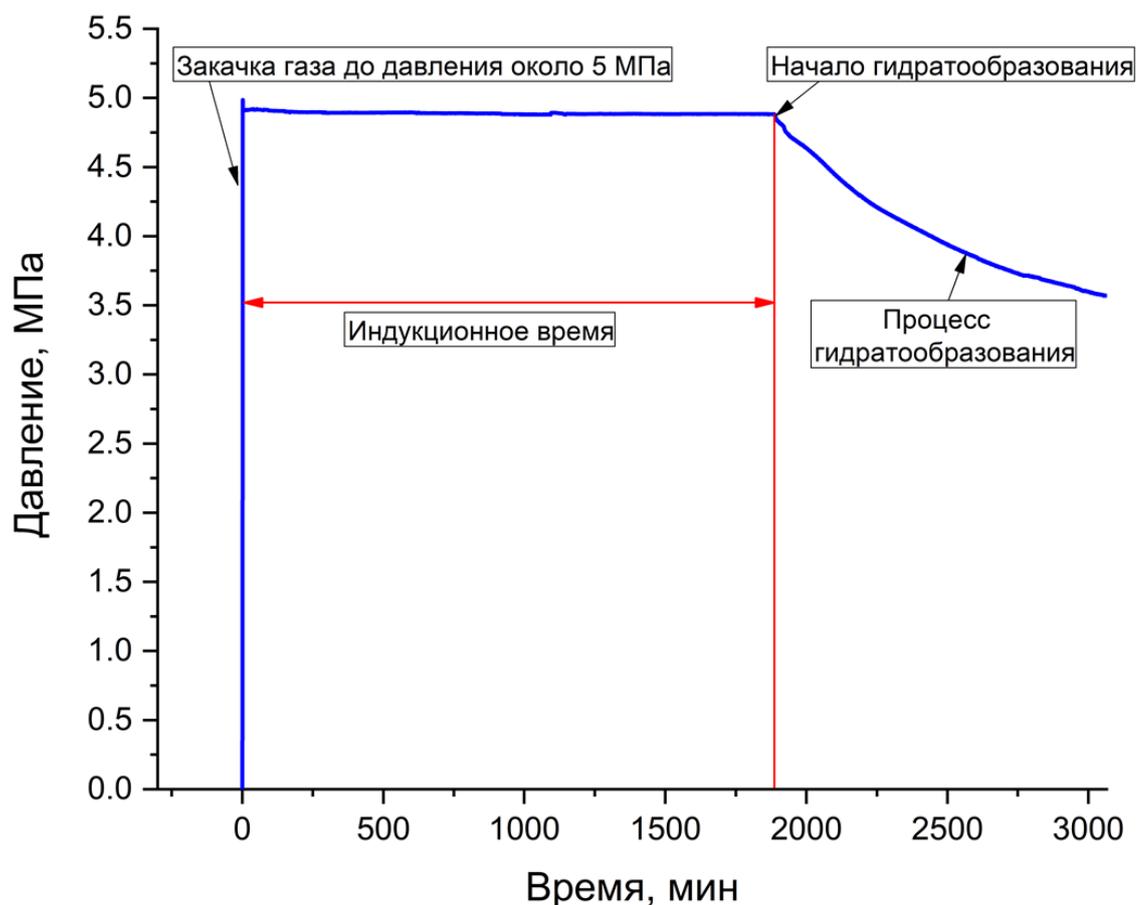


Рис. 9. Схема определения индукционного периода в процессе эксперимента по гидратообразованию метана

В жидких растворах гидратообразование метана происходит с некоторой задержкой – индукционным периодом. В данной работе индукционный период – это время, в течение которого система газ-вода находится в условиях стабильности гидратообразования данного газа, однако процесс гидратообразования не начинается. На рисунке 9 представлена схема определения индукционного периода гидратообразования в данной работе.

Началу гидратообразования метана соответствует резкое падение давления внутри реактора.

Кроме того, была изучена кинетика гидратообразования метана в замороженных молотых растворах соевого лецитина фракции 80-140 мкм. Для этого образцы замороженных молотых растворов соевого лецитина фракции 80-140 мкм массой 7 г помещались при температуре  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  в реактор высокого давления, выполненный из нержавеющей стали, общим объемом  $60\text{ см}^3$  (1), который погружался в программируемый криостат (марка Крио-ВТ-06, Термех) (8) при заданной температуре  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Реактор выдерживался в криостате в течение 60 минут с целью стабилизации температуры образца, после чего реактор заправлялся метаном (7) до давления около 5 МПа. Давления и температуры внутри реактора при помощи термодатчиков (ООО «ПК»Тесей», Россия) (2) и манометра (ОАО Манотомь, Россия) (3), записывались на ПК (5) при помощи преобразователя сигнала (4) каждую 1 секунду. Гидратообразование метана в замороженных молотых растворах соевого лецитина происходило при изохорных условиях без перемешивающего устройства.

Полученные данные по изменению давления и температуры в ходе экспериментов по гидратообразованию метана были использованы для расчетов степени конверсии воды в гидрат метана и количества поглощенного газа в гидрат. Для определения коэффициента сжатия газа была использована корреляция Питцера для коэффициента сжатия [Smith, 2018] (1):

$$Z = 1 + B^o \frac{P_r}{T_r} + \omega B' \frac{P_r}{T_r}, B^o = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}, B' = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (1)$$

где  $P_r$  – равно отношению давления газа к критическому;

$T_r$  – равно отношению температуры газа к критической;

$\omega$  – ацентрический фактор газа.

Изменение термодинамических параметров при гидратообразовании метана происходят следующим образом:

1. Начальные условия:  $m_{\Gamma}^0, V_{\Gamma}^0, \rho_{\Gamma}^0, P_{\Gamma}^0, T_{\Gamma}^0$ ;

2. Конечные условия:  $m_{\Gamma}^i, V_{\Gamma}^i, \rho_{\Gamma}^i, P_{\Gamma}^i, T_{\Gamma}^i$ .

Масса метана, поглощенного водой в процессе гидратообразования, рассчитывается по уравнению (2):

$$\Delta m^i = m_{\Gamma}^0 - m_{\Gamma}^i = V_{\Gamma}^0 \cdot \rho_{\Gamma}^0 - V_{\Gamma}^i \cdot \rho_{\Gamma}^i = V_{\Gamma}^0 \cdot (\rho_{\Gamma}^0 - \rho_{\Gamma}^i) + \Delta V^i \cdot \rho_{\Gamma}^i \quad (2)$$

где  $\Delta m^i$  – поглощенная масса метана, кг;

$\Delta V^i$  – изменение объема образца, м<sup>3</sup>;

$m_{\Gamma}^0, m_{\Gamma}^i$  – масса метана в реакторе, кг;

$V_{\Gamma}^0, V_{\Gamma}^i$  – объем метана в реакторе, м<sup>3</sup>;

$\rho_{\Gamma}^0, \rho_{\Gamma}^i$  – плотность метана в реакторе, кг/м<sup>3</sup>.

Изменение объема образца  $\Delta V^i$  определяется по формуле (3):

$$\Delta V^i = \frac{W_{hyd}^i}{\rho_{hyd}} - \frac{n \cdot M_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot M_{CH_4}} \cdot \Delta m^i \quad (3)$$

где  $W_{hyd}^i$  – масса гидрата метана, кг;

$\rho_{hyd}$  – плотность гидрата метана, кг/м<sup>3</sup>;

$n$  – гидратное число;

$\rho_{H_2O}$  – плотность воды, кг/м<sup>3</sup>;

$M_{H_2O}$  – молярная масса воды, моль;

$M_{CH_4}$  – молярная масса метана, моль.

Масса гидрата метана определяется из стехиометрического состава гидрата по формуле (4):

$$W_{hyd}^i = \left( \frac{M_{CH_4} + n \cdot M_{H_2O}}{M_{CH_4}} \right) \cdot \Delta m^i \quad (4)$$

Подставим уравнение (4) в уравнение (3):

$$\Delta V^i = \left( \frac{M_{CH_4} + n \cdot M_{H_2O}}{\rho_{hyd} \cdot M_{CH_4}} - \frac{n \cdot M_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot M_{CH_4}} \right) \cdot \Delta m^i \quad (5)$$

Выражение в скобках обозначим как постоянную  $\beta$ , и подставим уравнение (5) в уравнение (2):

$$\Delta m^i = \frac{(\rho_{\Gamma}^0 - \rho_{\Gamma}^i) \cdot V_{\Gamma}^0}{1 - \beta \cdot \rho_{\Gamma}^i} \quad (6)$$

Конечная формула для расчета степени перехода воды в гидрат имеет такой вид (7):

$$\alpha = \frac{6 \cdot M_{H_2O} \cdot \Delta m^i}{m_0 \cdot M_{CH_4}} \quad (7)$$

где  $m_0$  – исходная масса воды в исследуемом образце.

Формула определения количества поглощённого газа имеет вид:

$$n = \frac{\Delta m^i}{M_{CH_4}} \quad (8)$$

Скорость поглощения газа на начальном участке 30 минут определялась на основании вычислений, представленных в статье Longinos et al. [Longinos, 2020]:

$$NR = \frac{R_{30line}}{V_{воды}} \quad (9)$$

### 2.3.2. МЕТОД ЯМР

Для реализации метода ЯМР был использован импульсный релаксометр Bruker Minispec mq с резонансной частотой 20 МГц (Рисунок 10).



Рис. 10. Фото ЯМР релаксометра газогидратной лаборатории ИКЗ ТюмНЦ СО РАН

Для проведения ЯМР-релаксационных измерений использовались образцы, приготовленные согласно методике, описанной в главе 2.2. Полученные образцы замороженных молотых водных растворов соевого лецитина фракции 80-140 мкм засыпались в одинаковые пробирки высотой 180 мм и диаметром 9 мм при температуре  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Высота засыпки образца в пробирке составляла 15-20 мм от дна пробирки (Рисунок 11). Затем пробирки с образцами были помещены в морозильную камеру при температуре  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  до проведения ЯМР релаксационных измерений.



Рис. 11. Фото молотого образца соевого лецитина фракции 80-140 мкм в пробирке

Определение наличия или отсутствия сигнала при измерении  $T_2$  (мс) в образцах соевого лецитина производилось на импульсном релаксметре Bruker Minispec mq (Рисунок 12) с резонансной частотой 20 МГц при температурах  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Данные температуры исследования наличия сигнала в образцах соевого лецитина были выбраны исходя из условий образования гидрата метана, так температура  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответствует температуре, задаваемой в программируемом криостате в ходе гидратообразования метана, а температура

0,5 °С соответствует максимальной температуре достигаемой в реакторе в процессе заправки реактора метаном (температура 24 °С) до давления 5 МПа.



Рис. 12. Импульсный релаксометр Bruker Minispec mq с резонансной частотой 20 МГц

Для фиксирования сигнала при проведении ЯМР измерений в дисперсных образцах к ЯМР-спектрометру была подключена температурная приставка Bruker N2 Temperature controller (BVT3000), работающая на жидком азоте. Скорость потока жидкого азота для охлаждения ЯМР-ячейки устанавливалась 270 л/час, мощность нагревательного элемента – 10%. При помощи BVT3000 в ЯМР-ячейке, куда помещался образец, устанавливались и поддерживались температуры, необходимые для эксперимента: -1 и 0,5 °С.

Перед началом проведения эксперимента была произведена калибровка по температуре. После того, как в ЯМР-ячейке была установлена температура -1 °С, в нее помещалась пробирка с образцом и выдерживалась при данной температуре в течение 50-60 минут.

При этом спустя 30 и 50-60 минут после погружения пробирки в ЯМР-ячейку запускали измерения времени спин-спиновой релаксации ( $T_2$ , мс) и амплитуды сигнала (A, %) при заданных релаксационных параметрах: gain (увеличение) 80, recycle delay (задержка повторного измерения) 6, scan

(количество сканирований) 12, number of data points (количество измерений) 500.

По истечению 50-60 минут как образец находился при температуре  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в ЯМР-ячейке устанавливалась температура  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этой температуре также производились измерения времени релаксации ( $T_2$ , мс) и амплитуды сигнала ( $A$ , %) через каждые 2 минуты в течение 40 минут. При этом релаксационные параметры задавались следующие: gain (увеличение) 80, recycle delay (задержка повторного измерения) 8, scan (количество сканирований) 4, number of data points (количество точек в измерении) 2700.

По окончании эксперимента образец полностью оттаивался при комнатной температуре. Затем, через несколько часов после полного оттаивания образец вновь помещается в ЯМР-ячейку при температуре  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , выдерживался 5-10 минут и производилось ЯМР-измерение для установления максимальной амплитуды сигнала ( $A_{\max}$ , %) раствора соевого лецитина.

После проведения ЯМР релаксационных измерений определялась масса всех образцов на электронных весах с точностью  $10^{-5}$  г. Массы образцов варьировались в диапазоне 70-200 мг.

### ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В ходе работы проводились две серии экспериментов по переводу метана в твердое гидратное состояние, в процессе которых было изучено 1) влияние концентрации жидких растворов соевого лецитина на кинетику образования гидратов метана и 2) влияние концентрации замороженных молотых растворов соевого лецитина на кинетику образования гидратов метана. Кроме того, во второй серии экспериментов производился дополнительный метод исследования замороженных молотых растворов соевого лецитина – метод ядерного магнитного резонанса.

#### 3.1. КИНЕТИКА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА В ЖИДКИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЕВОГО ЛЕЦИТИНА

Для изучения кинетики гидратообразования метана в растворах био-ПАВ соевого лецитина с концентрациями от 0,1 до 4 мас.% была проведена серия экспериментов по образованию гидрата в жидких растворах соевого лецитина при начальном давлении гидратообразования 5 МПа и температуре гидратообразования 0 °С. О процессах, происходивших в реакторе высокого давления, судили по результатам мониторинга давления и температуры.

В качестве образцов для сравнительного анализа были выбраны дистиллированная вода и раствор SDS с концентрацией 0,1 мас.%. Условия гидратообразования метана в образцах сравнения производились в таких же термобарических условиях при начальном давлении гидратообразования 5 МПа и температуре гидратообразования 0 °С. Образцы сравнения были выбраны исходя из большого количества исследований гидратообразования метана в данных средах.

Гидратообразование метана из жидких растворов соевого лецитина начиналось с задержкой, так называемым индукционным периодом (Рисунок 9), что свойственно гидратообразованию метана из объемных растворов. Индукционный период – это время, в течение которого вода и газ находятся в условиях стабильности газогидратов, однако рост гидрата отсутствует

[Nesterov, 2017]. Продолжительность индукционного периода носит стохастический характер и зависит от различных параметров, таких как: концентрации промотора, вида промотора, температуры и давления гидратообразования, особенностей стенок реактора и т.д.

В таблице 1 представлены параметры по кинетике гидратообразования метана в жидких растворах соевого лецитина с концентрацией от 0,1 до 4 мас.%, в жидких растворах SDS с концентрацией 0,1 мас.% и в дистиллированной воде. В таблице 1 представлены данные по экспериментам, проведенным минимум 3 раза. На основании представленных данных видно, что наименьший индукционный период гидратообразования наблюдался у раствора соевого лецитина с концентрацией 0,5 мас.%, а именно 44 минуты, в то время как для образцов соевого лецитина иных концентраций индукционный период превышал 680 минут (для концентрации 3 мас.%) и 1440 минуты (для концентраций 0,1, 0,25, 1, 2 и 4 мас.%). Для раствора SDS с концентрацией 0,1 мас.% индукционный период составлял при аналогичных условиях проведения эксперимента 780 минут. Гидратообразование из дистиллированной воды происходило с задержкой в 223 минуты. Кроме того, были определены степень конверсии воды в гидрат за 400 минут, определенная по формуле (7), и поглощение газа за 30 минут, определенное по формуле (8). Для растворов соевого лецитина с концентрацией 0,5 мас.% степень конверсии воды в гидрат и поглощение газа оказались наибольшими – 75 % и 0,0219 моль соответственно, тогда как растворы соевого лецитина иных концентраций показали наименьший результат – от 8 до 61 % и от 0,0009 до 0,0034 моль соответственно. При этом, раствор SDS с концентрацией 0,1 мас.% показал степень конверсии воды в гидрат в 82 %, что на 7% больше по сравнению с раствором соевого лецитина с концентрацией 0,5 мас.%, и поглощение газа в 0,0484 моль, что на 0,0265 моль больше по сравнению с раствором соевого лецитина с концентрацией 0,5 мас.%. Таким образом, раствор SDS с концентрацией 0,1 мас.% показал скорость гидратообразования на начальном

участке (30 минут) в 3,6 раз большую по сравнению с раствором соевого лецитина с концентрацией 0,5 мас.%, однако к моменту времени 400 минут степени конверсии воды в гидрат примерно выровнялись на одном уровне. Таким образом, можно сказать, что SDS имеет более лучшие характеристики в качестве промотора гидратообразования метана, однако значительно проигрывает соевому лецитину по экологическим параметрам.

Таблица 1

Кинетика образования гидратов метана в жидких растворах соевого лецитина. В таблице приведены данные, усредненные как минимум по 3 экспериментам.

Начальное давление примерно 5 МПа, температура 0 °С

Среда	Концентрация, %	Индукционный период, мин	Степень конверсии воды в гидрат (400 минут), %	Скорость поглощения газа (30 минут), моль/мин*м <sup>3</sup>	Поглощение газа (30 мин), моль
Соевый лецитин	0,1	>1440	-	-	-
	0,25	>1440	20	20,3	0,0034
	0,5	44	75	103,2	0,0219
	1	>1440	61	85,6	0,0031
	2	>1440	7	12,7	0,0004
	3	680	8	22,2	0,0009
	4	>1440	8	16,5	0,0016
SDS	0,1	780	82	360,3	0,0484
Вода	-	223	12	0,2	0,000006

Также, в ходе работы был определен такой параметр, как отношение объема гидрата к объему поглощенного газа при нормальных условиях по формуле (10) [Effect of polymer..., 2013]:

$$\frac{V}{V_H} = \frac{(22.4 * 1000)}{\left(\frac{M_W}{\rho_W} + \Delta V\right) * n_H}, \quad (10)$$

где  $M_W$  – молярная масса воды;

$\rho_W$  – плотность воды;

$\Delta V$  – разность между молярными объемами воды в гидрате и в жидкой фазе. Согласно монографии Макогона  $\Delta V = 4,6 \text{ см}^3/\text{моль}$  для гидратной структуры I [Макогон, 1997];

$n_H$  – число, обозначающее отношение количества молей воды к количеству поглощенных молей газа.

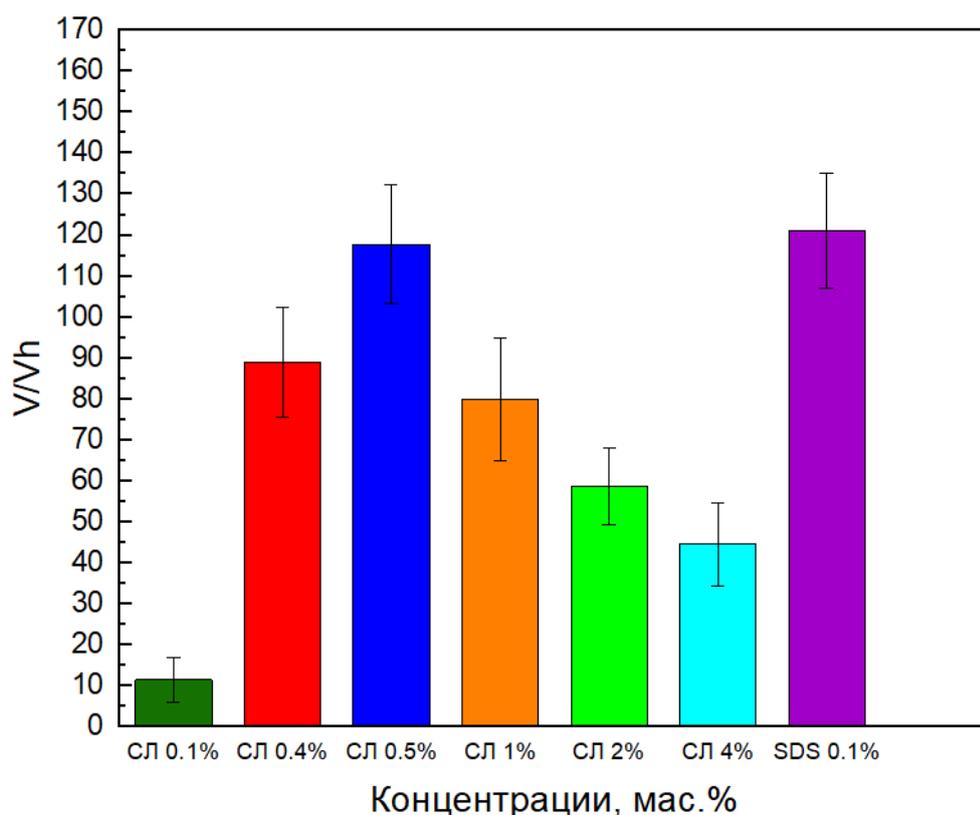


Рис. 13. Зависимость отношения объема гидрата к объему поглощенного газа (н.у.) от массовой концентрации растворов соевого лецитина. Начальное давление примерно 5 МПа, температура 0 °С

На рисунке 13 представлена зависимость отношения объема гидрата к объему поглощенного газа (н.у.), определенная по формуле (10), от массовой концентрации растворов соевого лецитина. По представленным данным можно сделать вывод о том, что в жидком растворе соевого лецитина с концентрацией 0,5 мас.% наблюдается наибольшее «сжатие» газа, по сравнению с остальными концентрациями растворов соевого лецитина. При этом, «сжатие» газа в

гидратах полученных из растворов SDS с концентрацией 0,1 мас.% примерно равно «сжатию» газа в растворах соевого лецитина с концентрацией 0,5 мас.%.

Таким образом, в ходе эксперимента определено, что образование гидратов метана в растворах SDS с концентрацией 0,1 мас.% происходит с большей скоростью по сравнению с образованием гидратов метана в растворах соевого лецитина с концентрацией 0,5 мас.%, однако, максимальные степени конверсии воды в гидрат и «сжатие» газа для SDS и соевого лецитина имеют одинаковые порядки. При этом, стоит помнить об экологических характеристиках обоих веществ, где соевый лецитин имеет большую перспективу в реализации промышленной технологии перевода газа в твердое гидратное состояние с целью транспорта и хранения газа.

### 3.1.1. КРАТНОСТЬ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ СОЕВОГО ЛЕЦИТИНА

Поверхностно-активные вещества являются наиболее часто используемыми эффективными добавками, позволяющими увеличить скорость гидратообразования метана, а также значительно сократить индукционный период гидратообразования по сравнению с образованием гидратов метана из чистой воды. Однако, применение поверхностно-активных веществ, например, додецилсульфат натрия, приводит к вспениванию в процессе диссоциации гидратов метана, что в свою очередь затрудняет возможность повторного применения гидратообразующего раствора, а также приводит к «забиванию» оборудования, используемого для гидратообразования. Кроме того, вспенивание ПАВ препятствует газовыделению из гидратов метана, что многократно увеличивает время извлечения газа.

В данной работе для водных растворов соевого лецитина и додецилсульфат натрия был определен такой параметр как кратность пены – отношение объема пены к объему раствора пенообразователя, содержащегося в пене, определяющийся в соответствии с ГОСТ Р 50588.



Рис. 14. Процесс пенообразования водного раствора додецилсульфат натрия концентрации 0,1 мас.%. Кратность пены – 14,6.



Рис. 15. Процесс пенообразования водного раствора соевого лецитина концентрации 0,5 мас.%. Кратность пены – 0,8

В ходе определения кратности пены водных растворов SDS (Рисунок 14) и соевого лецитина (Рисунок 15), были получены следующие данные. Кратность пены для раствора додецилсульфат натрия концентрации 0,1 мас.% равна 14,6, в то время как для раствора соевого лецитина с концентрацией 0,5 мас.% – 0,8.

Таким образом, соевый лецитин может стать перспективной добавкой для получения гидратов метана благодаря отсутствию пенообразования, что может способствовать многократному использованию.

### 3.2. КИНЕТИКА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА В ЗАМОРОЖЕННЫХ МОЛОТЫХ РАСТВОРАХ СОЕВОГО ЛЕЦИТИНА

Для изучения кинетики гидратообразования метана в растворах био-ПАВ соевого лецитина с концентрациями от 0,1 до 1 мас.% фракции 80-140 мкм проведена серия экспериментов по образованию гидрата в замороженных

молотых растворах соевого лецитина при начальном давлении гидратообразования 5 МПа и температурах гидратообразования -5, -3 и -1 °С с целью определения влияния температур гидратообразования на степень конверсии воды в гидрат метана. О процессах, происходивших в реакторе высокого давления, судили по результатам мониторинга давления и температуры.

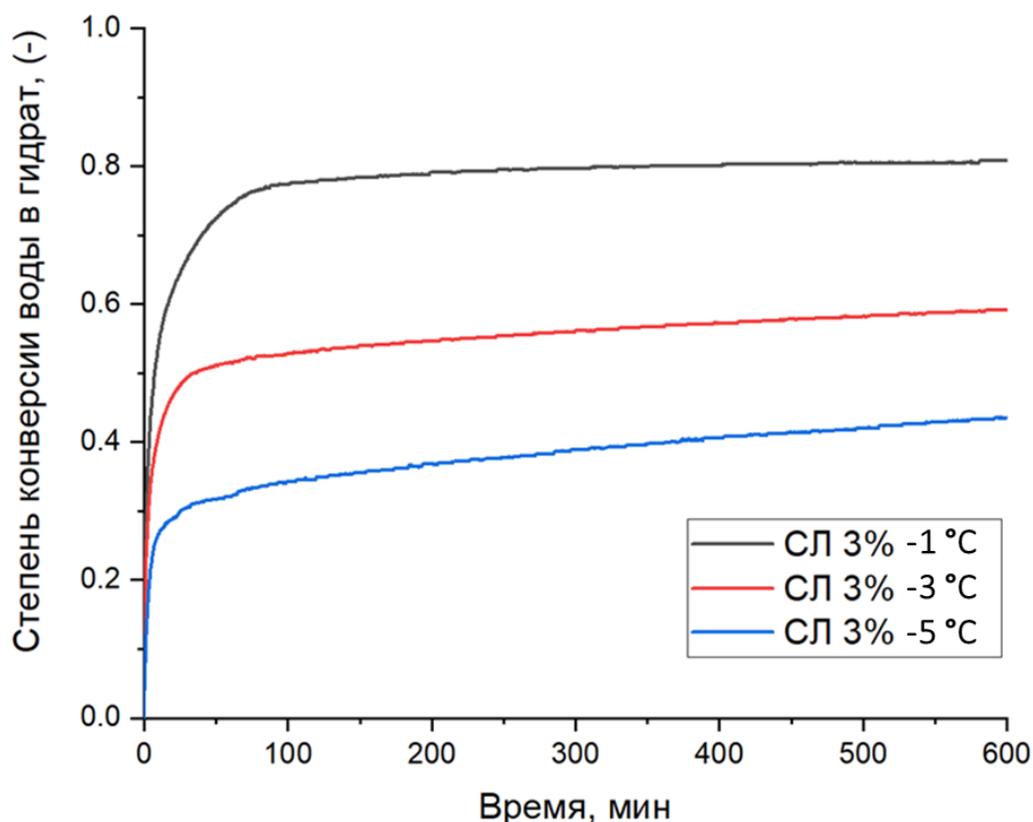


Рис. 16. Изменение степени конверсии воды в гидрат метана в замороженных молотых растворах соевого лецитина с концентрацией 3 мас.% фракции 80-140 мкм. Начальное давление примерно 5 МПа, температура -5, -3 и -1 °С

На рисунке 16 представлено изменение степени конверсии воды в гидрат метана, образованного из замороженных молотых растворов соевого лецитина с концентрацией 3 мас.% фракции 80-140 мкм, рассчитанной по формуле (7). По полученным данным можно сделать вывод о том, что при температуре гидратообразования -1 °С степень конверсии воды в гидрат примерно равна 80 %, тогда как для температур гидратообразования -3 и -5 °С степени конверсии примерно равны 60 и 40 % соответственно.

Причиной увеличения скорости и степени конверсии воды в гидрат метана, образованного из замороженных дисперсных образцов, является то, что кристаллическая природа как льда, так и гидратных структур позволяет льду с большей готовностью снабжать эту структуру, чем жидкая вода. В работе Hwang et al. [An Experimental Study..., 1990] было сделано предположение о том, что энергия активации для преобразования тающего льда в гидрат, вероятно, меньше, чем энергия активации, необходимая для преобразования льда в жидкую воду. Полученные данные явно свидетельствуют о сокращении степени и скорости роста гидрата метана при понижении начальной температуры гидратообразования. Можно сделать предположение, что при температурах, близких к температуре плавления льда в замороженных молотых растворах соевого лецитина присутствует квазижидкий слой, что упрощает встраивание молекул воды в структуру образующегося гидрата.

Таким образом, эмпирическим путем была определена наилучшая температура гидратообразования метана в замороженных молотых растворах соевого лецитина –  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Последующее гидратообразование метана в замороженных молотых растворах соевого лецитина производилось при начальном давлении примерно 5 МПа и температуре  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

В качестве образцов для сравнительного анализа были выбраны молотый лед фракции 80-140 мкм и замороженный молотый раствор ПВС с концентрацией 3 мас.% фракции 80-140 мкм. Условия гидратообразования метана в образцах сравнения производились в таких уже термобарических условиях: при начальном давлении гидратообразования 5 МПа и температуре гидратообразования  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образцы сравнения были выбраны исходя из большого количества исследований гидратообразования метана в данных средах.

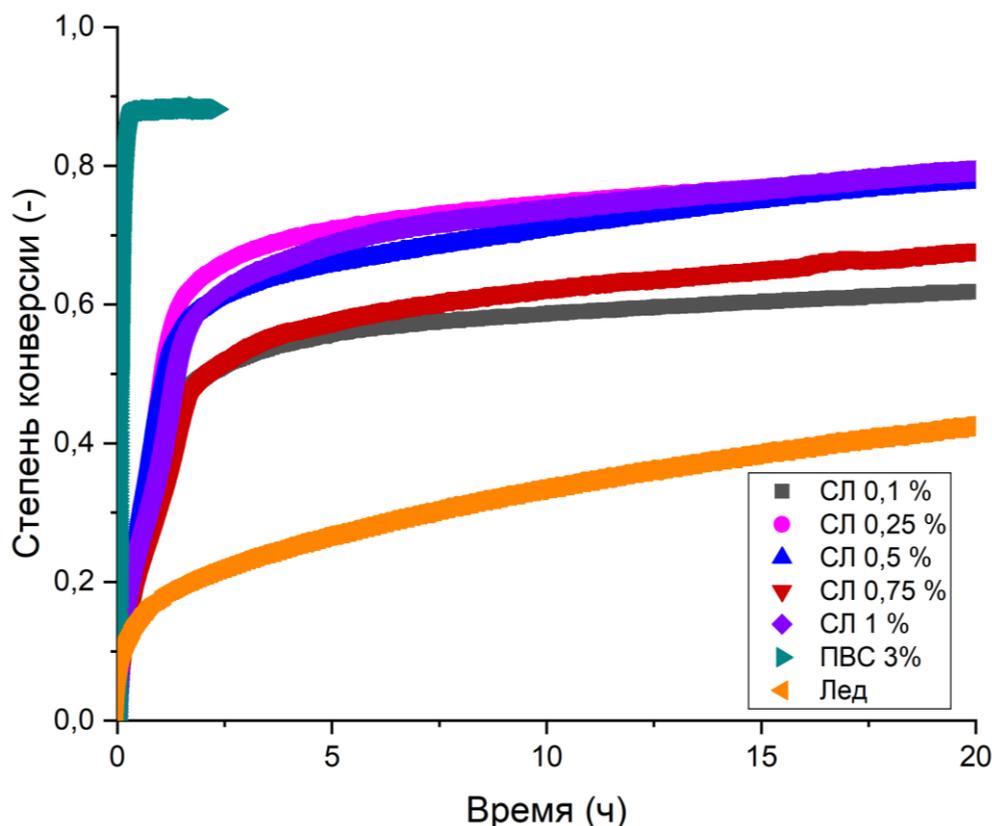


Рис. 17. Изменение степени конверсии воды в гидрат метана в замороженных молотых образцах фракции 80-140 мкм. Начальное давление примерно 5 МПа, температура  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рисунке 17 представлено изменение степени конверсии воды в гидрат метана в замороженных молотых растворах соевого лецитина с концентрациями от 0,1 до 1 мас.% фракции 80-140 мкм, рассчитанное по формуле (7). По представленным данным можно сделать вывод о том, что образование гидрата метана в замороженных молотых растворах соевого лецитина с концентрациями 0,25, 0,5 и 1 мас.% протекает с достижением наибольшей степени конверсии воды в гидрат за 10 часов, а именно около 75 %, тогда как образцы с концентрациями 0,1 и 0,75 мас.% показали достижение лишь примерно 60 %. При этом на начальном участке гидратообразования метана (1 час) все концентрации замороженных молотых растворов соевого лецитина имеют примерно одинаковый характер. Образование гидратов метана в замороженном молотом растворе ПВС с концентрацией 3 мас.% фракции 80-140 мкм показало наибольшую степень конверсии воды в гидрат метана, а

именно около 90 %, в то время как образование гидратов метана из молотого льда фракции 80-140 мкм показало наихудший результат – примерно 30% воды перешло в гидрат за 10 часов.

Таблица 2

Кинетика образования гидратов метана в замороженных молотых растворах соевого лецитина. В таблице приведены данные, усредненные как минимум по 3 экспериментам. Начальное давление примерно 5 МПа, температура 0 °С

Среда	Конц-ия, %	Степень конверсии воды в гидрат (400 минут), %	Скорость поглощения газа (30 минут), моль/мин*м <sup>3</sup>	Поглощение газа (30 мин), моль
Соевый лецитин	0,1	57	108,8	0,0130
	0,25	72	137,1	0,0167
	0,5	68	183,4	0,0143
	0,75	60	169,2	0,0137
	1	71	162,3	0,0158
ПВС	3	88	577,2	0,0424
Лед	-	29	67,8	0,0094

Кроме того, в ходе исследований были определены скорости поглощения газа на начальном участке гидратообразования метана из замороженных молотых растворов соевого лецитина с концентрациями от 0,1 до 1 мас.%, ПВС с концентрацией 3 мас.% и молотого льда фракции 80-140 мкм по формуле (9). По данным, представленным в таблице 2, следует что скорость поглощения газа в замороженных молотых растворах соевого лецитина с концентрациями от 0,25 до 1 мас.% варьируется от 137 до 183 моль/мин\*м<sup>3</sup>, в то время как для концентрации 0,1 мас.% – 109 моль/мин\*м<sup>3</sup>. При этом, скорость поглощения газа в замороженном молотом растворе ПВС с концентрацией 3 мас.%

составляет 577 моль/мин\*м<sup>3</sup>, что примерно в 3,8 раз больше чем для замороженных молотых растворов соевого лецитина.

Исходя из представленных данных можно сделать вывод о наличии промотирующих способностей гидратообразования метана у замороженных молотых растворов соевого лецитина по сравнению с молотым льдом. При этом, скорость гидратообразования метана и степень конверсии воды в гидрат в замороженных молотых растворах соевого лецитина значительно ниже по сравнению с замороженными молотыми растворами ПВС. Кроме того, четкого понимания механизма промотирования гидратообразования метана замороженными растворами соевого лецитина сформировать сложно, однако можно предположить, что соевый лецитин продолжает работать как ПАВ даже при отрицательных температурах, близких к температуре плавления льда. Для уточнения механизма промотирования образования гидрата метана добавкой соевого лецитина необходимо проведение дополнительных экспериментов.

### 3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАЛИЧИЯ ЖИДКОЙ МИКРОФАЗЫ В ЗАМОРОЖЕННЫХ МОЛОТЫХ РАСТВОРАХ СОЕВОГО ЛЕЦИТИНА МЕТОДОМ ЯМР В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР, БЛИЗКИХ К ПЛАВЛЕНИЮ ЛЬДА

Для выявления механизма промотирования гидратообразования метана добавкой соевого лецитина была проведена серия экспериментов по определению наличия жидкой микрофазы в замороженных молотых растворах соевого лецитина. Известно, что метод ЯМР Н<sup>1</sup> зарекомендовал себя как бесконтактный метод по определению наличия жидкой фазы в протонсодержащих компонентах системы. В ходе работы была проведена серия экспериментов по определению времени поперечной релаксации (T<sub>2</sub>, мс) и амплитуды сигнала (A, %) замороженных молотых растворов соевого лецитина с концентрациями от 0,5 до 4 мас.% при помощи импульсного релаксометра Bruker Minispec mq с резонансной частотой 20 МГц при температурах внутри

ЯМР-ячейки  $-1$  и  $0,5$  °С. Погрешность измерения температуры в ячейке релаксометра составила  $0,4$  градуса.

Для сравнения в работе приводятся данные по определению наличия жидкой фазы в замороженных молотых растворах ПВС и молотого льда фракции  $80-140$  мкм при температурах  $-1$  и  $0,5$  °С.

Таблица 3

Релаксационные параметры замороженных молотых образцов соевого лецитина фракции  $80-140$  мкм, выдержанных при температуре  $-1$  °С в течение  $60$  минут

Вещество	Концентрация, мас.%	Наличие незамерзшей воды, +/-	Время релаксации $T_2$ , мс	$A/A_{max}$ , %
Соевый лецитин	0,5	+	12	16,1
	1	+	9,85	13,2
	2	+	10,6	8,7
	3	+	10,6	10,9
	4	+	10,9	14,1
Лед	-	+	12	9,4

Данные по определению наличия жидкой фазы в замороженных молотых растворах с концентрацией соевого лецитина от  $0,5$  до  $4$  мас.% при температуре  $-1$  °С приведены в таблице 3. Исходя из представленных данных можно сделать вывод, что для всех представленных образцов при температуре  $-1$  °С значения амплитуд сигналов и времена спин-спиновой релаксации не нулевые. Таким образом, можно предположить, что протоны водорода, содержащиеся в жидкой микрофазе, обладают подвижностью. Однако, ввиду минимального разброса значений времени спин-спиновой релаксации и амплитуды сигналы как для льда, так и для замороженного раствора соевого лецитина, можно предположить, что наличие соевого лецитина оказывает незначительное влияние на подвижность протонов жидкой микрофазе исследуемых систем.

Таким образом, исходя из данных, представленных в таблице, порядка  $10$  % массы всей жидкости находится в незамерзшем состоянии. Судя по тому,

что внешне образцы оставались в виде мелкодисперсных ледяных порошков, очевидно предположить, что эти 10 % жидкости находятся на поверхности частиц льда и замороженного раствора соевого лецитина в квазижидком состоянии в виде микропленок.

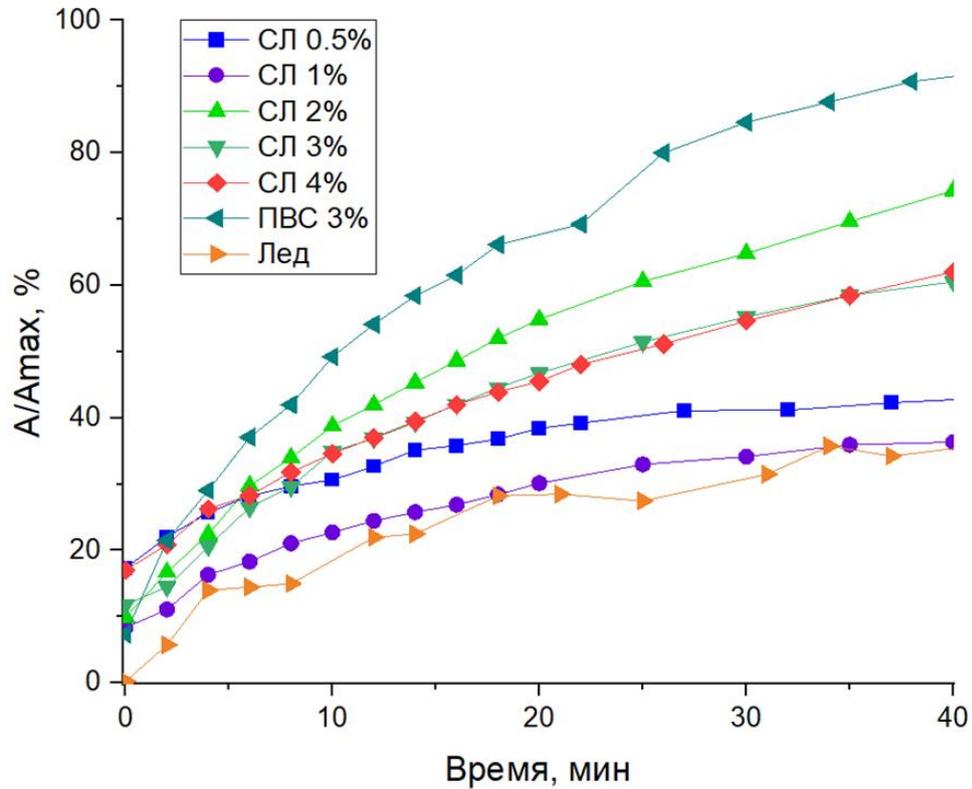


Рис. 18. Изменение доли объемной воды замороженных молотых образцов соевого лецитина фракции 80-140 мкм в концентрациях 0,5-4 мас.% и молотого льда при температуре ЯМР релаксометрии 0,5 °C

На рисунке 18 представлено изменение доли жидкой фазы в замороженных молотых растворах соевого лецитина с концентрациями от 0,5 до 4 мас.% при температуре в ЯМР-ячейке 0,5 °C от общей массы воды. Доля жидкой фазы рассчитывалась по формуле (11). Исходя из представленных данных видно, что образец соевого лецитина с концентрацией 2 мас.% имеет наибольшую скорость плавления и долю жидкой воды около 70 % по сравнению с остальными образцами соевого лецитина. При этом, у образца замороженного молотого раствора ПВС 3 мас.% доля объемной воды достигла 90% за 40 минут пребывания в ЯМР-ячейке при температуре 0,5 °C.

$$\frac{A}{A_{max}} = \frac{A}{A_{max}} \cdot 100\%, \quad (11)$$

где  $A$  – амплитуда сигнала в определенный момент времени, %;

$A_{max}$  – амплитуда сигнала оттаявшего образца в течение суток, %.

Таким образом, было установлено, что наличие жидкой микрофазы в образцах соевого лецитина при температурах  $-1$  и  $0,5$  °C было значительно ниже, чем для образца дисперсного ПВС. Ранее высокая скорость роста гидрата метана из замороженного измельченного раствора ПВС объяснялась наличием жидкой воды в порах формирующего при оттаивании полимера. Однако, скорость увеличения жидкой фазы в образцах соевого лецитина ниже, чем для ПВС. Исходя из этого логично предположить, что механизмы промотирования гидратообразования метана для ПВС и соевого лецитина в замороженных молотых системах различны. На основании данных по кинетике, полученных при разных температурах, и ЯМР данных можно предположить, что соевый лецитин продолжает действовать как поверхностно-активное вещество в жидкой микрофазе. При понижении температуры наблюдается снижение скорости роста гидрата в связи с уменьшением доли жидкой микрофазы по отношению к общей массе воды. Кроме того, при понижении температур подвижность протонов снижается, что приводит к усложнению выстраивания молекулами воды клатратного каркаса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поиск наиболее эффективных методов транспортировки и хранения природного газа является актуальной проблемой на сегодняшний день. Альтернативой существующим методам транспортировки и хранения природного газа может стать перевод газа в твердое гидратное состояние. В особенности технология перевода газ в гидрат перспективна в регионах с холодным климатом, где возможно использование температур окружающей среды в качестве естественного охлаждения технологических узлов установки, а также для малых и средних месторождений природного газа, где строительство трубопровода и перевод газа в сжиженное состояние нерентабельны.

Проблемы низкой скорости роста гидрата метана и малой степени конверсии воды в гидрат предлагается решить добавкой нового биоразлагаемого промотора гидратообразования метана на основе соевого лецитина.

В первой серии экспериментов проводилось образование гидрата метана в жидких растворах соевого лецитина с концентрациями от 0,1 до 4 мас.% при начальном давлении около 5 МПа и постоянной температуре 0 °С. На основании полученных экспериментальных данных была определена предельная концентрация с точки зрения промотирования гидратообразования, а именно было определено, что раствор с концентрацией 0,5 мас.% соевого лецитина позволяет достичь степень конверсии воды в гидрат 75 %, в то время как концентрации выше 1 мас.% соевого лецитина дают степень конверсии менее 10 %. Степень конверсии воды в гидрат в растворах SDS с концентрацией 0,1 мас.% равна 82 %. Также было определено, что скорость образования гидрата на начальном этапе (30 минут) в растворе SDS с концентрацией 0,1 мас.% в 3,6 раза выше по сравнению с раствором соевого лецитина с концентрацией 0,5 мас.%, однако, исходя из экологических характеристик и отсутствия пенообразования растворов соевого лецитина,

можно предположить, что целесообразнее проводить дальнейшие исследования порошков соевого лецитина в качестве агента увеличивающего скорость роста и степень конверсии воды в гидрат метана с целью развития газогидратных технологий транспортировки и хранения природного газа.

Во второй серии экспериментов проводилось образование гидрата метана в замороженных молотых растворах соевого лецитина фракции 80-140 мкм с концентрациями от 0,1 до 1 мас.% при начальном давлении около 5 МПа и постоянной температуре  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Температура  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$  определена в ходе исследования влияния температуры гидратообразования метана в замороженных молотых растворах соевого лецитина на степень конверсии воды в гидрат. Образование гидрата метана в замороженных молотых растворах соевого лецитина с концентрациями 0,25, 0,5 и 1 мас.% протекает с достижением наибольшей степени конверсии воды в гидрат за 10 часов, а именно около 75 %, тогда как образцы с концентрациями 0,1 и 0,75 мас.% показали достижение лишь примерно 60 %. Кроме того, гидратообразование в замороженных молотых растворах соевого лецитина начиналось без индукционного периода. При этом, гидратообразование метана в замороженных молотых растворах ПВС с концентрацией 3 мас.% происходило со скоростью на начальном этапе в 4 раза большей и степень конверсии воды в гидрат достигалась на 16% больше чем в замороженных молотых растворах соевого лецитина.

Для определения наличия подвижной воды в замороженных молотых растворах соевого лецитина была проведена серия экспериментов по определению релаксационных параметров образцов соевого лецитина с концентрациями от 0,5 до 4 мас.% при помощи импульсного релаксометра Bruker Minispec mq с резонансной частотой 20 МГц при температурах внутри ЯМР-ячейки  $-1$  и  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Исходя из полученных данных ЯМР-релаксационных измерений при температуре в ЯМР-ячейки  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , порядка 10 % массы всей жидкости находится

в незамерзшем состоянии. Также, из полученных данных ЯМР-релаксационных измерений при температуре в ЯМР-ячейке 0,5 °С, было определено, что скорость увеличения жидкой фазы в образцах соевого лецитина ниже, чем для ПВС. Можно предположить, что соевый лецитин продолжает действовать как поверхностно-активное вещество в жидкой микрофазе. При понижении температуры наблюдается снижение скорости роста гидрата в связи с уменьшением доли жидкой микрофазы по отношению к общей массе воды. Кроме того, при понижении температур подвижность протонов снижается, что приводит к усложнению выстраивания молекулами воды клатратного каркаса.

Подводя окончательные итоги данной работы, можно сделать следующие выводы:

1. Изучена кинетика образования гидрата метана в жидких растворах с концентрацией соевого лецитина от 0,1 до 4 мас.%. Наименьший индукционный период (44 минуты) и наибольшая степень конверсии воды в гидрат (75 %) наблюдались у раствора соевого лецитина с концентрацией 0,5 мас.%;

2. Изучена кинетика образования гидрата метана в замороженных молотых растворах фракции 80-140 мкм с концентрацией соевого лецитина от 0,1 до 1 мас.%. Наибольшая степень конверсии воды в гидрат метана наблюдается при температуре гидратообразования -1°С и начальном давлении 5 МПа. Наибольшая степень конверсии воды в гидрат (72 %) наблюдалась у раствора соевого лецитина с концентрацией 0,25 мас.%;

3. Проведен сравнительный анализ соевого лецитина с известным промотором:

а) додецилсульфат натрия (SDS). Показано, что соевый лецитин проявил себя не хуже, чем SDS. Индукционный период раствора соевого лецитина – 44 минуты, тогда как для раствора SDS – 780 минут. При этом, SDS проигрывает соевому лецитину по экологическим характеристикам.

б) поливиниловым спиртом (ПВС). Показано, что соевый лецитин значительно уступает ПВС по кинетике гидратообразования метана, однако необходимое количество соевого лецитина в 6 раз меньше, чем ПВС.

4. Было выявлено методом ЯМР наличие подвижной микрофазы (порядка 10 % массы всей жидкости находится в незамерзшем состоянии) в замороженных молотых растворах соевого лецитина при температуре  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$  и определена «скорость» плавления замороженных молотых растворов соевого лецитина в зависимости от количества добавки ПАВ. Получена зависимость степени конверсии воды в гидрат и скорости роста гидратов метана от количества незамерзшей воды в образце.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates / H.P. Veluswamy [et al.] // *Applied Energy*. 2018. V. 216. Pp. 262–285.
2. An Experimental Study of Crystallization and Crystal Growth of Methane Hydrates from Melting Ice / M.J. Hwang [et al.] // *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*. 1990. V. 8. Pp. 103-116.
3. An innovative approach to enhance methane hydrate formation kinetics with leucine for energy storage application / H.P. Veluswamy [et al.] // *Applied Energy*. 2017. V. 188. Pp. 190–199.
4. Anti-Agglomeration Effects of Biodegradable Surfactants from Natural Sources on Natural Gas Hydrate Formation / S.P. Kang [et al.] // *Energies*. 2020. V. 13. № 5. 11 p.
5. Biosurfactant as a Promoter of Methane Hydrate Formation: Thermodynamic and Kinetic Studies / A. Arora [et al.] // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. 11 p.
6. Causes of global warming // WWF-Australia, 2018. URL: <https://www.wwf.org.au/what-we-do/climate/causes-of-global-warming> (дата обращения: 06.06.2023).
7. Comparison of methane hydrate formation in stirred reactor and porous media in the presence of SDS / D.L. Zhong [et al.] // *Energy Procedia*. 2014. V. 61. Pp. 1573 – 1576.
8. Corn's dextrin, a novel environmentally friendly promoter of methane hydrate formation / A. Mohammadi [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 336. 116855.
9. Cost effective technologies and renewable substrates for biosurfactants' production / I.M. Bnat [et al.] // *Microbiology*. 2014. V. 5. 19 p.
10. Diffusion Theory of Formation of Gas Hydrate from Ice Powder without Melting / W. Liu [et al.] // *Energy Procedia*. 2014. V. 61. Pp. 513 – 522.

11. Dissociation and Self-Preservation of Gas Hydrates in Permafrost / E. Chuvilin [et al.] // *Geosciences*. 2018. V. 8. № 431. 12 p.
12. Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity / H. Ganji [et al.] // *Fuel*. 2007. V. 86. Pp. 434-441.
13. Effect of SDS Surfactant on Methane Hydrate Formation: A Molecular Dynamics Study / N. Choudhary [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. 2018. V. 122 (25). Pp. 6536-6542.
14. Effects of Biosurfactants on Gas Hydrates / A. Arora [et al.] // *Journal of Petroleum & Journal Environmental Biotechnology*. 2014. V. 5, Is. 2. 7 p.
15. Effects of chemical modification of PVA by acrylamide, methacrylamide and acrylonitrile on the growth rate of gas hydrate in methane-propane-water system / H. Roosta [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. V. 253. Pp. 259-269.
16. Effects of temperature and pressure on the methane hydrate formation with the presence of tetrahydrofuran (THF) as a promoter in an unstirred tank reactor / K. Inkong [et al.] // *Fuel*. 2019. V. 255. 11 p.
17. Efficient Storage of Methane in Hydrate Form Using Soybean Powder / R.R. Ganteda [et al.] // *Methane*. 2022. V. 1. Pp. 201–209.
18. Effect of polymer nanocomposites on methane hydrate stability and storage capacity / H. Ganji [et al.] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2013. V. 112. № 3. P. 32–35.
19. Gas Hydrate Nucleation and Growth in the Presence of Water-soluble Polymer, Nonionic Surfactants, and Their Mixtures / A.P. Semenov [et al.] // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2020. V. 82. 11 p.
20. Global Gas Flaring Reduction Partnership (GGFR) // The World Bank Group, 2023. URL: <https://ggfrdata.org/> (дата обращения: 25.04.2023).
21. Hydrogen hydrates: Equation of state and self-preservation effect / R.V. Belosudov [et al.] // *Fluid Phase Equilibria*. 2016. V. 413. Pp. 220-228.
22. Impact of Different Surfactants and their Mixtures on Methane-Hydrate Formation / A. Fazlali [et al.] // *Energy Technology*. 2013. V. 1. Is. 8. Pp. 471–477.

23. Investigation on a novel reactor for gas hydrate production / F. Rossi [et al.] // *Applied Energy*. 2012. V. 99. P. 167–172.
24. Kanda H. Economic study on natural gas transportation with natural gas hydrate (ngh) pellets // *23rd World Gas Conference*. Amsterdam, 2006. 11 p.
25. Karaaslan U., Parlaktuna M. Promotion Effect of Polymers and Surfactants on Hydrate Formation Rate // *Energy and Fuels*. 2002. V. 16. Pp. 1413-1416.
26. Liu W., Li Y., Xu X. Study on Influence Factors of Methane Hydrate Formation from Ice: Temperature, Pressure and SDS Surfactant // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2019. V. 27. I. 2. Pp. 405-410.
27. Longinos S.N., Parlaktuna M. The Effect of Experimental Conditions on Methane (95%)–Propane (5%) Hydrate Formation // *Energies*. 2020. V. 13(24). 17 p.
28. Majid A.A.A., Koh C.A. Self-preservation phenomenon in gas hydrates and its application for energy storage Author links open overlay panel // *Developments in Physical & Theoretical Chemistry*. 2021. Pp. 267-285.
29. Makogon Y.F. *Hydrates of Hydrocarbons*, 1st ed. Oklahoma. Penwell Books, 1997. 482 p.
30. Mechanism of L-leucine in promoting methane hydrate formation by molecular dynamic simulation / Y.L. Chen [et al.] // *Materials Engineering and Environmental Science*. 2016. Pp. 173-181.
31. Methane Hydrate Pellet Transport Using the Self-Preservation Effect: A Techno-Economic Analysis / G. Rehder [et al.] // *Energies*. 2012. V. 5. Pp. 2499-2523.
32. Methane Storage in a Hydrated Form as Promoted by Leucines for Possible Application to Natural Gas Transportation and Storage / Y. Liu [et al.] // *Energy Technology*. 2015. V. 3. Is. 8. Pp. 815-819.
33. Molokitina N.S., Drachuk A.O. Effect of PVA contained in ice on methane hydrate formation and gas storage // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2022. V. 97. 11 p.

34. Multiple methane hydrate formation in powder poly(vinyl alcohol) cryogel for natural gas storage and transportation / L.S. Podenko [et al.] // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2022. V. 88.
35. Overview of Greenhouse Gases // EPA, 2023. URL: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases> (дата обращения: 06.06.2023).
36. Potato starch as methane hydrate promoter / H. Fakharian [et al.] // Fuel. 2012. V. 94. P. 356–360.
37. Prasad P.S.R., Chari V.D. Preservation of methane gas in the form of hydrates: Use of mixed hydrates // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2015. V. 25. Pp. 10-14.
38. Preventing, halting and reversing the degradation of ecosystems worldwide // URL: <https://www.decadeonrestoration.org/> (дата обращения: 06.06.2023).
39. Production of Methane Hydrates in Dispersed Frozen Aqueous Solutions of Polyvinyl Alcohol Academician / V. P. Mel'nikov [et al.] // Doklady Chemistry. 2019. V. 487. P. 1. Pp. 198–202.
40. Role of Surfactants in Promoting Gas Hydrate Formation / A. Kumar [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015. V. 54. № 49. P. 17-32.
41. Saikia T., Mahto V. Evaluation of Soy Lecithin as Eco-Friendly Biosurfactant Clathrate Hydrate Antiagglomerant Additive // Journal of Surfactants and Detergent. 2018. V. 21. P. 101–111.
42. Self-Preservation of CH<sub>4</sub> Hydrates for Gas Transport Technology: Pressure–Temperature Dependence and Ice Microstructures / A. Falenty [et al.] // ACS Publications. 2014. Pp. 6275-6283.
43. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates on natural gases. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 721 p.
44. Smith J.M. Introduction To Chemical Engineering Thermodynamics 8th Edition. Mc Graw Hill, 2018. 769 p.

45. Statistical Review of World Energy. 68th edition // URL: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf> (дата обращения: 14.06.2023).
46. Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column / Y.T. Luo [et al.] // *Chemical Engineer Science*. 2007. V. 62. Is.4. Pp. 1000–1009.
47. Synergistic effect of combination of surfactant and oxide powder on enhancement of gas hydrates nucleation / A.N. Nesterov [ et al.] // *Journal of Energy Chemistry*. 2017. V. 26. Is. 4. Pp. 808–814.
48. Szuhaj B.F., Yeo J.D., Shahidi F. Lecithins // *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 2020. V. 7. 86 p.
49. Taylor C.E., Kwan J.T. *Advances in the Study of Gas Hydrates* Edited. Kluwer Academic Publishers, Springer Science, 2004. 267 p.
50. The biosurfactant Surfactin as a kinetic promoter for methane hydrate formation / G. Bhattacharjee [et al.] // *Energy Procedia*. 2015. V. 105. P. 11–17.
51. Veluswamy H.P., Hong Q.W., Linga P. Morphology study of methane hydrate formation and dissociation in the presence of amino acid // *Crystal Growth & Design*. 2016. V. 16 (10). Pp. 5932-5945.
52. Verrett J., Posteraro D., Servio P. Surfactant effects on methane solubility and mole fraction during hydrate growth // *Chemical Engineer Science*. 2012. V. 84. Is. 3. Pp. 80–84.
53. Yaqub S., Murtaza M., Lal B. Thermodynamic and kinetic effect of biodegradable polymers on carbondioxide hydrates// *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2021. V. 91. 16 p.
54. Ye Y., Liu C. *Natural Gas Hydrates: Experimental Techniques and Their Applications*. Springer–Verlag Berlin Heidelberg, 2013. 406 p.
55. Zhang J.S., Lee S., Lee J.W. Kinetics of Methane Hydrate Formation from SDS Solution // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007. V. 46. Is. 19. Pp. 53–59.

56. Балезин С.А. Основы физической и коллоидной химии // Москва: Просвещение, 1975. 398 с.
57. Гурьева А.Н. Лецитин: свойства и способы получения // Молодой ученый. 2021. № 26 (368). С. 32-40.
58. Законодательное обеспечение переработки нефтяного (попутного) газа // Издание Совета Федерации, 2009.
59. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях // Москва: Недра, 1992. 237 с.
60. Каталог перерабатывающих заводов России // URL: <https://energybase.ru/processing-plant> (дата обращения: 06.06.2023).
61. Кистер Э.Г. Химическая обработка буровых растворов // Москва: Недра, 1972. 212 с.
62. Кутергин О.Б., Мельников В.П., Нестеров А.Н. Влияние поверхностно-активных веществ на механизм и кинетику гидратообразования газов // Доклады Академии Наук. 1992. Т. 323. № 3. С. 549–553.
63. Методы утилизации нефтяного газа: технологические и экономические аспекты, новые решения на основе мембранных технологий / М.А. Гулянский [и др.] // Сфера. Нефть и газ. 2013. № 38. С. 94-100.
64. Мировой рынок газа // URL: <https://finplan.org/blog/investitsii/mirovoy-rynok-gaza/> (дата обращения: 06.06.2023).
65. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Ленинград: Химия, 1979. 144 с.
66. О Стратегии развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2035 года [Текст]: указ Президента РФ от 26 октября 2020 № 645 // Собрание законодательства РФ. 2020 г. № 44. ст. 6970.
67. Общее потребление электроэнергии // URL: <https://energystats.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html> (дата обращения: 06.06.2023).

68. Совет Федерации Федерального собрания Российской Федерации: [сайт] // Сергей Смиронов: «процесс утилизации попутного газа необходимо сделать экономически выгодным». URL: <http://council.gov.ru/events/news/19641/> (дата обращения: 06.06.2023).

69. Сравнительные экономические характеристики гидратной транспортировки природного газа / С.И. Долгаев [и др.] // Вести газовой науки. 2018. № 1 (33). С. 100–116.

70. Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ "Об отходах производства и потребления" от 24.06.1998 N 89-ФЗ (В редакции Федерального закона от 30.12.2008 № 309-ФЗ) // Собрание законодательства РФ. 1998 г. №26. ст. 3009.

71. Эффект Самоконсервации Газовых Гидратов: Влияние Вмещающей Среды / А.С. Стопорев [и др.] // Актуальные проблемы нефти и газа. 2018. № 3(22). 6 с.