

Химия и технология топлив и масел

4(638) '2023

DOI: 10.32935/0023-1169-2023-638-4

Научно-технический журнал
Издаётся с 1956 года
Выходит один раз в два месяца

Свидетельство о регистрации
ПИ № ФС77-82547
Выдано 18 января 2022 г.
Федеральной службой по надзору
в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций

Издатель —
Международный центр науки и технологий
«ТУМА ГРУПП»

Издаётся в США фирмой
«Springer Science + Business Media, Inc.»

Английская версия включена в ведущие
мировые реферативные базы данных

Главный редактор
Б. П. Туманян – д.т.н., проф.
Научный редактор выпуска
А. С. Стопорев – к.х.н.

Редакционная коллегия
И. А. Арутюнов – д.т.н., проф.
С. Н. Волгин – д.т.н., проф.
И. Б. Грудников – д.т.н., проф.
В. Л. Лашхи – д.т.н., проф.
А. Лукса – д.т.н., проф. (Польша)
А. М. Мазгаров – д.т.н., проф.
К. Б. Рудяк – д.т.н., проф.
Е. П. Серегин – д.т.н., проф.

Включен в перечень изданий
Высшей аттестационной комиссии
Министерства образования
и науки РФ

Содержание

Выпуск, посвященный X Международной научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»

- М. С. Кудрявцева, А. Н. Петухов, Д. Н. Шаблыкин,
Е. А. Степанова, А. В. Воротынцев, В. М. Воротынцев.* 3
Разделение природного газа технологией газогидратной кристаллизации:
расчет коэффициентов газогидратного распределения
- А. П. Семенов, Т. Б. Тулегенов, Р. И. Мендгазиев,
А. С. Стопорев, В. А. Истомин, В. А. Винокуров.* 8
Влияние метанола на кинетику нуклеации
и роста гидрата метана
- Д. О. Гнездилов, Р. С. Павельев, К. Г. Садилов,
М. Е. Семенов, М. А. Варфоломеев.* 14
Синтез ингибитора гидратообразования на основе
водорастворимого полиуретана в реакторах непрерывного
и периодического действия
- И. К. Иванова, Л. П. Калачева, А. С. Портнягин,
В. К. Иванов, А. Р. Бубнова, К. К. Аргунова.* 19
Экспериментальные исследования гидратообразования
природного газа в пористой среде в присутствии растворов
хлорида и гидрокарбоната натрия
- А. С. Портнягин, И. К. Иванова, Л. П. Калачева, В. В. Портнягина.* 24
Изучение процессов образования гидрата природного газа
в пористой среде из смеси растворов полимеров с нефтью
- К. А. Плетнева, А. А. Кибкало, П. Жингель, А. О. Драчук,
Г. Пандей, Н. С. Молокитина.* 29
Образование гидрата метана в замороженных молотых растворах
соевого лецитина
- А. А. Кибкало, А. О. Драчук, Л. Н. Корнева, К. А. Плетнева,
П. Жингель, Г. Пандей, Н. С. Молокитина.* 35
Перспективы использования порошковых гидрогелевых системы
для транспортировки газа в гидратном состоянии
- М. Ш. Мадьгулов.* 41
Влияние поливинилпирролидона на эффект
самоконсервации гидрата пропана
- У. Ж. Мирзакимов, Е. Р. Сон, Р. С. Павельев,
М. Е. Семенов, М. А. Варфоломеев.* 45
Получение и исследование свойств сульфосукцинатов
циклических спиртов для применения в технологии
хранения и транспортировки газа в гидратной форме
- А. К. Сагидуллин, А. Ю. Манаков.* 50
Особенности роста пленок газового гидрата на границе
жидкого углекислого газа с водой и раствором
додецилсульфата натрия в тefлоновой и стальной кюветах

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

4₍₆₃₈₎'2023

Head Editor

B. P. Tumanyan – Dr. Eng. Sci., prof.

Scientific Editor

A. S. Stoporev – Ph.D.

Editorial Board

I. A. Arutyunov – Dr. Eng. Sci., prof.

S. N. Volgin – Dr. Eng. Sci., prof.

I. B. Grudnikov – Dr. Eng. Sci., prof.

V. L. Lashkhi – Dr. Eng. Sci., prof.

A. Luksa – Dr. Eng. Sci., prof. (Poland)

A. M. Mazgarov – Dr. Eng. Sci., prof.

K. B. Rudyak – Dr. Eng. Sci., prof.

E. P. Seregin – Dr. Eng. Sci., prof.

Publisher— ICST «TUMA Group» LLC

Редактор

В. С. Дмитриева

Ответственный секретарь

О. В. Любименко

Графика и верстка

В. В. Земсков

Подготовка материалов

С. О. Бороздин,

А. Д. Остудин,

В. Ю. Попова

Адрес редакции:

105318, г. Москва,

Измайловское шоссе, д. 20-1Н

e-mail: httm@list.ru

Материалы авторов не возвращаются.

Редакция не несет ответственности

за достоверность информации

в материалах, в том числе

рекламных, предоставленных

авторами для публикации.

Формат 60 × 84 1/8.

Печать офсетная.

Усл. печ. л. 7.

Тираж 1000 экз.

Отпечатано в ООО ИПФ «СТРИНГ»

424006, Республика Марий Эл,

г. Йошкар-Ола, ул. Строителей, 95

Contents

<i>M. S. Kudryavtseva, A. N. Petukhov, D. N. Shablykin, E. A. Stepanova, A. V. Vorotyntsev, V. M. Vorotyntsev.</i> Natural Gas Separation by Gas Hydrate Crystallization Technology: Calculation of Gas Hydrate Distribution Coefficients	3
<i>A. P. Semenov, T. B. Tulegenov, R. I. Mendgaziev, A. S. Stoporev, V. A. Istomin, V. A. Vinokurov</i> Effect of Methanol on Methane Hydrate Nucleation and Growth Kinetics	8
<i>D. O. Gnezdilov, R. S. Pavelyev, K. G. Sadikov, M. E. Semenov, M. A. Varfolomeev.</i> Synthesis of Hydrate Inhibitor Based on Waterborne Polyurethane in Batch and Flow Reactors	14
<i>I. K. Ivanova, L. P. Kalacheva, A. S. Portnyagin, V. K. Ivanov, A. R. Bubnova, K. K. Argunova.</i> Experimental Investigations of Natural Gas Hydrate Formation in a Porous Medium in The Presence of Sodium Chloride and Bicarbonate Solutions	19
<i>A. S. Portnyagin, I. K. Ivanova, L. P. Kalacheva, V. V. Portnyagina.</i> Studying the Formation of Natural Gas Hydrates in a Porous Medium from a Polymer – Solution – Oil Mixture	24
<i>K. A. Pletneva, A. A. Kibkalo, P. Zhingel, A. O. Drachuk, G. Pandey, N. S. Molokitina.</i> Methane Hydrate Formation in Particles of Frozen Soy Lecithin Solutions	29
<i>A. A. Kibkalo, A. O. Drachuk, L. N. Korneva, K. A. Pletneva, P. Zhingel, G. Pandey, N. S. Molokitina</i> Prospects of Using Powder Hydrogel Systems for Gas Transportation in Hydrate State	35
<i>M. Sh. Madygulov.</i> Influence of Polyvinylpyrrolidone on the Self-Preservation Effect of Propane Hydrate	41
<i>U. Zh. Mirzakimov, E. R. Son, R. S. Pavelyev, M. E. Semenov, M. A. Varfolomeev.</i> Synthesis and Investigation of the Properties of Cyclic Alcohol Sulphosuccinates for Hydrate-Based Gas Storage and Transportation Technology	45
<i>A. K. Sagidullin, A. Yu. Manakov.</i> Peculiarities of Gas Hydrate Films Growth at the Boundary of Liquid Carbon Dioxide with Water and Sodium Dodecyl Sulphate Solution in Teflon and Steel Cuvettes	50

М. С. Кудрявцева^{1,2}, А. Н. Петухов^{2,3}, Д. Н. Шаблыкин², Е. А. Степанова^{2,3},

А. В. Воротынцев², В. М. Воротынцев²

¹Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева,

²Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,

³Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

kudryavtseva.m.s@yandex.ru

Разделение природного газа технологией газогидратной кристаллизации: расчет коэффициентов газогидратного распределения

В работе рассмотрена возможность разделения природного газа Оренбургского месторождения по технологии газогидратной кристаллизации с целью очистки метана от примесей. Математически смоделировано влияние состава смеси, температуры и давления процесса на эффективность разделения смеси $CH_4 - C_2H_6 - C_3H_8 - i-C_4H_{10} - n-C_4H_{10} - C_5H_{12} - N_2 - H_2S - CO_2$. Эффективность определялась на основании коэффициентов газогидратного распределения. Показано, что со временем эксплуатации месторождения коэффициент газогидратного распределения для метана изменился незначительно и составил менее 1. Установлено преимущественное концентрирование CH_4 , $n-C_4H_{10}$, $n-C_5H_{12}$, N_2 , CO_2 в газовой фазе и C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$ и H_2S — в газогидратной. В исследованном интервале значений температуры и давления установлен максимальный коэффициент газогидратного распределения при температуре 268,15 К и давлении 8 МПа для C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$, H_2S , равный 32,32, 44,66, 31,61 соответственно.

Ключевые слова: газовые гидраты, коэффициент газогидратного распределения, природный газ, метан.

DOI: 10.32935/0023-1169-2023-638-4-3-7

М. S. Kudryavtseva^{1,2*}, A. N. Petukhov^{2,3}, D. N. Shablykin², E. A. Stepanova^{2,3},

A. V. Vorotyntsev², V. M. Vorotyntsev²

¹Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev,

²Lobachevsky State University, Nizhny Novgorod,

³Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Natural Gas Separation by Gas Hydrate Crystallization Technology:

Calculation of Gas Hydrate Distribution Coefficients

This work considers the possibility of separating the natural gas from the Orenburg field using gas hydrate crystallization technology to purify methane from impurities. The effect of the mixture composition, process temperature, and pressure on the separation efficiency of the gas mixture $CH_4 - C_2H_6 - C_3H_8 - i-C_4H_{10} - n-C_4H_{10} - C_5H_{12} - N_2 - H_2S - CO_2$ was mathematically modeled. Efficiency was determined based on gas hydrate distribution coefficients. It was shown that the CH_4 gas hydrate distribution coefficient varied insignificantly with the field operation time and amounted to less than 1. The predominant concentration of CH_4 , $n-C_4H_{10}$, $n-C_5H_{12}$, N_2 , CO_2 in the gas phase and C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$, H_2S in the gas hydrate phase was established. In the studied temperature (268.15–283.15 K) and pressure (2.00–8.00 MPa) ranges, the maximum gas hydrate distribution coefficient of C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$, and H_2S was found to be 32.32, 44.66, and 31.61, respectively, at 268.15 K and 8 MPa.

Key words: gas hydrates, gas hydrate distribution coefficient, natural gas, methane.

A. П. Семенов¹, Т. Б. Тулегенов¹, Р. И. Мендгазиев¹, А. С. Стопоров^{1,2}, В. А. Истомин^{1,3}, В. А. Винокуров¹

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,

²Казанский федеральный университет,

³Сколковский институт науки и технологий

semenov.a@gubkin.ru

Влияние метанола на кинетику нуклеации и роста гидрата метана

В работе экспериментально исследована кинетика нуклеации и роста гидрата метана в присутствии водных растворов метанола концентрацией 0; 1; 2,5; 5; 10 и 20% мас. Установлено, что добавление метанола статистически значимо уменьшает переохлаждение начала гидратообразования метана ΔT_0 даже при низких концентрациях. Величина ΔT_0 уменьшается в пять раз при переходе от воды к 20% мас. метанола. Обнаружено, что с ростом содержания спирта наблюдается корреляция, связанная с увеличением количества гидрата в конце стадии охлаждения. Добавление метанола к воде также повышает скорость роста гидрата метана. Полученные экспериментальные данные указывают на роль метанола как промотора нуклеации и роста гидрата метана, а также свидетельствуют о двойственной природе метанола, который одновременно является термодинамическим ингибитором газовых гидратов.

Ключевые слова: гидрат метан, метанол, кинетический промотор гидратообразования, нуклеация, переохлаждение, кристаллизация.

DOI: 10.32935/0023-1169-2023-638-4-8-13

A. P. Semenov^{1}, T. B. Tulegenov¹, R. I. Mendgaziev¹, A. S. Stoporev^{1,2}, V. A. Istomin^{1,3}, V. A. Vinokurov¹*

¹ Gubkin University,

² Kazan Federal University,

³ Skolkovo Institute of Science and Technology (Skoltech)

Effect of Methanol on Methane Hydrate Nucleation and Growth Kinetics

In the present work, we experimentally investigated the nucleation and growth kinetics of methane hydrate in the presence of aqueous methanol solutions at alcohol concentrations of 0, 1, 2.5, 5, 10, and 20 mass %. It was found that the addition of methanol statistically significantly reduces the supercooling of the methane hydrate onset ΔT_0 even at low concentrations. The value of ΔT_0 decreases by a factor of 5 when transitioning from water to 20 mass% methanol. We have observed that as the alcohol content increases, there is a correlation with an increase in the amount of hydrate at the end of the cooling stage. Adding methanol to water also increases the rate of methane hydrate growth. Thus, our experimental data indicate the role of methanol as a kinetic promoter of methane hydrate nucleation and growth, and the dual nature of methanol which is also a thermodynamic hydrate inhibitor.

Key words: methane hydrate, methanol, kinetic hydrate promoter, nucleation, supercooling; crystallization.

Д. О. Гнездилов, Р. С. Павельев, К. Г. Садилов, М. Е. Семенов, М. А. Варфоломеев

Казанский федеральный университет,

graveliev@gmail.com

Синтез ингибитора гидратообразования на основе водорастворимого полиуретана в реакторах непрерывного и периодического действия

Данная работа посвящена синтезу и оптимизации технологии получения ингибитора гидратообразования низкой дозировки на основе класса водорастворимых полиуретанов. Для оптимизации синтеза ингибитора некоторые мономеры замещены на импортнезависимые и более дешевые реагенты. Апробированы два способа полимеризации: в реакторах непрерывного и периодического действия. Для моделирования условий непрерывного синтеза сконструирована лабораторная проточная установка.

Ключевые слова: газовые гидраты, кинетические ингибиторы гидратообразования, водорастворимые полиуретаны, реакторы непрерывного и периодического действия.

DOI: 10.32935/0023-1169-2023-638-4-14-18

D. O. Gnezdilov, R. S. Pavelyev, K. G. Sadikov, M. E. Semenov, M. A. Varfolomeev

Kazan Federal University

Synthesis of Hydrate Inhibitor Based on Waterborne Polyurethane in Batch and Flow Reactors

This work is focused on the synthesis and optimizing technology for obtaining a low-dosage hydrate formation inhibitor based on a class of waterborne polyurethanes. In order to optimize the synthesis of the inhibitor, some monomers were replaced by import-independent and lower priced ones. Two methods of polymerization were tested, namely in batch and flow reactors. A laboratory flow unit was designed to simulate the conditions of continuous synthesis.

Key words: gas hydrate, kinetic hydrate inhibitors, waterborne polyurethanes, batch and flow reactors.

И. К. Иванова, Л. П. Калачева, А. С. Портнягин, В. К. Иванов, А. Р. Бубнова, К. К. Аргунова

Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН –

обособленное подразделение ФИЦ ЯНЦ СО РАН, г. Якутск

iva-izabella@yandex.ru

Экспериментальные исследования гидратообразования природного газа в пористой среде в присутствии растворов хлорида и гидрокарбоната натрия

В работе приведены результаты изучения образования и разложения гидратов природного газа в кварцевом песке в присутствии пресной воды, растворов гидрокарбоната (0,25 и 2% мас.) и хлорида натрия (5% мас.). Выбранные растворы являются моделями пластовых вод подмерзлотных водоносных горизонтов Вилюйской синеклизы. Исследование влияния пористой среды и засоленности на образование гидратов проводилось методом дифференциального термического анализа при начальном давлении газа от 4 до 7 МПа. Определены равновесные условия и кинетические параметры образования гидратов. Кинетические параметры гидратообразования в пористых средах в зависимости от засоленности и при каждом значении начального давления уменьшаются в следующей последовательности: 0,25% мас. NaHCO_3 в H_2O > 2% мас. NaHCO_3 > 5% мас. NaCl . Исследована стабильность гидратов, полученных в пористых средах с различной засоленностью. Установлено, что с увеличением концентрации соли в растворах стабильность гидратов в пористых средах уменьшается.

Ключевые слова: газовые гидраты, кварцевый песок, гидрокарбонат и хлорид натрия, дифференциальный термический анализ, кинетические параметры образования и разложения гидратов.

DOI: 10.32935/0023-1169-2023-638-4-19-23

I. K. Ivanova*, L. P. Kalacheva, A. S. Portnyagin, V. K. Ivanov, A. R. Bubnova, K. K. Argunova

Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Federal Research Center Yakut Scientific Centre SB RAS, Yakutsk

Experimental Investigations of Natural Gas Hydrate Formation in a Porous Medium in The Presence of Sodium Chloride and Bicarbonate Solutions

The paper presents the results of investigation of the natural gas hydrates formation and decomposition in quartz sand in the presence of fresh water, sodium bicarbonate (0,25 and 2 mass%) and chloride (5 mass%) solutions. The selected solutions are models of stratum water of subpermafrost aquifers of the Vilyui syncline. The study of the porous medium and salinity influence on the hydrate formation was carried out by differential thermal analysis at initial gas pressures from 4 to 7 MPa. Equilibrium conditions and kinetic parameters of the hydrate formation were determined. The kinetic parameters of the hydrate formation in porous media, depending on salinity and at each value of the initial pressure decrease in the following sequence: 0,25 mass% NaHCO₃ n H₂O > 2 mass% NaHCO₃ > 5 mass% NaCl. The stability of hydrates obtained in porous media with different salinity has been studied. It has been established that the hydrates stability in porous media decreases with an increase of the solution concentration.

Key words: gas hydrate, quartz sand, sodium bicarbonate and chloride, differential thermal analysis, kinetic parameters of hydrate formation and decomposition.

A. С. Портнягин¹, И. К. Иванова¹, Л. П. Калачева¹, В. В. Портнягина²

¹ Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН –
обособленное подразделение ФИЦ ЯНИЦ СО РАН, г. Якутск,

² Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, г. Якутск,
al220282@mail.ru

Изучение процессов образования гидрата природного газа в пористой среде из смеси растворов полимеров с нефтью

В статье представлены результаты исследований равновесных условий и кинетических характеристик процессов образования гидрата природного газа в системах пористая среда – вода – полимер – хлорид кальция – нефть в статических условиях. Установлено, что при выбранных параметрах эксперимента в изучаемых системах образуется смесь гидратов метана и природного газа. Присутствие нефти в реакционной системе в пределах погрешности не приводит к смещению равновесных условий образования газовых гидратов, но при этом снижает скорость гидратообразования и достижимую конверсию воды в гидрат. Присутствие соли CaCl₂ в системе приводит к смещению равновесных условий гидратообразования в область низких температур. Влияние хлорида кальция на кинетику в системе без полимеров имеет экстремальную зависимость и позволяет увеличить скорость поглощения газа вдвое при концентрации 50 г/л. Добавление в систему полимеров (полиакриламид, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы или полиэтиленгликоль) приводит к нивелированию эффекта соли. Полученные данные могут быть полезны при разработке реагентов для полимерного заводнения нефтяного пласта при добыче нефти в условиях стабильности газовых гидратов.

Ключевые слова: газовые гидраты, дифференциальный термический анализ, растворы полимеров, нефть, пористая среда, хлорид кальция
DOI: 10.32935/0023-1169-2023-638-4-24-28

A. S. Portnyagin^{1*}, *I. K. Ivanova*¹, *L. P. Kalacheva*¹, *V.V. Portnyagina*²

¹ Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Federal Research Center Yakut Scientific Centre SB RAS, Yakutsk,

² M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk

Studying the Formation of Natural Gas Hydrates in a Porous Medium from a Polymer – Solution – Oil Mixture

The article presents the results of studies of equilibrium conditions and kinetic characteristics of the processes of formation of natural gas hydrate in systems of porous medium – water – polymer – calcium chloride – oil under static conditions. It has been established that, formation of methane and natural gas hydrates mixture occurs in the systems under study. The presence of oil in the reaction system does not affect the equilibrium conditions of the gas hydrates formation within the error but reduces the hydrate formation rate and water-to hydrate conversion. The presence of the CaCl₂ salt in the system shifts the equilibrium conditions of hydrate formation to the region of low temperatures. The effect of calcium chloride on the kinetics in a system without polymers has an extreme dependence and makes it possible to double the gas uptake rate at 50 g/L. The addition of polymers (polyacrylamide, sodium carboxymethyl cellulose, or polyethylene glycol) to the system suppresses the salt effect. The data obtained can be useful in the development of reagents for polymer flooding of an oil reservoir during oil production under conditions of gas hydrate stability.

Key words: gas hydrates, methane, differential thermal analysis, polymer solutions, oil, porous medium, calcium chloride.

*К. А. Плетнева*¹, *А. А. Кибкало*¹, *П. Жингель*¹, *А. О. Драчук*¹, *Г. Пандей*^{1,2}, *Н. С. Молокитина*¹

¹ Институт криосферы Земли Тюменский научный центр Сибирского отделения РАН,

² Университет нефтяных и энергетических исследований, Дехрадун, Индия

klavdia1010@gmail.com, gaurav.pandey@ddn.upes.ac.in

Образование гидрата метана в замороженных молотых растворах соевого лецитина

В работе представлены результаты исследований кинетики образования гидрата метана из замороженных молотых растворов соевого лецитина (размер частиц 80–140 мкм) с концентрациями от 0,1 до 1% мас. при температуре 273,2 К и начальном давлении около 5 МПа без перемешивания. В ходе работы было установлено, что наличие добавки соевого лецитина в замороженных молотых растворах приводит к увеличению степени конверсии воды в гидрат примерно в два раза по сравнению с молотым льдом. Описаны предполагаемые механизмы прототипирования образования гидрата метана в замороженных молотых растворах соевого лецитина с использованием методов ядерного-магнитного резонанса, вискозиметрии и оптической микроскопии.

Ключевые слова: газовые гидраты, транспорт и хранение газа, метан, биоразлагаемый промотор, соевый лецитин, поверхностно-активное вещество, молотый лед.

DOI: 10.32935/0023-1169-2023-638-4-29-34

K. A. Pletneva¹, A. A. Kibkalo¹, P. Zhingel¹, A. O. Drachuk¹, G. Pandey^{1,2}, N. S. Molokitina¹

¹Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Center, SB, RAS, Tyumen, Russia

² University of Petroleum & Energy Studies (UPES), Dehradun, India

Methane Hydrate Formation in Particles of Frozen Soy Lecithin Solutions

This study presents the experimental investigations on the kinetics of methane hydrate formation from frozen ground solutions (particle size 80-140 microns) of soy lecithin additive with varying concentrations from 0.1 to 1 mass% at 5 MPa and 273.2 K in an unstirred condition. It has been observed that the presence of soy lecithin additive enhances the degree of water-to-hydrate conversion by about twice compared to ground ice. The proposed mechanism of methane hydrate promotion in frozen ground soy lecithin solutions using nuclear magnetic resonance, viscometry and optical microscopy have been discussed in detail.

Key words: gas hydrates, gas transportation and storage, methane, biodegradable promoter, soy lecithin, surfactant, ice powder, NMR.

**A. A. Кибкало¹, А. О. Драчук¹, Л. Н. Корнева¹, К. А. Плетнева¹,
П. Жингель¹, Г. Пандей^{1,2}, Н. С. Молокитина¹**

¹Институт криосферы Земли Тюменский научный центр Сибирского отделения РАН,

²Университет нефтяных и энергетических исследований, Дехрадун, Индия,

alexkibkal@gmail.com, gaurav.pandey@ddn.upes.ac.in

Перспективы использования порошковых гидрогелевых систем

для транспортировки газа в гидратном состоянии

В работе изучена кинетика гидратообразования в порошковых гидрогелевых системах, стабилизированных гидрофобными наночастицами при температуре 273,2 К и начальном давлении около 5 МПа. Исследовано влияние состава водной фазы, использовавшейся для насыщения гидрогеля, на кинетику гидратообразования. Исследована стабильность систем в циклах образования и диссоциации гидратов, т.е. их способность сохранять скорость и степень конверсии на высоком уровне при многократном повторном использовании.

Ключевые слова: транспортировка газа, хранение газа, газовые гидраты, метан, кинетика гидратообразования, гидрогель

DOI: 10.32935/0023-1169-2023-638-4-35-40

A. A. Kibkalo¹, A. O. Drachuk¹, L. N. Korneva¹, K. A. Pletneva¹, P. Zhingel¹, G. Pandey^{1,2}, N. S. Molokitina¹

¹Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Center, SB, RAS, Tyumen,

² University of Petroleum & Energy Studies (UPES), Dehradun, India

Prospects of Using Powder Hydrogel Systems for Gas Transportation in Hydrate State

This paper studies the hydrate formation kinetics at 273.2 K and an initial pressure of about 5 MPa in powder hydrogel systems stabilized by hydrophobic nanoparticles. The influence of composition of the aqueous phase used to saturate the hydrogel on hydrate formation kinetics was investigated. The stability of the systems in hydrate formation – dissociation cycles, i.e., their ability to maintain the hydrate growth rate and water-to-hydrate conversion at a high level in multiple reuses, was also assessed.

Key words: *gas transportation, gas storage, gas hydrates, methane, hydrate formation kinetics, hydrogel.*

М. Ш. Мадыгулов

Институт криосферы Земли Тюменского научного центра Сибирского отделения РАН

marat747@gmail.com

Влияние поливинилпирролидона на эффект самоконсервации гидрата пропана

Представлены экспериментальные данные по диссоциации образцов гидрата пропана, полученных из объемных образцов льда и замороженных водных растворов поливинилпирролидона. Обнаружено, что в присутствии поливинилпирролидона, при резком сбросе давления, в области температур ниже 271 К, наблюдается аномально низкая скорость диссоциации гидрата пропана (эффект самоконсервации). Результаты экспериментов позволили установить диапазон концентрации поливинилпирролидона в замороженных водных растворах, а также оценить толщину корки льда, сформированную на поверхности газового гидрата в процессе диссоциации, при которых реализуется эффект самоконсервации гидрата пропана. Экспериментально установлено, что экранирующее действие корки льда законсервированного гидрата пропана сохраняется до температуры 272 К и полностью исчезает при 273 К.

Ключевые слова: газовой гидрат, пропан, поливинилпирролидон, эффект самоконсервации.

DOI: 10.32935/0023-1169-2023-638-4-41-44

M. Sh. Madygulov.

Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Center, SB, RAS, Tyume

Influence of Polyvinylpyrrolidone on the Self-Preservation Effect of Propane Hydrate

Experimental data on the dissociation of propane hydrate samples obtained from the bulk samples of ice and frozen aqueous solutions of polyvinylpyrrolidone are presented. It was revealed that propane hydrate exhibits a self-preservation effect, with a meager dissociation rate when subjected to a sudden drop in pressure in the presence of polyvinylpyrrolidone. This phenomenon occurs at temperatures below 271 K. The results of the experiments made it possible to establish the range of polyvinylpyrrolidone concentration in frozen aqueous solutions, as well as estimate the thickness of the ice crust formed on the gas hydrate surface during dissociation, at which the self-preservation effect of propane hydrate is realized. It has been experimentally established that the shielding effect of the ice crust of preserved propane hydrate is retained up to a temperature of 272 K and completely disappears near 273 K.

Key words: *gas hydrate, propane, polyvinylpyrrolidone, self-preservation effect.*

У. Ж. Мирзакимов, Е. Р. Сон, Р. С. Павельев, М. Е. Семенов, М. А. Варфоломеев

Казанский федеральный университет,

gravelyev@gmail.com

Получение и исследование свойств сульфосукцинатов циклических спиртов для применения в технологии хранения и транспортировки газа в гидратной форме

Проведен синтез ряда сульфосукцинатов циклических спиртов и представлены результаты исследования их влияния на кинетику образования гидрата метана в автоклавах высокого давления. Рассмотрено влияние структуры испытуемых соединений на пенообразование, время индукции и конверсию воды в гидрат в сравнении с додецилсульфатом натрия. Подробно представлен процесс получения используемых веществ. Выявлено, что рост размера циклоалкильного фрагмента с C₅ до C₇ приводит к некоторому ускорению нуклеации и роста гидрата метана, тогда как переход к циклу, содержащему 8 атомов углерода, приводит к снижению промотирующего эффекта. Показано, что эффект синтезированных соединений на ускорение образование газовых гидратов сопоставим с таковым для додецилсульфата натрия при лучших эксплуатационных характеристиках предложенных реагентов (не способствуют пенообразованию).

Ключевые слова: газовые гидраты, метан, хранение газа, промотирование гидратообразования, сульфосукцинаты жирных спиртов.

DOI: 10.32935/0023-1169-2023-638-4-45-49

*U. Zh. Mirzakimov, E. R. Son, R. S. Pavelyev**, M. E. Semenov, M. A. Varfolomeev

Kazan Federal University

Synthesis and Investigation of the Properties of Cyclic Alcohol Sulphosuccinates for Hydrate-Based Gas Storage and Transportation Technology

The article presents the synthesis of several cyclic alcohol sulfosuccinates and the study results of their influence on the kinetics of methane hydrate formation in high-pressure autoclaves. The effect of the structure of the tested compounds on foaming, induction time, and water-to-hydrate conversion is considered in comparison with sodium dodecyl sulfate. The process of obtaining the substances used is presented in detail. It was found that an increase in the size of the cycloalkyl fragment from C₅ to C₇ leads to some acceleration of the nucleation and growth of methane hydrate. In contrast, the transition to a cycle containing eight carbon atoms decreases the promoting effect. It is shown that the impact of the synthesized compounds on accelerating the formation of gas hydrates is comparable to that for sodium dodecyl sulfate. At the same time, the proposed reagents possess better performance characteristics (do not contribute to foaming).

Key words: gas hydrates, methane, gas storage, hydrate promotion, fatty alcohol sulphosuccinates.

A. K. Sagidullin^{1,2}, *A. Ю. Манак*^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, Новосибирск

²Казанский федеральный университет

sagidullin@niic.nsc.ru

Особенности роста пленок газового гидрата на границе жидкого углекислого газа с водой и раствором додецилсульфата натрия в тefлоновой и стальной кюветах

В работе изучены особенности роста гидратной пленки на границе раздела жидкого углекислого газа с чистой водой и раствором додецилсульфата натрия. Обнаружено, что в тefлоновой кювете во всех случаях происходит образование гидратной пленки на поверхности контакта жидких фаз, после чего видимых изменений не наблюдается неопределенно долгое время. В экспериментах с чистой водой в стальной кювете после зарастания поверхности вода – CO₂ гидратом происходит медленная деформация гидратной пленки,

вызываемая ее разрастанием вдоль линии контакта гидрат – стенка кюветы. В экспериментах с раствором додецилсульфата натрия деформация гидратной пленки выражена значительно сильнее, при этом значительно увеличивается степень превращения воды в гидрат.

Ключевые слова: газовые гидраты, углекислый газ, додецилсульфат натрия, рост пленок

DOI: 10.32935/0023-1169-2023-638-4-50-56

A. K. Sagidullin^{1,2}, A. Yu. Manakov^{1,2}

¹ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk,

² Kazan Federal University

**Peculiarities of Gas Hydrate Films Growth at the Boundary
of Liquid Carbon Dioxide with Water and Sodium Dodecyl Sulphate Solution
in Teflon and Steel Cuvettes**

This work studied the features of a hydrate film growth at the interface between liquid CO₂ and pure water or 0.1 mass% sodium dodecyl sulfate solution. In Teflon cell, a hydrate film in all cases is formed on the contact surface of the liquid phases, after which no visible changes occur for an indefinitely long time. In the case of pure water in a steel cell, the hydrate layer formed at the water–CO₂ interface slowly deforms due to its growth along the contact line between the hydrate and the cell wall. In experiments with a solution of sodium dodecyl sulfate, the deformation of the hydrate film is much more pronounced, and the degree of water-to-hydrate conversion increases significantly. In our opinion, a previously undiscussed mechanism of hydrate capillary growth has been revealed, in which a capillary system is formed at the contact of a previously grown hydrate film with the reactor wall.

Key words: gas hydrates, carbon dioxide, sodium dodecyl sulfate, film growth.