

УДК 544.431.11+544.015.4

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ И КИНЕТИКИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ CO_2 С ДОБАВКОЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ И L-ЛЕЙЦИНА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2024 г. А.Н. Нестеров^{а,*}, А.М. Решетников^а

^аИнститут криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН, Тюмень, Россия

*e-mail: nesterov@ikz.ru

Поступила в редакцию 26.05.2023

После доработки 26.05.2023

Принята к публикации 09.06.2023

В настоящее время для решения ключевой проблемы повышения эффективности гидратных технологий транспортирования, хранения и утилизации природных и техногенных газов в форме газовых гидратов предлагается использование добавок-промоторов, среди которых наиболее эффективной и изученной считается додецилсульфат натрия (SDS). Однако промотирующий эффект SDS не распространяется на гидратообразование CO_2 . Аминокислоты являются новым классом промоторов гидратообразования газов, интенсивно исследуемым в последнее время. В работе изучено влияние аминокислоты L-лейцина на кинетику и морфологию роста гидратов CO_2 . Показано, что добавка 0.5 мас.% L-лейцина в десятки раз увеличивает скорость гидратообразования и конверсию воды в гидрат. Установлено, что гидратная пленка, образующаяся на межфазной границе газ – жидкость со стороны газовой фазы, является проницаемой для жидкости, тогда как со стороны жидкой фазы образование непроницаемой гидратной пленки ингибируется добавкой L-лейцина. Такое комбинированное влияние L-лейцина на морфологию гидратной пленки на поверхности газ – жидкость приводит к образованию пористых гидратных отложений на боковой поверхности реактора и росту гидратов CO_2 в объеме газовой фазы по капиллярному механизму.

Ключевые слова: гидраты CO_2 , кинетика, промоторы, морфология, капиллярный рост.

DOI: 10.31857/S0044453724020059, EDN: RDRMXZ

Гидратообразование диоксида углерода представляет перспективную альтернативу известным методам улавливания и захоронения CO_2 (адсорбция, абсорбция, мембранное разделение, криогенная дистилляция), применяемым в современных технологиях декарбонизации газовых выбросов промышленных предприятий и тепловых электростанций [1–3]. При образовании одного объема гидрата CO_2 поглощается до 175 нормальных объемов газа (100 кПа, 273.15 К). Однако существенным недостатком гидратных технологий, препятствующим их коммерциализации, является низкая скорость гидратообразования, а также низкие значения конверсии воды в гидрат, особенно в статических условиях (без перемешивания) [4, 5].

Для интенсификации массообменных процессов при образовании газовых гидратов предложены различные физико-химические методы, среди которых – использование добавок так называемых кинетических промоторов (катализаторов) [6,7]. Кинетические промоторы в количестве менее 1% не влияют на равновесные условия гидратообразования газов, однако в десятки раз увеличивают скорость гидратообразования и конверсию воды в гидрат, даже в статических условиях. Первым установленным кинетическим промотором был додецилсульфат натрия (sodium dodecyl sulfate, SDS), анионоактивное ПАВ [8]. Добавка SDS в количестве 0.01–0.1 мас.% в статических условиях приводила к изменению механизма роста гидратов углеводородных газов

с пленочно-диффузионного на межфазной поверхности газ – жидкость на рост пористых гидратных отложений на стенках реактора по капиллярному механизму [8–10]. В результате наблюдались резкое увеличение скорости гидратообразования и рост конверсии воды в гидрат с 1.5–2.0% без добавки до 90–95% с добавкой SDS. На сегодняшний день SDS является наиболее изученной и часто используемой добавкой для промотирования гидратообразования газов, по крайней мере, в исследовательских целях. Однако промотирующее влияние SDS, общее для метана и других углеводородных газов и их смесей, не распространяется на кинетику гидратообразования CO_2 в целом [11,12]. В работе [13] показано, что капиллярный механизм роста гидратов CO_2 с добавкой SDS в статических условиях возможен лишь при малых значениях движущей силы гидратообразования (переохлаждение или пересыщение). Это исключает существенное увеличение скорости гидратообразования, хотя при определенной методике получения гидратов CO_2 конверсия воды в гидрат может сохраняться высокой.

Недавно был обнаружен новый класс кинетических промоторов гидратообразования газов в статических условиях (в том числе и CO_2) – аминокислоты [14–16]. Аминокислоты относятся к цвиттер-ионным (амфотерным) ПАВ, содержащим в составе молекул одновременно карбоксильную $-\text{COOH}$ - и аминную $-\text{NH}_2$ -группы, а также углеводородный радикал. Наличие в составе аминокислот гидрофильной и гидрофобной компоненты делает их строение схожим с химическим строением ПАВ, традиционно используемых в качестве промоторов роста газовых гидратов [17]. Дополнительно к этому природные аминокислоты являются экологически чистыми добавками и, в отличие от SDS, не вызывают пенообразования при диссоциации газовых гидратов [14]. Установлено, что рост гидратов метана и других углеводородных газов с добавкой аминокислот происходит по капиллярному механизму [16, 18], аналогично росту газовых гидратов с добавкой SDS. Однако роль аминокислот и их влияние на механизм гидратообразования CO_2 остаются плохо изученными и малопонятными.

Цель настоящей работы состояла в сравнительном исследовании морфологии и кинетики роста гидратов CO_2 с добавкой SDS и L-лейцина

для выяснения влияния добавки аминокислоты на механизм промотирования гидратообразования CO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения гидратов использовались газообразный CO_2 (99.98 мол %) и дистиллированная вода. Добавки SDS (чистота $\geq 99\%$, PanReac Applichem) и L-лейцин (чистота $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) приобретались у компании «Ди-аэм» (Россия). Водные растворы SDS (0.1 мас.%) и L-лейцина (0.5 мас.%) готовились весовым методом. Добавки и значения концентраций выбирались исходя из полноты имеющихся литературных данных по влиянию добавок на механизм и кинетику роста гидратов CO_2 (для SDS [13]) и метана (для L-лейцина [18]). Отметим, что недавно сообщалось о промотирующем влиянии добавки L-изолейцина на кинетику гидратообразования CO_2 в интервале концентраций 0.1–1.0 мас.% и отсутствии такого влияния для L-лейцина при концентрации добавки 0.2 мас.% [19]. Выбранная нами концентрация L-лейцина 0.5 мас.% определяет дополнительную новизну настоящих исследований.

Кинетические исследования включали получение гидратов CO_2 и измерения количества газа, поглощаемого при образовании гидратов. Изучение морфологии гидратов предполагало визуальные микроскопические наблюдения образования и роста гидратов на межфазной поверхности газ – жидкость и примыкающей к ней боковой поверхности реактора.

Кинетические исследования проводились в реакторе высокого давления объемом 50 см³, содержащем газ и воду (водный раствор добавок) в количестве 20 г. Реактор заправляли газом при температуре $T_0=298$ К до начального давления $p_0=4.5\pm 0.05$ МПа. Число молей газа n_0 , заправленного в реактор, вычисляли по уравнению состояния для реальных газов:

$$n_0 = \frac{p_0 V_0}{z R T_0}, \quad (1)$$

где V_0 – начальный объем газовой шапки в реакторе, z – коэффициент сжимаемости, R – универсальная газовая постоянная.

После заправки реактора газом в течение следующих 60 мин в изохорных условиях и при

температуре 298 К проводилось насыщение жидкой фазы газом при перемешивании содержимого реактора магнитной мешалкой со скоростью 500 об./мин. Число молей n CO_2 , растворенного в жидкой фазе в равновесии с газом, можно определить из выражения $n = x(1-x)^{-1} n_w$. Здесь x — равновесная растворимость газа в жидкости, а n_w — число молей воды в реакторе. Растворимость газа при данных значениях давления p и температуры T рассчитывали по уравнению Кричевского — Казарновского:

$$x = \frac{f}{H \exp(p\bar{V} / RT)}, \quad (2)$$

где f — фугитивность газа, H — константа Генри, $\bar{V}$ — парциальный мольный объем CO_2 в бесконечно разбавленном водном растворе. Коэффициент сжимаемости в уравнении (1) и фугитивность рассчитывали по уравнению состояния газа Пенга — Робинсона, для H значение брали из [20].

Гидраты получали при изохорном охлаждении исследуемой системы, помещая реактор в воздушный термостат с температурой 274 К. Средняя скорость охлаждения реактора составляла примерно 0.1 К/мин. Охлаждение и гидратообразование CO_2 проходило в статических условиях (с выключенной мешалкой). Измеряемыми параметрами при кинетических исследованиях являлись температура и давление в реакторе. Измерения проводились каждую секунду с регистрацией данных каждые 10 с. Поскольку реакция гидратообразования является экзотермической, начало гидратообразования фиксировалось по скачку температуры на температурной кривой охлаждения реактора. После завершения гидратообразования, о чем судили по прекращению падения давления в реакторе, реактор извлекали из термостата и нагревали при комнатной температуре в течение трех часов до полной диссоциации гидратов. Затем реактор выдерживали еще 30 мин, перемешивая его содержимое магнитной мешалкой со скоростью 500 об./мин. После этого реактор помещали в термостат для повторного гидратообразования. Для каждой из исследуемой систем — чистой воды и водных растворов SDS и L-лейцина с концентрацией 0.1 и 0.5 мас.% соответственно — было проведено по пять последовательных экспериментов образование — диссоциация гидратов CO_2 .

Изучение морфологии гидратов проводили в цилиндрическом реакторе, имеющем на боковой поверхности четыре смотровых окна для визуальных наблюдений. Окна располагались на разной высоте попарно друг против друга. Количество воды (раствора), заливаемого в реактор, выбиралось из условия о том, чтобы межфазная поверхность газ — жидкость находилась на середине нижней пары окон. В качестве микроскопа для визуальных наблюдений использовался катетометр В-630, окуляр которого был состыкован с цифровой фотокамерой.

Более подробная информация об используемом оборудовании (включая схемы экспериментальных установок для кинетических исследований и визуальных наблюдений), измерениях количества газа, поглощаемого при охлаждении реактора и образовании гидратов, получении, обработке и анализе визуальной информации при морфологических исследованиях содержится в ранее опубликованных работах [13, 21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

О кинетике гидратообразования судили по изменению числа молей CO_2 в газовой шапке реактора [21]. Учитывался также растворенный в жидкости газ. На рис. 1 показаны характерные кривые изменения давления в системе при изохорном охлаждении реактора в статических условиях для чистой воды, с добавкой 0.1 мас.% SDS и 0.5 мас.% L-лейцина. Для наглядности символами на графике отмечена лишь малая часть полученного массива экспериментальных данных. Здесь же, на графике, приведена равновесная кривая гидратообразования CO_2 для чистой воды, рассчитанная с использованием компьютерной программы CSMGem [22]. Точка S ($p=p_s$, $T=T_0$) на графике отвечает началу охлаждения системы. После заправки реактора газом до начального давления $p_0=4.5$ МПа и при последующем насыщении газом чистой воды или водных растворов SDS и L-лейцина в изохорных условиях для всех исследуемых систем в реакторе устанавливалось одинаковое давление p_s , равное примерно 4 МПа. Из этого следует, что добавка SDS (0.1 мас.%) или L-лейцина (0.5 мас.%) не влияет на равновесную растворимость CO_2 , рассчитываемую по уравнению (2). Для SDS это было известно и раньше [13, 20, 21], однако для L-лейцина подобные исследования,

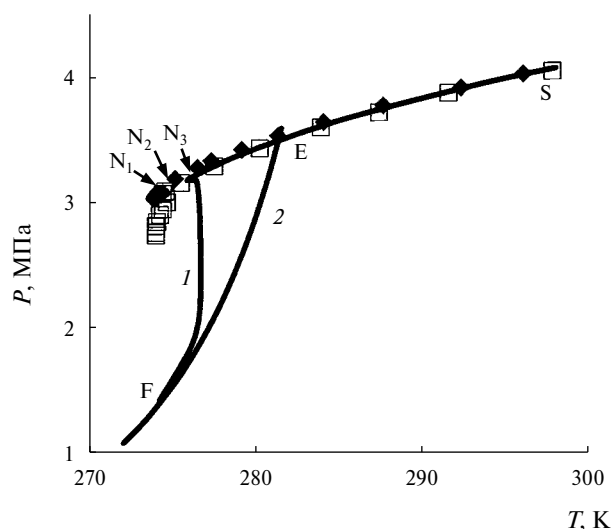


Рис. 1. Изменение давления при изохорном охлаждении реактора и образовании гидратов CO_2 . Сплошные линии: 1 — 0.5 мас.% раствор L-лейцина, 2 — кривая равновесия вода — гидрат CO_2 — газ [22]. Символы: ♦ — чистая вода, □ — 0.1 мас.% раствор SDS, остальные обозначения в тексте

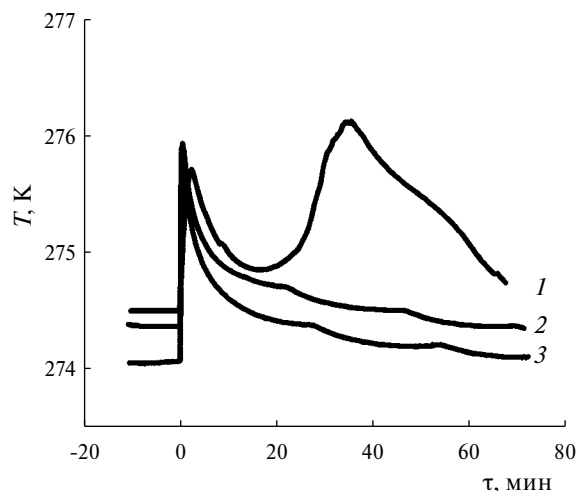


Рис. 2. Изменение температуры в реакторе при нуклеации гидратов CO_2 ; 1 — 0.5 мас.% раствор L-лейцина, 2 — 0.1 мас.% раствор SDS, 3 — чистая вода.

по нашим сведениям, ранее не проводились. Характер изменения давления при изохорном охлаждении в статических условиях исследуемых систем указывает на то, что при одинаковой скорости охлаждения добавки SDS и L-лейцина в указанных концентрациях также не оказывают влияние на кинетику растворения CO_2 на участках SN_1 и SN_2 по сравнению с растворением CO_2 в чистой воде на участке SN_3 . На графике точки N_1 , N_2 и N_3 отвечают нуклеации гидратов CO_2 с добавкой L-лейцина, SDS и для чистой воды соответственно. Время нахождения системы в метастабильном состоянии с момента создания в ней условий для гидратообразования (точка E на рис.1) и до начала нуклеации называется индукционным периодом [22]. Индукционный период имеет стохастическую природу и является важной кинетической характеристикой процесса образования газовых гидратов. Однако в силу недостаточного числа полученных данных для индукционного периода каждой из исследуемых систем (по пять последовательных циклов образование — диссоциация гидратов) и большом разбросе измеренных значений индукционного периода для всех систем (от 60 до 583 мин) сделать однозначный вывод о возможном влиянии добавок на индукционный период гидратообразования CO_2 в наших исследованиях не представляется возможным.

Гидратообразование газов сопровождается повышением температуры (экзотермическая реакция) и падением давления в реакторе, вызванным поглощением газа. Однако в нашем случае в статических условиях существенное падение давления вплоть до равновесного наблюдалось лишь для гидратообразования с добавкой L-лейцина (рис. 1, кривая 1). Для раствора SDS после нуклеации давление падает незначительно, а для чистой воды единственным достоверным доказательством образования гидратов остается экзотермический пик на температурной кривой охлаждения (рис. 2, кривая 3). Известно, что в статических условиях гидратообразование CO_2 для чистой воды и раствора SDS ограничивается ростом гидратной пленки на поверхности газ — жидкость [13]. Наличие второго экзотермического пика на температурной кривой охлаждения реактора с раствором L-лейцина (рис. 2, кривая 1) свидетельствует о более сложном характере гидратообразования и механизме роста гидратов CO_2 с добавкой L-лейцина.

На рис. 3 приведены кривые конверсии воды в гидрат при гидратообразовании CO_2 . Конверсия C рассчитывалась как $C(\%) = (\Delta n N / n_w) 100$. Здесь Δn — число молей газа, поглощенных при образовании гидратов; N — гидратное число (для N принимали значение $N=7.3$ [23,24]);

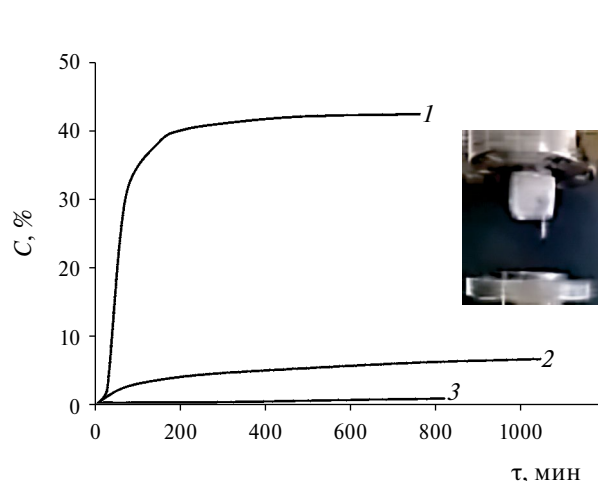


Рис. 3. Конверсия воды в гидрат CO_2 при изохорном охлаждении реактора; $p_s = 4.0$ МПа, $T_0 = 298$ К; 1 – 0.5 мас.% раствор L-лейцина, 2 – 0.1 мас.% раствор SDS, 3 – чистая вода. На вставке показан образец гидрата CO_2 , извлеченный из реактора после завершения гидратообразования, для раствора L-лейцина.

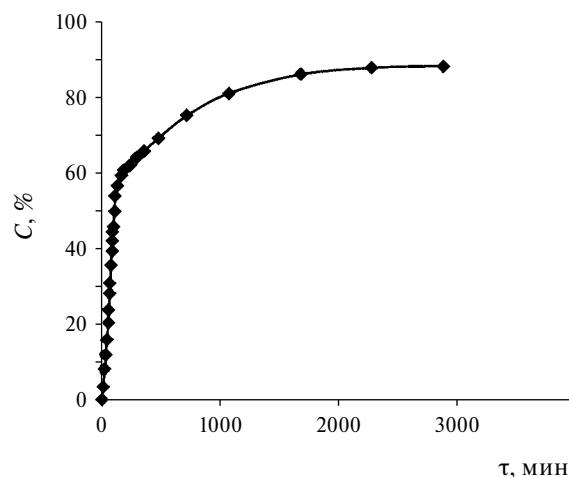


Рис. 4. Конверсия воды в гидрат при изобарном гидратообразовании CO_2 и постоянной температуре для 0.5 мас.% раствора L-лейцина. $P = 2.8$ МПа, $T = 275$ К.

n_w — число молей воды, изначально заправленной в реактор. Для чистой воды конверсия составила чуть более 1% (кривая 3), что, как хорошо известно [6, 7, 22], объясняется быстрым зарастанием межфазной поверхности газ — жидкость непроницаемой гидратной пленкой. Для раствора SDS гидратная пленка также образуется на межфазной поверхности газ — жидкость [13]. Однако, как следует из полученных данных для раствора SDS (кривая 2), некоторое время сразу после образования она не препятствует росту гидратов CO_2 , скорость которого (dC/dt , t — время) сравнима на этом этапе со скоростью гидратообразования для раствора L-лейцина (рис. 3, кривая 1). Известно, что со временем из-за уменьшения проницаемости гидратной пленки на межфазной поверхности газ — раствор SDS скорость гидратообразования CO_2 уменьшается [13], так что конверсия воды в гидрат в наших экспериментах с добавкой SDS не превысила 7 % (кривая 2). В то же время для раствора L-лейцина кривая конверсии воды (кривая 1) имеет S-образный характер, указывающий на увеличение скорости гидратообразования примерно через 30 мин после нуклеации. Затухание гидратообразования CO_2 через 150 мин после нуклеации вплоть до его полной остановки ($dC/dt \gg 0$) для раствора L-лейцина связано с установлением в реакторе равновесия газ — вода — гидрат (точка F, рис. 1)

и исчезновением движущей силы гидратообразования по причине недостаточного количества газа в реакторе для продолжения гидратообразования. На вставке на рис. 3 показан образец гидрата, полученный из раствора L-лейцина. Образец извлечен из реактора после завершения гидратообразования и быстрого понижения давления. Образец имел форму пустотелого пористого цилиндра с толщиной стенки порядка 7–10 мм. При конверсии воды 40% вся оставшаяся непрореагировавшая вода (порядка 12 г) находилась в порах образца. По внешнему виду образца и его форме можно сделать вывод, что основной рост гидратов CO_2 из раствора L-лейцина проходил на стенках реактора по капиллярному механизму, как это имеет место для гидратообразования углеводородных газов с добавкой ПАВ [17].

Потенциальные возможности L-лейцина в качестве кинетического промотора гидратообразования CO_2 в статических условиях при наличии достаточного количества газа в реакторе демонстрируют данные, представленные на рис. 4. В данном случае газ, расходуемый на гидратообразование, подавался в реактор из дополнительного сосуда.

В реакторе поддерживались постоянная температура 275 К и давление 2.8 МПа. Количество газа, поглощенного при гидратообразовании, рассчитывали по падению давления

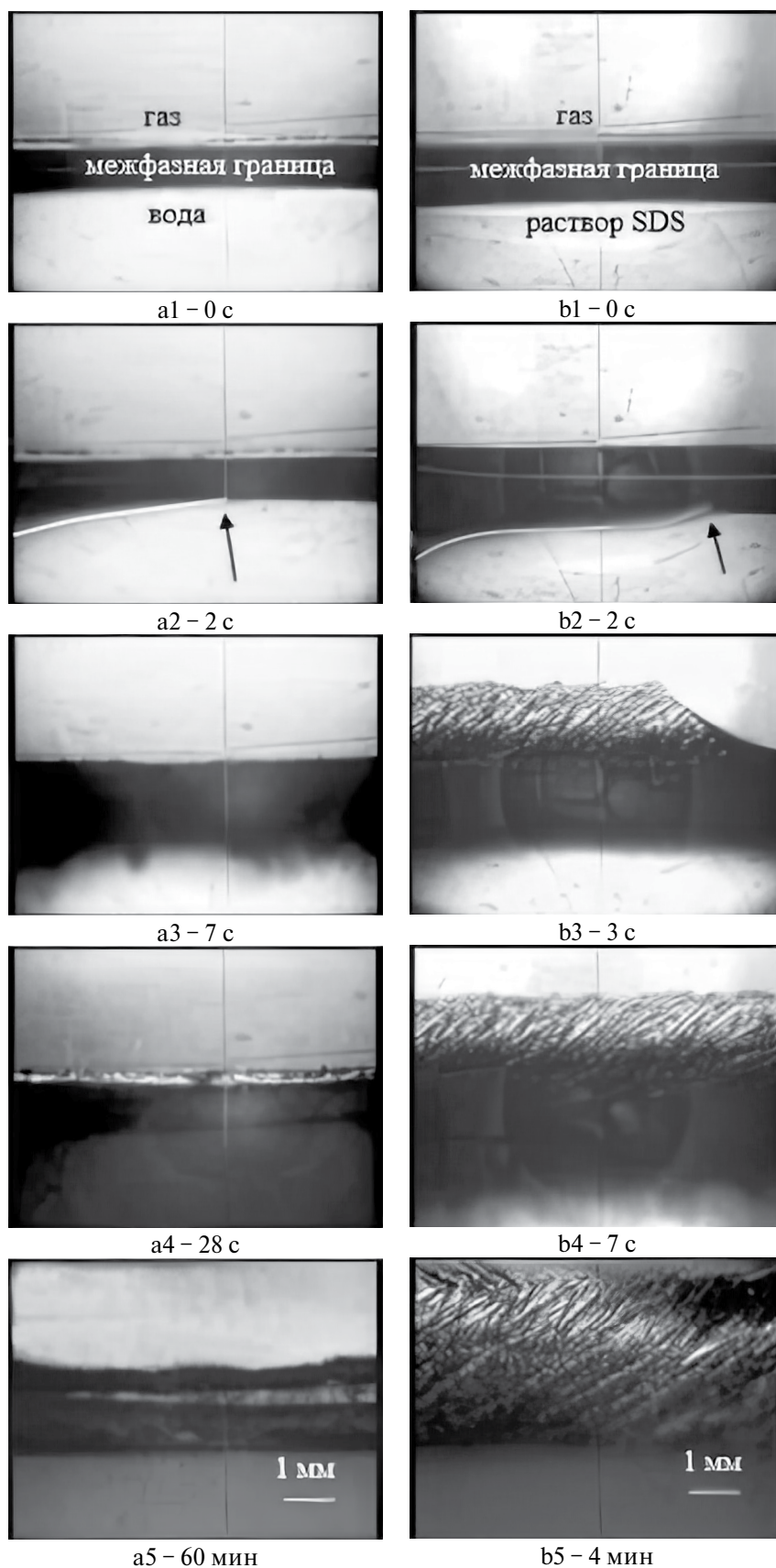


Рис. 5. Морфология гидратов CO_2 , образующихся на межфазной поверхности газ–жидкость (a1–a5) для чистой воды, $p=3.4$ МПа, $T=274.8$ К, $\Delta T=6.3$ К и (b1–b5) для 0.1 мас.% раствора SDS, $p=3.3$ МПа, $T=275.1$ К, $\Delta T=5.8$ К.

в дополнительном сосуде. По завершении гидратообразования, о чем судили по прекращению падения давления в дополнительном сосуде, линия питания реактора газом перекрывалась, а температура в реакторе повышалась до 298 К для диссоциации образовавшихся гидратов. После завершения диссоциации гидратов, применив барабанный газовый счетчик RITTER TG 05, измерили общее количество газа, находившегося в реакторе после диссоциации гидратов, и рассчитали гидратное число N . Хотя рассчитанное $N = 6.4 \pm 0.3$ отличалось от используемого нами выше значения $N = 7.3$ (рис. 3), однако оно согласуется с данными других авторов, $N = 5.75\text{--}6.9$ [25]. Такой разброс значений N характерен для газовых гидратов, являющихся нестехиометрическими соединениями, состав которых зависит от условия их получения [22]. Для данных, представленных на рис. 4, использовалось значение $N = 6.4$. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что L-лейцин при концентрации добавки 0.5 мас.% является эффективным промотором роста гидратов CO_2 , обеспечивающим по сравнению с чистой водой и раствором SDS увеличение скорости гидратообразования и конверсию воды в гидрат в статических условиях в десятки раз.

Эффективным инструментом изучения механизма гидратообразования газов показали себя морфологические исследования роста газовых гидратов на межфазной поверхности газ – жидкость [9, 18, 26]. На рис. 5 приведены результаты визуального наблюдения образования и роста гидратов CO_2 для чистой воды и SDS, полученные в ходе настоящих исследований. В обоих случаях гидратообразование начинается с латерального роста гидратной пленки на межфазной поверхности газ – жидкость. Кажущаяся толщина межфазной границы газ – жидкость (рис. 5a1, 5b1) объясняется ее искривлением в месте примыкания к поверхности смотрового окна. Гидратная пленка образуется и растет со стороны жидкой фазы (рис. 5a2, 5b2). Для наглядности контур пленки обрисован белой линией. Стрелка указывает на положение фронта пленки, движущегося слева направо с линейной скоростью порядка 2.3 и 3.0 мм/с для гидратов, образованных в чистой воде и растворе SDS соответственно. С добавкой SDS еще одна гидратная пленка образуется и растет со стороны газовой фазы (рис. 5b3). При этом

влияния на скорость латерального роста гидратной пленки со стороны жидкой фазы добавка SDS не оказывает. Измеренные скорости латерального роста пленки гидратов CO_2 2.3 – 3.0 мм/с согласуются с нашими прежними результатами [13], а также данными других авторов [27] и приводятся здесь для их последующего сравнения с данными для гидратообразования CO_2 в растворе L-лейцина, полученными нами на этом же оборудовании. Сразу вслед за образованием гидратной пленки в объеме жидкой фазы наблюдается рост многочисленных игольчатых кристаллов из растворенного газа, напоминающих частокол с основанием на поверхности пленки и направленных острием в объем жидкой фазы (рис. 5a3–a5, рис. 5b4–b5). Известно, что гидратная пленка, образующаяся на поверхности воды, препятствует контакту воды с газом, что приводит к остановке гидратообразования [22]. В случае с раствором SDS добавка ПАВ приводит к тому, что гидратная пленка на поверхности жидкости является проницаемой, по крайней мере, некоторое время после своего образования. В результате гидраты растут не только в объеме раствора, но и в газовой фазе вверх от границы газ – жидкость (рис. 5b4, b5) на стенках реактора (смотровом стекле) по капиллярному механизму, хорошо известному для гидратообразования углеводородных газов [8–10]. Однако, как было показано в [13], при переохлаждениях $\Delta T \geq 2$ К интенсивное гидратообразование CO_2 из растворенного газа в растворе SDS приводит к уменьшению проницаемости гидратной пленки и рост гидратов также останавливается, как это следует из данных по кинетике, представленных на рис. 3.

На рис. 6 показан рост гидратов CO_2 для 0.5 мас.% раствора L-лейцина.

Нам не удалось наблюдать момент образования и латерального роста гидратной пленки на поверхности газ – жидкость. Однако из полученных данных следует, что вначале гидраты образуются на поверхности газ – раствор L-лейцина со стороны газовой фазы (рис. 6b). В дальнейшем рост гидратов наблюдается как вверх от границы газ – жидкость в сторону газовой фазы в форме гидратных отложений на боковой поверхности реактора, так и вниз от межфазной поверхности газ – жидкость в объеме раствора в форме частокола кристаллических игл (рис. 6в–е). При этом по сравнению с водой и раствором SDS плотность игл и скорость их

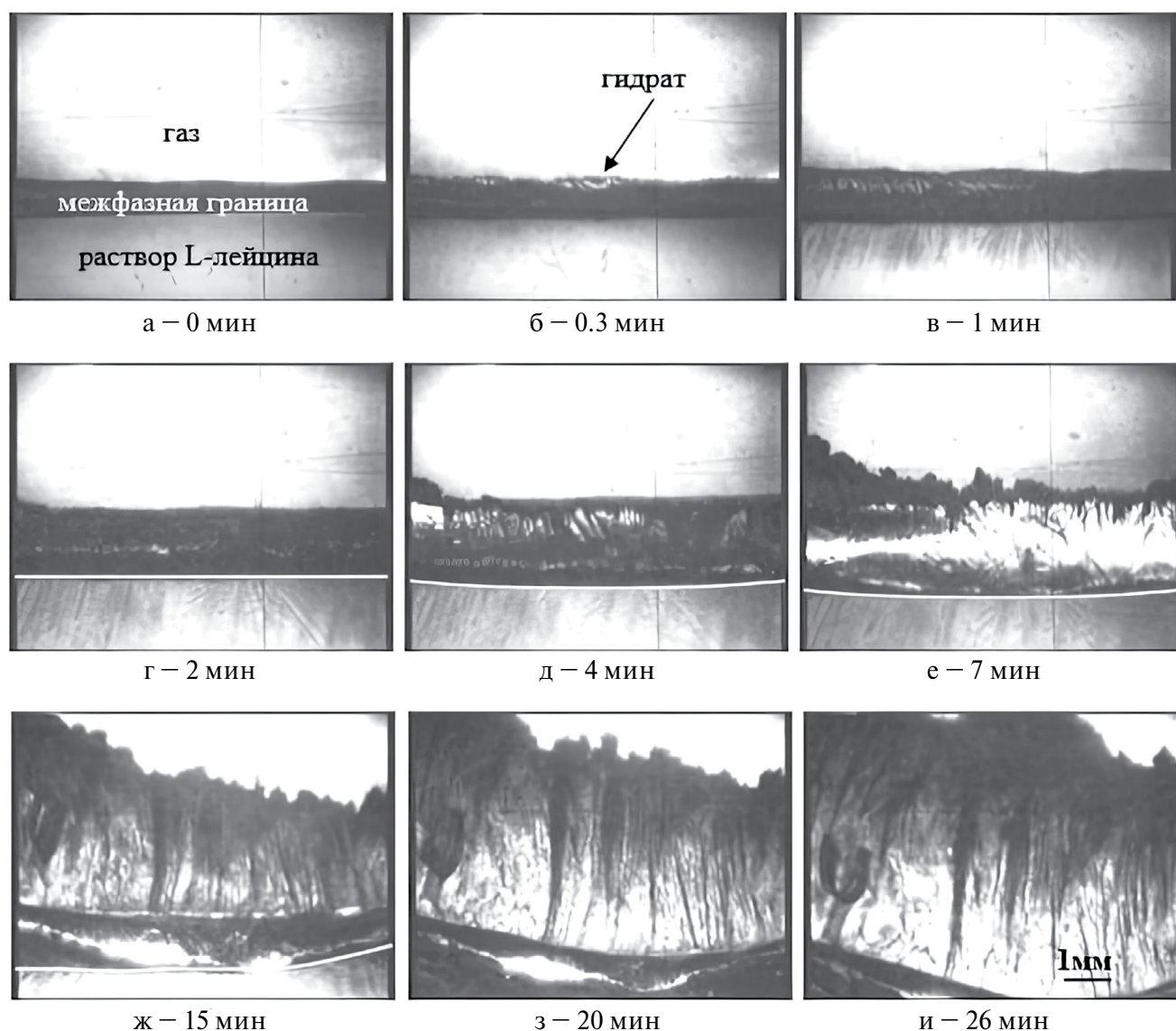


Рис. 6. Морфология гидратов CO_2 , образующихся на межфазной поверхности газ – жидкость для 0.5 мас.% раствора L-лейцина. $P = 3.5$ МПа, $T = 276.5$ К, $\Delta T = 4.7$ К.

линейного роста была значительно меньше, чем для чистой воды и раствора SDS. Одновременно с ростом гидратов в газовой фазе происходит понижение уровня объемной воды в реакторе (отмечено линией) (рис. 6г–ж). При этом количество объемной воды, остающейся в реакторе, определяемое по ее уровню, меньше количества воды, рассчитываемого с учетом ее конверсии в гидрат. Это связано с тем, что гидратные отложения, растущие на боковой поверхности реактора в сторону газовой фазы, имеют пористую структуру и только часть воды (раствора L-лейцина), мигрирующая из объема жидкости в поры гидратных отложений, на данном этапе переходит в гидрат. Аналогичный эффект

отставания расхода газа при гидратообразовании от поглощения воды наблюдался раньше при росте гидратов углеводородных газов с добавкой как SDS [9, 28–30], так и L-лейцина [18]. Для гидратообразования CO_2 о подобном эффекте сообщается впервые в настоящем исследовании. В [28] высказано предположение о существовании переходного твердopodobного (льдоподобного) состояния воды при образовании гидратов на стенках реактора в присутствии SDS, которое предшествует заполнению гидратных полостей молекулами газа. Однако исследования в [29, 30], выполненные с использованием рамановской спектроскопии, не подтверждают гипотезу о переходном состоянии

Таблица 1. Сводные данные образования, скорости роста и морфологии гидратов CO₂

Образец	p , МПа	T , К	ΔT , К	Положение пленки гидратов	Морфология гидратов в объеме жидкой/газовой фазы, направление роста гидратов	Скорость роста, мм/с
CO ₂ + H ₂ O	3.4	274.8	6.3	Межфазная поверхность газ — жидкость со стороны жидкой фазы (рис. 5a2)		2.3
					иглы, растущие вниз, в жидкую фазу (рис. 5a3—a5)	0.25
CO ₂ + 0.1 мас.% раствор SDS	3.3	275.1	5.8	Межфазная поверхность газ — жидкость со стороны жидкой фазы (рис. 5b2)		3
				Межфазная поверхность газ — жидкость со стороны газовой фазы (рис. 5b3)		3
					иглы, растущие вниз, в жидкую фазу (рис. 5b3—b5)	0.3
CO ₂ + 0.5 мас.% раствор L-лейцина	3.5	276.5	4.7	Момент образования и рост пленки гидратов не зафиксированы	иглы, растущие вниз, в жидкую фазу (рис. 6в—е) пористые гидратные отложения на стенках реактора, растущие вверх, в сторону газовой фазы (рис. 6б—и)	0.01 0.004*

* Скорость роста в первые 5 мин.

воды, указывая на то, что пористые гидраты, образованные на стенках реактора в присутствии SDS, растут за счет воды, мигрирующей на стенки реактора из объема жидкой фазы, что визуально наблюдалось также в [9].

Сводные данные, обобщающие результаты визуальных исследований образования и роста гидратов CO₂ на межфазной поверхности газ — жидкость, представлены в табл. 1.

Таким образом, выполненные морфологические исследования образования и роста гидратов CO₂ с добавкой 0.5 мас.% L-лейцина позволяют заключить, что основной рост гидратов происходит по капиллярному механизму, хорошо известному для гидратообразования углеводородных газов с добавкой SDS.

Образование гидратов на межфазной поверхности газ — жидкость не препятствует последующему образованию пористых гидратных отложений на стенках реактора. При этом добавка L-лейцина, ингибируя рост игольчатых гидратов из растворенного газа на межфазной поверхности газ — жидкость со стороны жидкой фазы (это вторая роль добавки в механизме промотирования гидратообразования CO₂), сохраняет проницаемость межфазной поверхности газ — жидкость для миграции жидкости из объемной фазы в поры гидратных отложений на стенки реактора.

Таким образом, выполнено сравнительное исследование влияния SDS, известного промотора гидратообразования углеводородных газов, и добавки 0.5 мас.% аминокислоты L-лейцина,

нового класса промоторов гидратообразования газов, на механизм и кинетику гидратообразования CO_2 в статических условиях. Полученные результаты подтверждают известные данные о том, что SDS не является промотором гидратообразования CO_2 в силу образования из растворенного газа на межфазной границе газ — жидкость со стороны жидкой фазы непроницаемой гидратной пленки, аналогично той, которая образуется в чистой воде. Впервые установлено, что добавка L-лейцина в количестве 0.5 мас.% в десятки раз увеличивает скорость гидратообразования и конверсию воды в гидрат. При этом добавка L-лейцина не только не влияет на равновесную растворимость CO_2 , но также не влияет и на кинетику растворения CO_2 в статических условиях. Показано, что при избытке воды гидратообразование в изохорных условиях в системе газ — раствор L-лейцина продолжается до установления в системе равновесных значений давления и температуры, совпадающих с равновесными параметрами гидратообразования для чистой воды. При достаточном количестве газа конверсия воды в гидрат достигала 90%, а гидратное число полученных гидратов равнялось 6.4. Морфологические исследования образования и роста гидратов CO_2 в 0.5 мас.% растворе L-лейцина показали, что гидратная пленка, образованная на межфазной поверхности газ — жидкость со стороны газовой фазы, является непроницаемой для жидкости. Одновременно с этим добавка L-лейцина ингибирует рост гидратов из растворенного газа в объеме жидкой фазы, препятствуя образованию непроницаемой гидратной пленки на межфазной поверхности газ — жидкость со стороны жидкой фазы. Благодаря такому комбинированному действию L-лейцина гидратная пленка на межфазной поверхности газ — жидкость в целом сохраняла свою проницаемость, обеспечивая образование и рост пористых гидратных отложений на боковой поверхности реактора по капиллярному механизму, аналогично тому, как это известно для гидратообразования углеводородных газов в присутствии ПАВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИКЗ ТюмНЦ СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего

образования Российской Федерации (проекты № 121041600040-3 и № 122011400146-6), при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Тюменской области (проект № 20-43-720002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nguyen N.N., La V.T., Huynh C.D., Nguyen A.V.* // Appl. Energ. 2022. V. 307. P. 118237. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118237>
2. *Rehman A., Lal B.* // Energies. 2022. V. 15. № 21. P. 8309. <https://doi.org/10.3390/en15218309>
3. *Pandey G., Poothia T., Kumar A.* // Appl. Energ. 2022. V. 326. P. 119900. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119900>
4. *Veluswamy H.P., Wong A.J.H., Babu P. et al.* // Chem. Eng. J. 2016. V. 290. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.026>
5. *Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Vasheghani Farahani M. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. № 15. P. 5225. <https://doi.org/10.1039/c8cs00989a>
6. *Манаков А.Ю., Пенков Н.В., Родионова Т.В. и др.* // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 9. С. 845. [*Manakov A.Yu., Penkov N.V., Rodionova T.V. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2017. Т. 86. № 9. С. 845. <https://doi.org/10.1070/RCR4720>]
7. *Манаков А.Ю., Стопоров А.С.* // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 5. С. 566. [*Manakov A.Yu., Stoporev A.S.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 566. <https://doi.org/10.1070/RCR4986>]
8. *Кутергин О.Б., Мельников В.П., Нестеров А.Н.* // Докл. Акад. Наук. 1992. Т. 323. № 3. С. 549. [*Kutergin O.B., Melnikov V.P., Nesterov A.N.* // Dokl. Akad. Nauk. 1992. V. 323. № 3. P. 549.]
9. *Gayet P., Dicharry C., Marion G. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. № 21. P. 5751. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.069>
10. *Okutani K., Kuwabara Y., Mori Y.H.* // Chem. Eng. Sci. 2008. V. 63. № 1. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.012>
11. *Zhang J., Lee J.W.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 13. P. 5934. <https://doi.org/10.1021/ie801170u>
12. *Daniel-David D., Guerton F., Dicharry C. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 132. P. 118. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.04.015>
13. *Molokitina N.S., Nesterov A.N., Podenko L.S., Reshetnikov A.M.* // Fuel. 2019. V. 235. P. 1400. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.126>

14. *Liu Y., Chen B., Chen Y. et al.* // *Energy Technol.* 2015. V. 3. № 8. P. 815. <http://dx.doi.org/10.1002/ente.201500048>
15. *Cai Y., Chen Y., Li Q. et al.* // *Energy Technol.* 2017. V. 5. № 8. P. 1195. <https://doi.org/10.1002/ente.201600731>
16. *Bhattacharjee G., Linga P.* // *Energy Fuels.* 2021. V. 35. № 9. P. 7553. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00502>
17. *Kumar A., Bhattacharjee G., Kulkarni B.D., Kumar R.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. № 49. P. 12217. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03476>
18. *Veluswamy H.P., Hong Q.W., Linga P.* // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. № 10. P. 5932. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00997>
19. *Liu Z., Zeng Y., Wang W.* // *IOP Conf. Ser.: Earth and Environ. Sci.* 2020. V. 474. № 5. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/474/5/052054>
20. *Ricaurte M., Torré J.P., Asbai A. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 7. P. 3157. <https://doi.org/10.1021/ie2023993>
21. *Nesterov A.N., Reshetnikov A.M.* // *J. Natural Gas Sci. Eng.* 2022. V. 99. P. 104424. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104424>
22. *Sloan E.D., Koh C.A.* *Clathrate Hydrates of Natural Gases.* 3rd ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.
23. *Uchida T., Hondoh T., Mae S., Kawabata J.* где название работы?? / In: Uchida T., Hondoh T., editors. *Direct Ocean Disposal of Carbon Dioxide.* Tokyo: TERRAPUB, 1995. P. 45.
24. *Драчук А.О., Молокитина Н.С., Кибкало А.А., Поденко Л.С.* // *Журн. прикл. химии.* 2022. Т. 95. № 4. С. 444. [*Drachuk A.O., Molokitina N.S., Kibkalo A.A., Podenko L.S.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. № 4. P. 506. <https://doi.org/10.1134/S107042722204005X>]
25. *Circone S., Stern L.A., Kirby S.H. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. № 23. P. 5529. <https://doi.org/10.1021/jp027391j>
26. *Ohmura R., Shimada W., Uchida T. et al.* // *Philos. Mag.* 2004. V. 84. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1080/14786430310001623542>
27. *Adamova T.P., Skiba S.S., Manakov A.Y., Misyura S.Y.* // *Chin. J. Chem. Eng.* 2023. V. 56. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.07.006>
28. *Botimer J.D., Dunn-Rankin D., Taborek P.* // *Chem. Eng. Sci.* 2016. V. 142. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.11.035>
29. *Venet S., Guerton F., Desmedt A., Broseta D.* // *Chem. Eng. Sci.* 2022. V. 248. P. 117193. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117193>
30. *Zhang X., Zhao J., Chen C. et al.* // *Chem. Eng. Sci.* 2023. V. 276. P. 118761. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118761>