

УДК 622.691.4.052:548.562

ПРИМЕНЕНИЕ СОЕВОГО ЛЕЦИТИНА В КАЧЕСТВЕ ПРОМОТОРА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТА МЕТАНА

© 2023 г. Академик РАН В. П. Мельников^{1,2}, Н. С. Молокитина^{1,*}, А. О. Драчук^{1,2}, К. А. Плетнева^{1,2}, А. А. Кибкало^{1,2}, Б. В. Григорьев², G. Pandey^{1,3}

Поступило 19.12.2022 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принято к публикации 21.03.2023 г.

Курс на активное освоение Арктической зоны Российской Федерации компаниями топливно-энергетического комплекса предполагает разработку новых методов и подходов к хранению и транспортировке природного газа с целью снижения негативного воздействия на экосистемы холодных регионов с сохранением экономической целесообразности их использования. В данной работе предлагается способ оптимизации технологии транспортировки и хранения природного газа в виде газогидратов с использованием соевого лецитина в качестве промотирующей добавки. Экспериментальными методами показано, что добавка соевого лецитина с концентрацией 0.5 мас. % не уступает наиболее эффективному промотору гидратообразования поверхностно-активному веществу – додецилсульфату натрия с концентрацией 0.1 мас. %. Однако сопоставление экологических характеристик демонстрирует явное преимущество соевого лецитина. Кроме того показано, что синтез гидрата метана из молотых замороженных растворов соевого лецитина протекает как минимум в три раза быстрее, чем из жидких растворов.

Ключевые слова: транспортировка газа, хранение газа, гидратообразование метана, промотирование гидратообразования, соевый лецитин, ПАВ, биоразлагаемый промотор, ЯМР

DOI: 10.31857/S2686953522600908, EDN: ZIQZYT

Арктика в современной глобальной экономике играет роль “территории будущего”. Суровые климатические условия и особенности подповерхностной и надповерхностной (совокупности нижних атмосфер и верхнего слоя гидросферы с верхним слоем литосферы, т.е. многолетнемерзлых пород) криосферы Земли затрудняют разработку, хранение и транспортировку природных ресурсов без нанесения ущерба окружающей среде [1]. Уязвимость арктических экосистем требует новых идей и внедрения новых методов для минимизации времени восстановления окружающей среды. Территория российской Арктики обладает уникальным потенциалом углеводородного сырья, в том числе природного газа, запасы которого оцениваются более чем в 40 трлн м³. Транспортировка добываемого в Арктической

зоне природного газа осуществляется в основном трубопроводным транспортом и в сжиженном состоянии, однако при разработке малых месторождений эти способы оказываются слишком дорогостоящими в условиях Крайнего Севера. Кроме того, все более активно развивающаяся промышленно-хозяйственная деятельность в Арктике пока еще оказывает негативное влияние на хрупкую экосистему холодных регионов. Недавно ученые провели сравнительный анализ существующих способов транспортировки и хранения природного газа, на основании которого можно заключить, что предварительное превращение газа в гидратное состояние обладает рядом преимуществ [2]. Эти преимущества проявляются в основном в возможности хранить длительное время и транспортировать газ в твердом виде при отрицательных температурах, характерных для Арктических регионов (более 6 мес в год), и атмосферном давлении. Несмотря на высокий темп развития нефтегазового сектора и необходимость оставаться конкурентоспособным в радикально меняющемся энергетическом ландшафте, масштабное внедрение газогидратных технологий транспорта и хранения газа в гидратной форме сдерживается низкой скоростью получения гидратов [3].

¹Институт криосферы Земли Тюменского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук, 625026 Тюмень, Россия

²Тюменский государственный университет, 625003 Тюмень, Россия

³University of Petroleum & Energy Studies (UPES), 248007 Dehradun, India

*E-mail: NSMolokitina.ikz@yandex.ru

Понимание перспективности использования газогидратных технологий в промышленности для разделения газовых смесей, опреснения воды, транспортировки и хранения природного газа ведет к поиску решения проблемы достижения низкой скорости преобразования воды в газогидрат [1, 4]. Ранее было показано, что дифильные свойства добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) приводят к существенному увеличению скорости роста и степени конверсии воды в гидрат, по сравнению с объемной водой [5–7]. Увеличение скорости роста гидрата метана в присутствии ПАВ обусловлено адсорбцией ПАВ на поверхности кристаллов, что препятствует их слипанию и образованию гидратной непроницаемой корки [8]. Используемые в настоящее время реагенты в нефтегазовой отрасли, в том числе наиболее часто используемый для промотирования гидратообразования додецилсульфат натрия (SDS), зачастую являются токсичными и не отвечают современным требованиям, предъявляемым к экологическим характеристикам химреагентов, связанным так же с дальнейшей утилизацией отходов производства в соответствии с федеральным законом № 89-ФЗ от 24.06.1998.

В данной работе в качестве промотора образования гидрата метана предлагается использовать соевый лецитин. Лецитин, экстрагированный из соевых бобов органическими растворителями, представляет собой биodeградируемый ПАВ с гидрофильной полярной частью, представленной фосфохолином – полярными остатками аминокислоты и фосфорной кислоты, и липофильной неполярной частью, образованной длинными алифатическими цепями остатков высших жирных кислот. Лецитин гигроскопичен и образует растворы с водой, в составе которых частицы лецитина находятся в форме мицелл, концентрирующихся в объеме раствора. На поверхности раздела фаз жидкость–газ лецитин формирует монослой, тем самым меняя поверхностное натяжение [9]. На сегодняшний день применение соевого лецитина с концентрациями до 1 мас. % в гидратных технологиях описывалось с точки зрения его способности предотвращения агломерации газогидратов при температурах выше 273 К (в работах были использованы модифицированные реакторы с перемешивающими устройствами) [10, 11]. Несмотря на то что соевый лецитин обладает всеми свойствами, приписываемыми поверхностно-активным веществам, работы по применению растворов соевого лецитина в качестве промоторов гидратообразования отсутствуют.

В настоящем исследовании показана принципиальная возможность использования соевого лецитина как промотора роста гидратов метана как из объемных, так и из дисперсных систем при отрицательных и положительных температурах, близких к температуре плавления льда.

Для приготовления экспериментальных образцов использовались раствор с концентрацией соевого лецитина от 0.25 до 4 мас. % (Molecularmeal, Германия) и дистиллированная вода. В качестве гидратообразующего газа использовался метан (99.9 мол. %).

Полученные экспериментальные образцы в виде жидкого раствора соевого лецитина и дисперсной замороженной системы (рис. 1) массой 7 г загружали в реактор высокого давления из нержавеющей стали объемом 60 см³, оснащенный манометром (ОАО Манотомь, Россия) и двумя датчиками для измерения температуры (ООО “ПК “Тесей””, Россия) в образце и газовой фазе. Далее реактор помещали в программируемый криостат (Termex, Россия) при температурах 298 К для жидких объемных образцов и 258 К в случае дисперсных замороженных образцов. Рост гидрата метана в объемных и дисперсных образцах исследовали при постоянных температурах 273.2 и 272.2 К соответственно. Начальное давление задавалось около 5 МПа. Гидратообразование во всех случаях происходило в изохорных условиях без перемешивания. На основании экспериментальных данных, в соответствии с уравнением состояния реальных газов Пенга–Робинсона, рассчитывали количество молей газа, поглощенных при гидратообразовании [12]:

$$\Delta n = \frac{P_0 V_0}{Z_0 R T_0} - \frac{P_t V_t}{Z_t R T_t},$$

где P и V – давление (Па) и объем в ячейке (м³) соответственно, Z – сжимаемость газа, $R = 8.31$ Дж К⁻¹ моль⁻¹ – универсальная газовая постоянная, индексы 0 и t соответствуют моментам времени $t = 0$ и t соответственно.

Кроме того, на основании термобарических условий в реакторе рассчитывали отношение объемов приведенного к н.у. гидратообразующего газа к объему гидрата по уравнению [13]:

$$\frac{V}{V_H} = \frac{(22.4 \cdot 1000)}{\left(\frac{M_w}{\rho_w} + \Delta V\right) \cdot n_H},$$

где M_w – молярная масса воды (г моль⁻¹), ρ_w – плотность воды (г см⁻³), ΔV – разность между молярными объемами воды в гидрате и в жидкой фазе (см³ моль⁻¹), n_H – отношение количества молей воды к количеству поглощенных молей газа (отн. ед.), $\Delta V = 4.6$ см³ моль⁻¹ для гидратной структуры I [14].

Ядерно-магнитные релаксационные (ЯМР) измерения были выполнены на импульсном релаксационном спектрометре Bruker Minispec mq с резонансной частотой 20 МГц при температуре 272.2 и 273.7 К с целью определения наличия жидкой воды при отрицательных температурах, близких к температу-

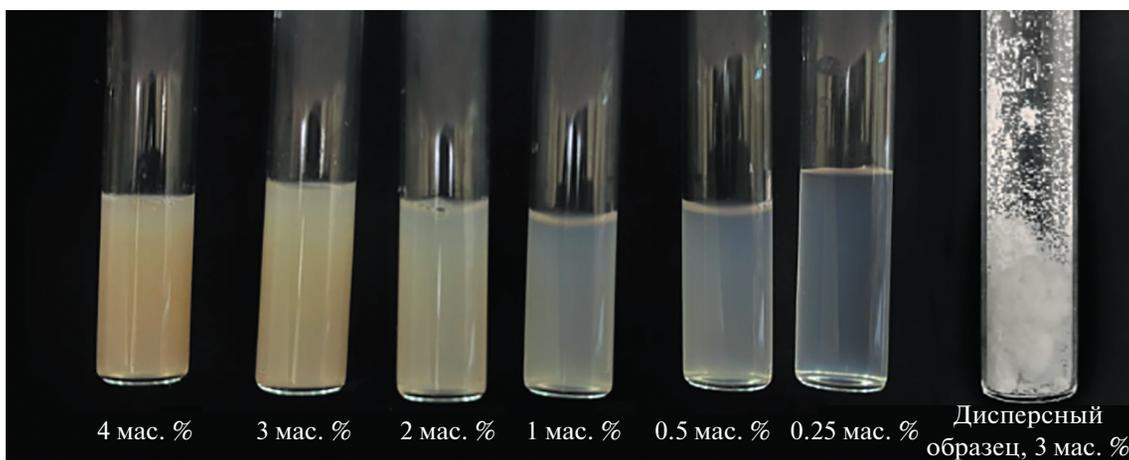


Рис. 1. Фотографии объемных и дисперсных растворов соевого лецитина.

ре плавления льда и скорости плавления жидкостей с концентрациями соевого лецитина от 0.25 до 4 мас. %. В экспериментах реализована импульсная последовательность Карра–Парселла–Мейбум–Гилла для определения времени спиновой релаксации T_2 . Процедура состояла в измерении методом ЯМР релаксационных характеристик молотых замороженных (фракция 80–140 мкм) образцов массой 100–120 мг, содержащих добавку соевого лецитина от 0.5 до 4 мас. %, в стеклянных пробирках высотой 18 см и диаметром 1 см.

На основании данных кинетических исследований роста гидрата метана из жидких растворов ПАВ – соевого лецитина с концентрациями от 0.25 до 4 мас. % и SDS с концентрацией 0.1 мас. % – были рассчитаны отношения объемов приведенного к н.у. газа к объему гидрата за время гидратообразования за 500 мин с момента начала гидратообразования при температуре 273.2 К (рис. 2). Все эксперименты повторяли не менее 3 раз. На основании полученных значений была установлена оптимальная концентрация соевого лецитина так, чтобы в ходе образования гидрата достигались максимальные количество поглощенного газа и скорость поглощения газа. Так, показано, что при образовании гидрата метана из раствора с концентрацией соевого лецитина 0.5 мас. % время индукции было минимальным и не превышало 71 мин (эксперимент по гидратообразованию метана из раствора соевого лецитина с концентрацией 0.5 мас. % повторялся не менее 5 раз), а степень конверсии достигала 75% (табл. 1). При увеличении и при уменьшении концентрации соевого лецитина в исходном растворе не наблюдалось увеличения степени конверсии воды в гидрат при синтезе гидрата метана. Наоборот, отношение объема приведенного к н.у. метана к объему гидрата сокращалось в три раза и более.

Кроме того, при изменении концентрации соевого лецитина в исходном растворе времена индукции существенно возрастали и варьировались от 10 ч до нескольких суток.

Кинетику образования гидратов метана из дисперсных замороженных растворов соевого лецитина (фракции 80–140 мкм) исследовали при постоянной температуре 272.2 К и начальном давлении около 5 МПа в реакторе высокого давления объемом 60 см³. Для сравнения мы приводим данные измерений кинетики образования гидратов метана при температуре 272.2 К для

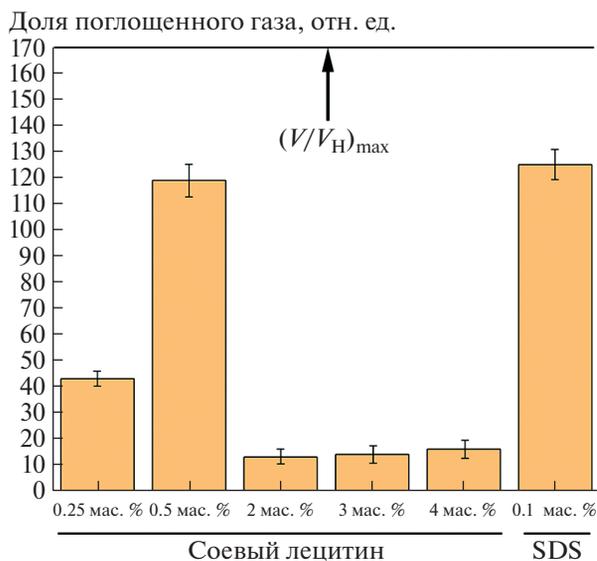


Рис. 2. Отношение объемов приведенного к н.у. метана к объему гидрата в жидких растворах соевого лецитина с концентрациями 0.25–4 мас. % и додецилсульфат натрия с концентрацией 0.1 мас. %. Температура гидратообразования 273.2 К, начальное давление 5 МПа.

Таблица 1. Времена индукции формирования гидратов метана и скорость поглощения газа в гидрат для образцов соевого лецитина с концентрациями от 0.25 до 4 мас. % и додецилсульфата натрия с концентрацией 0.1 мас. %. Условия образования: начальное давление 5 МПа, температура 273 К

Вещество	Концентрация, мас. %	Время индукции, мин	Степень конверсии воды в гидрат за 500 мин, %	Скорость поглощения газа за 30 мин, моль мин ⁻¹ м ⁻³
Соевый лецитин	4	1473	18	16.5
		871		
		602		
		Среднее – 982		
	3	694	17	22.2
		904		
		442 Среднее – 680		
2	1923	15	12.7	
	968			
	949 Среднее – 1280			
1	2009	46	85.5	
	1304			
	1166			
	Среднее – 1493			
0.5	6	75	103.2	
	71			
	45			
	8			
	40			
	Среднее – 34			
0.25	1250	40	20.3	
	1307			
	1082			
	Среднее – 1213			
SDS	0.1	774	82	360.3
		1009		
		557		
		Среднее – 780		

молотого замороженного раствора поливинилового спирта (ПВС) и льда фракций 80–140 мкм (рис. 3).

Согласно данным по кинетике гидратообразования, представленных на рис. 3, очевидно, что добавки соевого лецитина (0.5–4 мас. %), поливинилового спирта (3 мас. %) и SDS (0.1 мас. %) приводят к кратному увеличению степени гидратообразования, по сравнению с молотым льдом. Это свидетельствует о том, что наибольший вклад в скорость роста гидрата и степень конверсии воды в гидрат вносит не размер частиц, а промотирующая добавка. Наибольшая степень конверсии воды в гидрат (98%) достигалась при образовании

приводят к кратному увеличению степени гидратообразования, по сравнению с молотым льдом. Это свидетельствует о том, что наибольший вклад в скорость роста гидрата и степень конверсии воды в гидрат вносит не размер частиц, а промотирующая добавка. Наибольшая степень конверсии воды в гидрат (98%) достигалась при образовании

гидратов метана из замороженных растворов с концентрацией соевого лецитина 0.5 мас. % спустя 400 мин после начала гидратообразования. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что при использовании добавки соевого лецитина в количестве 0.5 мас. % достигается бо́льшая степень поглощения газа, по сравнению с молотыми замороженными растворами SDS и поливинилового спирта (рис. 3). Ранее в работе [15] было показано, что степень конверсии воды в гидрат в молотых замороженных растворах поливинилового спирта кратно превосходит степень конверсии для молотого льда с сопоставимым размером частиц, что объяснялось формированием упорядоченной полимерной структуры, образующейся в результате замораживания растворов ПВС. В порах микронного размера образующегося полимера вода оставалась незамерзшей при отрицательной температуре, что в свою очередь приводило к увеличению скорости роста гидрата метана при отрицательной температуре, близкой к температуре плавления льда.

Данные по определению наличия относительного количества незамерзшей воды в молотых замороженных растворах с концентрациями соевого лецитина от 0.25 до 4 мас. %, полученные на основании ЯМР-измерений, приведены в табл. 2. Относительное количество жидкой фазы, выраженное в процентах, определялось как отношение амплитуды сигнала в данный момент A к амплитуде сигнала полностью оттаявшего образца A_{\max} , измеренного при этой же температуре.

Исходя из представленных данных можно сделать вывод, что все исследованные образцы при температуре 272.2 К содержат незамерзшую воду, которую, судя по времени релаксации порядка 10 мс, можно охарактеризовать скорее как связанную. Также, на основании проведенных измерений, можно отметить, что количество незамерзшей воды в образцах льда и замороженных растворах соевого лецитина не зависит от концентрации добавки в растворах. При этом не най-

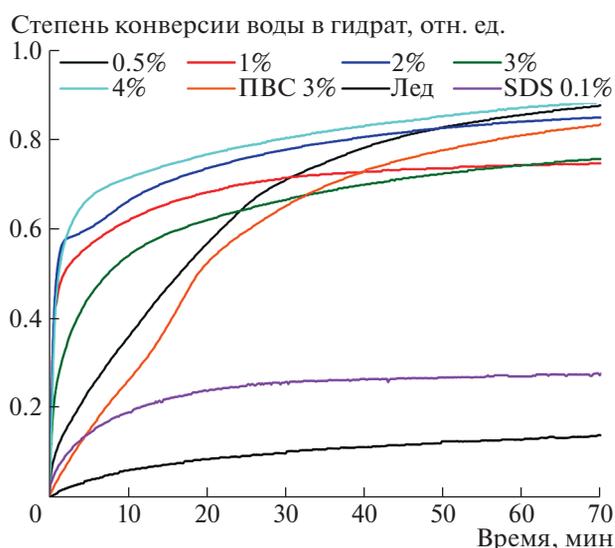


Рис. 3. Изменение степени конверсии воды в гидрат метана в молотых замороженных образцах фракции 80–140 мкм. Температура гидратообразования 272.2 К, начальное давление 5 МПа.

дено никаких закономерностей, подтверждающих влияние концентрации добавки соевого лецитина на величину времени релаксации T_2 , отражающего подвижность протонов, т.е. наличие незамерзшей жидкой фазы. Так же отсутствует зависимость между концентрацией соевого лецитина в исходных растворах и скоростью плавления образцов при температуре 273.7 К (рис. 4).

Таким образом, сопоставляя данные по кинетике гидратообразования и скоростям плавления исследуемых систем, полученных на основании данных ЯМР, можно заключить, что наличие незамерзшей воды в образцах не играет определяющую роль в ускорении гидратообразования. Однако необходимо отметить, что наибольший вклад в увеличение скорости роста и степени конверсии воды в гидрат играет дисперсность систе-

Таблица 2. Доля содержания объемной воды в замороженных молотых образцах с размером частиц 80–140 мкм. Образцы выдерживались при температуре проведения ЯМР-релаксометрии 272.2 К в течение 60 мин

Вещество	Концентрация, мас. %	$(A/A_{\max}) \times 100\%$ (60 мин), %	Время релаксации T_2 , мс
Соевый лецитин	4	14.2	10.9
	3	11	10.6
	2	8.7	10.6
	1	13.2	9.85
	0.5	16.1	12
Лед	—	9.4	12

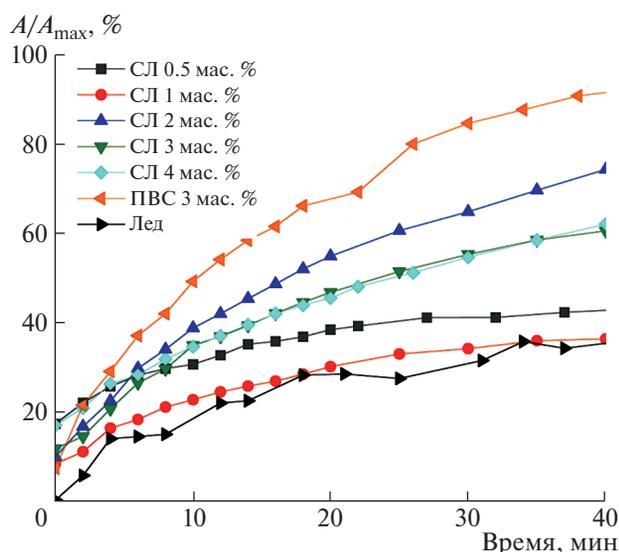


Рис. 4. Изменение относительного содержания незамерзшей воды при плавлении молотых замороженных растворов соевого лецитина и льда фракции 80–140 мкм при температуре 273.7 К, определенное на основании данных ЯМР. СЛ – соевый лецитин.

мы, вернее, ее способность сохранять дисперсное состояние при температурах, близких к температуре плавления льда, при которых фиксируется подвижность протонов, что ускоряет процесс формирования клатратной структуры кристаллогидратов.

Исходя из всего вышеперечисленного можно заключить, что соевый лецитин является эффективным промотором гидратообразования как при формировании гидрата из жидкого раствора соевого лецитина, так и из дисперсных замороженных систем. Так, продемонстрировано достижение степени конверсии воды в гидрат 70% в случае синтеза гидрата метана из жидкого раствора соевого лецитина (0.5 мас. %) и раствора SDS (0.1 мас. %). При синтезе гидрата метана из молотого замороженного раствора соевого лецитина (фракция 80–140 мкм) степень конверсии воды в гидрат 70% достигается в диапазоне 20–60 мин от начала процесса гидратообразования в зависимости от концентрации соевого лецитина в исходном растворе и не достигается для молотого льда и молотого замороженного раствора SDS. Можно предположить, что эффективность использования соевого лецитина в качестве промотора гидратообразования объясняется наличием в его составе фосфатидилхолина, фосфатидилэтаноламина, инозитол-содержащих фосфатидов и фосфатидилсерина. Однако механизмы промотирования гидратообразования добавкой соевого лецитина все еще полностью не ясны, что говорит о необходимости продолжать исследования с целью изучения свойств промотора и условий про-

ведения экспериментов, необходимых для достижения максимальных скоростей и степеней преобразования воды в гидрат.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ТюмНЦ СО РАН № 122011400146-6 при поддержке ЗапСибНоц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кучумова А. // Добывающая промышленность. 2020. № 4 (22). С. 72–82.
2. Veluswamy H.P., Kumar A., Seo Y., Leec J.D., Linga P. // Appl. Energy. 2018. V. 216. P. 262–285. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.059>
3. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. Spight G.G. (Ed.). 3^d edn. Boca Raton: CRC Press, 2008. 721 p.
4. Xia Z., Zhao Q., Chen Z., Li X., Zhang Y., Xu C., Yan K. // J. Nat. Gas. Sci. Eng. 2022. V. 101. 104528. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104528>
5. Bhattacharjee G., Barmecha V., Pradhan D., Naik R., Zare K., Mawlankar R.B., Dastager S.G., Kushwaha O.S., Kumar R. // Energy Procedia. 2017. V. 105. P. 5011–5017. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1050>
6. Fakharian H., Ganji H., Naderi F.A., Kameli M. // Fuel. 2012. V. 94. P. 356–360. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.029>
7. Kumar A., Bhattacharjee G., Kulkarni B. D., Kumar R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 49. P. 12217–12232. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03476>
8. Кутергин О.Б., Мельников В.П., Нестеров А.Н. // ДАН. 1992. Т. 323. № 3. С. 549–553.
9. Szuhaj B.F., Yeo J.D., Shahidi F. Lecithins: Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 7th edn. John Wiley & Sons, 2020. 86 p. <https://doi.org/10.1002/047167849X.bio011.pub2>
10. Saikia T., Mahto V. // J. Surfact. Deterg. 2018. V. 21. P. 101–111. <https://doi.org/10.1002/jsde.12018>
11. Kang S.P., Lee D., Lee J.W. // Energies. 2020. V. 13. № 5. P. 1107. <https://doi.org/10.3390/en13051107>
12. Chaturvedi E., Laik S., Mandal A. // Chin. J. Chem. Eng. 2021. V. 32. P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.09.027>
13. Ganji H., Aalaie J., Borojerd S.H., Rezaei Rod A. // J. Pet. Sci. Eng., 2013. V. 112. P. 32–35. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.11.026>
14. Makogon Y.F. Hydrates of Hydrocarbons, 1st ed. Penwell Books, Tulsa, Oklahoma, 1997. 482 p.
15. Mel'nikov V.P., Podenko L.S., Drachuk A.O., Molokitina N.S. // Dokl. Chem. 2019. V. 487. № 1. P. 198–202. <https://doi.org/10.1134/S0012500819070073>

A NEW BIODEGRADABLE PROMOTER OF METHANE HYDRATE FORMATION

Academician of the RAS V. P. Mel'nikov^{a,b}, N. S. Molokitina^{a,#}, A. O. Drachuk^{a,b}, K. A. Pletneva^a,
A. A. Kibkalo^a, B. V. Grigor'ev^b, and G. Pandey^{a,c}

^a*Institute of the Earth's Cryosphere, Tyumen Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
625026 Tyumen, Russian Federation*

^b*Tyumen State University, 625003 Tyumen, Russian Federation*

^c*University of Petroleum & Energy Studies (UPES), 248007 Dehradun, India*

[#]*E-mail: NSMolokitina.ikz@yandex.ru*

The course of active development of the Arctic zone of the Russian Federation by companies of the fuel and energy complex implies the development of new methods and approaches to storage and transportation of natural gas in order to reduce the negative impact on the ecosystems of cold regions while maintaining the economic feasibility of its use. This paper proposes a method for optimising the technology of transporting and storing natural gas in the form of gas hydrates using soya lecithin as a promoting additive. Experimental methods show that soya lecithin additive at a concentration of 0.5 wt. % is not inferior to the most effective hydrate formation promoter – sodium dodecyl sulphate at a concentration of 0.1 wt. %. However, a comparison of the environmental characteristics shows a clear advantage for soya lecithin. It is also shown that the synthesis of methane hydrate from ground frozen solutions of soya lecithin is at least three times faster than from liquid solutions.

Keywords: gas transportation, gas storage, methane hydrate formation, hydrate formation promotion, soy lecithin, surfactant, biodegradable promoter, NMR