

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В КАЧЕСТВЕ ПРОМОТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ (ОБЗОР)

© 2024 г. М. С. Кудрявцева*, А. Н. Петухов,
Д. Н. Шаблыкин, Е. А. Степанова

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603022 Россия*

**E-mail: kudryavtseva.m.s@yandex.ru*

Поступила в редакцию 15 июля 2024 г.
После доработки 8 декабря 2024 г.
Принята к публикации 26 декабря 2024 г.

Впервые проведен обзор ионных жидкостей (ИЖ), являющихся перспективными промоторами гидратообразования. В работе описана эффективность промотирования и кратко сформулированы основные принципы промотирования гидратообразования CH_4 и CO_2 имидазольевыми, фосфониевыми, аммониевыми, гидроксильными и пропиловыми ионными жидкостями. Из проведенного обзора следует, что наибольшее количество исследований проведено с использованием имидазольевых ИЖ, которые являются поверхностно-активными веществами и значительно улучшают кинетику процесса гидратообразования. Фосфониевые ионные жидкости этилтрибутилфосфония гексафторфосфат и трибутилгексилфосфония гексафторфосфат улучшают как кинетику, так и термодинамику процесса гидратообразования. Они показали наибольшую функциональность из рассмотренных ИЖ, т.к. одновременно повысили температуру газогидратного равновесия, уменьшили время индукции, а также увеличили количество газа в газогидратной фазе. Показано, что рассматриваемые аммониевые ИЖ эффективно снижают давление и увеличивают температуру диссоциации газовых гидратов. Гидроксильная ИЖ 1-гидроксиэтил-1-метилморфолиний хлорид не заполняет газогидратные полости, однако искажает решетку газового гидрата, что приводит к увеличению количества газа в газогидратной фазе. Рассмотренные пропиловые ионные жидкости позволяют снизить как давление диссоциации газовых гидратов, так и увеличить содержание газа в газогидратной фазе. Таким образом, подбор ионных жидкостей в качестве промоторов гидратообразования является индивидуальным для каждой из задач при разделении и очистке природного газа.

Ключевые слова: ионные жидкости, газовые гидраты, промоторы, метан, диоксид углерода

DOI: 10.31857/S0028242124060029, **EDN:** MFVKZM

Запасы природного газа распределены по всему миру. Как известно, основным компонентом природного газа является метан (CH_4). Однако состав природного газа широко варьируется в зависимости от месторождения. Одна из примесей в газе — диоксид углерода (CO_2), присутствие которого в природном газе уменьшает его теплотворную способность, повышает температуру гидратообразования и приводит к коррозии оборудования. Месторождения природного газа с высокими концентрациями CO_2 встречаются во многих регионах мира. В Российской Федерации в Оренбургском и Астраханском место-

рождении природного газа содержание CO_2 достигает 50% [1, 2]. В то же время, согласно ГОСТ 5542-2014, в горючем природном газе промышленного и коммунально-бытового назначения концентрация CO_2 должна составлять не более 2.50%. В связи с этим очистка природного газа от CO_2 — важнейший этап в переработке природного газа.

Основные конвенциональные технологии очистки природного газа от CO_2 включают в себя абсорбцию, адсорбцию, мембранное газоразделение, а также каталитические методы. Однако

данные технологии обладают определенными недостатками, не согласующимися с основными принципами “зеленой” химии, среди которых: существенные затраты энергии; высокие давления и, следовательно, высокая металлоемкость реакторов; сложность регенерации сорбентов и их малая емкость; необходимость использования больших поверхностей мембраны, т.к. процессы молекулярного массопереноса весьма медленные; в каталитических процессах происходит образование новых веществ, подлежащих удалению. Таким образом, для разделения и очистки природного газа необходима разработка новых экологически безопасных и энергетически эффективных технологий.

В настоящее время внимание многих отраслей промышленности привлекают техногенные газовые гидраты, с помощью которых можно разделять, транспортировать и хранить газ [3–5]. Газовые гидраты — твердые кристаллические вещества в виде снега или льда общей формулы $M \cdot nH_2O$, где M — молекула, образующая гидрат, n — количество молекул воды на одну молекулу газа [6]. Процесс газогидратного разделения основан на различии гидратных свойств компонентов природного газа, включая химическое сродство гидратных каркасов к газам, а также различие в соответствующем фазовом составе. Например, газогидратная фаза может быть обогащена целевым компонентом, в то время как в находящейся в равновесии газовой фазе концентрация других газов может быть увеличена.

Преимущество технологии газогидратной кристаллизации — низкие затраты энергии (процесс возможен при температурах выше 273.15 К), высокая эффективность газоразделения вследствие разницы в давлениях диссоциации газовых гидратов, высокая емкость газа в газогидратной фазе, безопасность транспортировки газов. В случае добавления промоторов гидратообразования, после диссоциации газовых гидратов промоторы могут быть восстановлены на последующих стадиях. Таким образом, технология газогидратной кристаллизации является энергоэффективной и экологически безопасной.

Однако технология газогидратной кристаллизации имеет недостатки; в большинстве случаев это низкая скорость образования газовых гидратов и высокие давления, необходимые для их образования. В связи с этим для индустриализации технологии газогидратной кристаллизации

решающее значение имеет добавление промоторов, способствующих быстрому образованию газовых гидратов в “мягких” условиях низкого давления и высокой температуры с высокой емкостью газа.

В настоящее время широко исследованными термодинамическими промоторами гидратообразования являются тетрагидрофуран (ТГФ), тетра-*n*-бутиламмоний бромид (ТБАБ) и циклопентан (ЦП), которые смещают кривую газогидратного равновесия в сторону более высоких температур и более низких давлений [7, 8]. Однако их крупномасштабное применение затруднено из-за их высокой стоимости, заполнения данными промоторами больших газогидратных полостей при изменении структуры газового гидрата, экологической опасности, высокой летучести и низкой растворимости CO_2 в растворах данных промоторов.

Широко исследованные кинетические промоторы гидратообразования — додецилсульфат натрия (Na—ДС) и полиоксиэтилен(20)-сорбитанмоноолеат (полисорбат-80), которые за счет снижения поверхностного натяжения и улучшения массообмена уменьшают время индукции, увеличивают потребление газа, не влияя на фазовое равновесие газового гидрата [9, 10]. Однако присутствие Na—ДС приводит к более рыхлой структуре газового гидрата, что способствует его вспениванию при диссоциации [7]. В случае применения полисорбата-80 увеличивается вязкость раствора, что отрицательно сказывается на диффузии газовых молекул и оказывает ингибирующее действие на гидратообразование [11].

Представляется перспективным использование водных растворов ИЖ с целью промотирования процесса гидратообразования. ИЖ — органическая соль в жидком состоянии, состоящая из органического катиона в паре с органическим или неорганическим анионом [12]. ИЖ — “зеленые” химикаты, так называемые дизайнерские растворители, обладающие следующими преимуществами: невоспламеняемость, низкая летучесть, высокая термическая, химическая и электрохимическая стабильности [13–16]. Кроме того, методы восстановления большинства ИЖ уже разработаны [17, 18], что является преимуществом в случае их промышленного применения.

В настоящее время существует огромное количество обзоров по ИЖ в качестве ингибиторов

гидратообразования [19–23]. В мировой литературе отсутствует комплексный обзор по ИЖ в качестве промоторов гидратообразования. ИЖ при различных концентрациях, давлениях и температурах процесса может действовать и как промотор, и как ингибитор [24]. Кроме того, ИЖ может промотировать как кинетику, так и термодинамику процесса. Поиск оптимального промотора гидратообразования является ресурсоемким и экологически опасным. В связи с этим до синтеза ИЖ рационально провести литературный обзор уже исследованных ИЖ с целью выборки наиболее перспективных веществ и определения принципа их промотирования.

Цель работы — обзор по ИЖ для определения веществ, наиболее эффективных при образовании газовых гидратов. В настоящее время в литературе встречаются сведения о промотировании ИЖ-процесса гидратообразования только для CH_4 и CO_2 . Промотирование гидратообразования CO_2 может быть использовано при очистке природного газа от CO_2 [25–27], промотирование гидратообразования CH_4 — при его консервации, хранении или транспортировке.

Имидазолиевые ионные жидкости

В работе [28] было исследовано воздействие водных растворов 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората ($[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$), 1-(2-гидроксиэтил)-3-метилимидазолия тетрафторбората ($[\text{OH-EMIM}][\text{BF}_4]$), 1-этил-3-метилимидазолия гидросульфата ($[\text{EMIM}][\text{HSO}_4]$) с концентрациями, равными 0.5 мас. % при $T = 276.15$ и 279.15 К, $P = 12.10$ и 13.70 МПа на образование газового гидрата CH_4 . Установлено уменьшение времени индукции образования гидратов CH_4 при добавлении рассматриваемых ИЖ. При $T = 276.15$ К, $P = 13.70$ МПа времена индукции образования гидратов CH_4 находятся в следующем диапазоне: H_2O (112 мин) > $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ (68 мин) > $[\text{OH-EMIM}][\text{BF}_4]$ (64 мин) > $[\text{EMIM}][\text{HSO}_4]$ (11 мин). Однако не все представленные ИЖ увеличили количество CH_4 в газогидратной фазе. Спустя 20 ч после начала процесса гидратообразования количество прореагировавшего CH_4 в газогидратной фазе составляло: $[\text{OH-EMIM}][\text{BF}_4]$ (0.75 моль) > $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ (0.65 моль) > H_2O (0.54 моль) > $[\text{EMIM}][\text{HSO}_4]$ (0.38 моль).

В работе [29] исследовали воздействие водных растворов 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида ($[\text{BMIM}][\text{Cl}]$) (10.0–63.1 мас. %), 1-бу-

тил-3-метилимидазолия бромида ($[\text{BMIM}][\text{Br}]$) (9.7–68.3 мас. %) при $T = 283.15$ – 305.15 К, $P = 9.6$ – 100.0 МПа на образование газового гидрата CH_4 . Получено, что при концентрациях $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$, равных 10.0 и 33.8 мас. %, и концентрациях $[\text{BMIM}][\text{Br}]$, равных 9.7 и 39.1 мас. %, данные ИЖ способствуют концентрированию большего количества CH_4 в газогидратной фазе по сравнению с чистой H_2O ; однако одновременно они действуют как термодинамические ингибиторы.

$[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$ (0–4.50 мас. %) — ИЖ на основе железа, синтезированная в работе [30] путем смешивания 1-бутил-3-метилимидазола хлорида ($[\text{BMIM}][\text{Cl}]$) и гексагидрата хлорида железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Исследовался процесс гидратообразования CO_2 при $T = 274.15$ К, $P = 5.0$ МПа. В диапазоне концентраций, равном 0–4.50 мас. %, время индукции уменьшалось с увеличением концентрации $[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$ и составляло 5 мин при концентрации $[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$, равной 4.50 мас. %, что в 3.6 раза меньше по сравнению с чистой H_2O . Емкость газогидратной фазы в диапазоне концентраций $[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$, равном 0–2.50 мас. %, увеличивалась и была больше по сравнению с чистой H_2O . При концентрации $[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$, равной 2.50 мас. %, емкость газогидратной фазы составляла 112.8 об./об., что на 13.7% больше по сравнению с чистой H_2O . Однако при дальнейшем увеличении концентрации $[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$ до 4.50 мас. % емкость газогидратной фазы значительно уменьшилась и была ниже, чем в чистой H_2O .

Исследование [31] посвящено водному раствору 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфата ($[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$) (0–0.10 мас. %) при $T = 280.15$ К, $P = 5.29$ – 5.68 МПа. Исследовано гидратообразование CH_4 . Получено, что константа скорости образования гидрата CH_4 увеличивается пропорционально концентрации $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ от 0 до 0.002 мас. %. В случае концентрации $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$, равной 0.002 мас. %, константа скорости образования гидрата CH_4 примерно в 2 раза больше по сравнению с чистой H_2O , однако при дальнейшем увеличении концентрации $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ константа скорости уменьшается. При концентрации $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$, равной 0.10 мас. %, константа скорости образования гидрата CH_4 становится меньше по сравнению с чистой H_2O . Предполагается, что при высокой концентрации, равной 0.10 мас. %, образуется дисперсная система $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ – H_2O ,

микроструктура которой уменьшает скорость образования гидратов CH_4 .

В работе [32] изучены водные растворы 1-бутил-3-метилимидазолия дицианамиды ($[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$), 1-бутил-3-метилимидазолия перхлората ($[\text{BMIM}][\text{ClO}_4]$), 1-бутил-3-метилимидазолия гидросульфата ($[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$), 1-бутил-3-метилимидазолия бромиды ($[\text{BMIM}][\text{Br}]$), 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида ($[\text{BMIM}][\text{Cl}]$), 1-(2-гидроксиэтил)-3-метилимидазолия хлорида ($[\text{OH-EMIM}][\text{Cl}]$) с концентрациями, равными 1.0 мас.%. Изучали образование гидрата CH_4 при $T = 258.15 \text{ K}$, $P = 7.10 \text{ МПа}$. Установлено, что рассматриваемые ИЖ уменьшают время индукции по сравнению с чистой H_2O . Порядок изученных ИЖ по времени индукции был следующий: H_2O (20.74 мин) > $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (15.08 мин) > $[\text{BMIM}][\text{ClO}_4]$ (12.24 мин) > $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ (11.37 мин) > $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$ (9.19 мин) > $[\text{OH-EMIM}][\text{Cl}]$ (8.65 мин) > $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ (8.05 мин). Показано, что не все рассмотренные ИЖ увеличивают скорость гидратообразования CH_4 по сравнению с чистой H_2O . Константа скорости образования газовых гидратов возрастает в следующем порядке: $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ (0.08) < $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (0.15) < $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ (0.27) < H_2O (0.41) < $[\text{OH-EMIM}][\text{Cl}]$ (0.49) < $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$ (0.52) < $[\text{BMIM}][\text{ClO}_4]$ (0.57).

В исследовании [24] рассмотрена кинетика гидратообразования CH_4 в присутствии водных растворов 1-бутил-3-метилимидазолия бромиды ($[\text{BMIM}][\text{Br}]$), 1-гексил-3-метилимидазолия бромиды ($[\text{HMIM}][\text{Br}]$), 1-октил-3-метилимидазолия хлорида ($[\text{OMIM}][\text{Cl}]$) при концентрациях, равных 1.00 мас.% при $T = 276.15 \text{ K}$ и $P = 7.50 \text{ МПа}$. Получено, что при добавлении рассматриваемых ИЖ время индукции уменьшается по сравнению с чистой H_2O в следующем порядке: H_2O (5.80 ч) > $[\text{OMIM}][\text{Cl}]$ (5.28 ч) > $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ (0.69 ч) > $[\text{HMIM}][\text{Br}]$ (0.68 ч). Конверсия CH_4 в гидрат при добавлении рассматриваемых ИЖ уменьшается в следующем порядке: $[\text{OMIM}][\text{Cl}]$ (50.90%) > H_2O (50.45%) > $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ (48.07%) > $[\text{HMIM}][\text{Br}]$ (45.30%).

В работе [33] исследовали влияние 1-бутил-3-метилимидазолия бромиды ($[\text{BMIM}][\text{Br}]$) в диапазоне концентраций, равном 0.10–0.30 мас.%, при $T = 274.15\text{--}293.15 \text{ K}$ и $P = 1.00\text{--}5.00 \text{ МПа}$ на эффективность концентрирования CH_4 и CO_2 в газогидратной фазе. Добавление $[\text{BMIM}][\text{Br}]$

увеличило растворимость CO_2 по сравнению с чистой H_2O . При увеличении концентрации $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ от 0 до 0.30 мас.% растворимость CO_2 увеличивается от 8.00 до 8.33 л/л ($T = 293.15 \text{ K}$, $P = 1.00 \text{ МПа}$). Получено, что при добавлении исследованных концентраций $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ увеличивается количество растворенного газа в водном растворе по сравнению с чистой H_2O , что приводит к большему количеству газа в образовавшемся газовом гидрате. Максимальная емкость CH_4 и CO_2 в газогидратной фазе наблюдается при концентрации $[\text{BMIM}][\text{Br}]$, равной 0.20 мас.% и составляет 8.40 и 10.10 мол.% соответственно ($T = 274.15 \text{ K}$, $P = 5.00 \text{ МПа}$).

В исследовании [34] рассмотрено влияние 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$) (0–0.12 мас.%) на скорость образования гидратов CO_2 при $T = 273.10\text{--}278.10 \text{ K}$ и $P = 1.63\text{--}1.94 \text{ МПа}$. Получено, что при увеличении температуры от 273.10 до 274.90 K ($P = 1.89 \text{ МПа}$, $C([\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]) = 0.12 \text{ мас.}\%$) через 250 мин после начала гидратообразования количество прореагировавшего CO_2 в газогидратной фазе уменьшилось от 440 до 380 ммоль. Установлено, что при увеличении давления от 1.63 до 1.83 МПа ($T = 274.90 \text{ K}$, $C([\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]) = 0.12 \text{ мас.}\%$) спустя 150 мин после начала гидратообразования количество прореагировавшего CO_2 в газогидратной фазе увеличилось от 190 до 370 ммоль. При увеличении концентрации $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ от 0 до 0.12 мас.% ($T = 274.90 \text{ K}$, $P = 1.71 \text{ МПа}$) спустя 160 мин после начала гидратообразования количество прореагировавшего CO_2 в газогидратной фазе увеличилось от 240 до 335 ммоль.

Фосфониевые ионные жидкости

В статье [35] рассмотрено воздействие этилтрибутилфосфония гексафторфосфата ($[\text{P}_{2444}][\text{PF}_6]$) и трибутилгексилфосфония гексафторфосфата ($[\text{P}_{6444}][\text{PF}_6]$) в диапазоне концентраций, равном 0.25–10.00 мас.%, на параметры процесса гидратообразования CO_2 при $T = 273.65\text{--}277.15 \text{ K}$, $P = 2.00 \text{ МПа}$. По сравнению с чистой H_2O , температуры фазового равновесия гидратов CO_2 при 10.00 мас.% систем $[\text{P}_{2444}][\text{PF}_6]$ и $[\text{P}_{6444}][\text{PF}_6]$ увеличились на 0.90 и 0.30 K соответственно. Время индукции чистой H_2O составило 324 мин. В диапазоне концентраций $[\text{P}_{2444}][\text{PF}_6]$, равном 0.25–10.00 мас.%, времена индукции уменьшались немонотонно, минимальное время индукции составило 260 мин при

концентрации $[P_{2444}][PF_6]$, равной 10.00 мас.%. При концентрациях $[P_{6444}][PF_6]$, равных 0.25–10.00 мас.%, времена индукции также уменьшались немонотонно, минимальное время индукции составило 255 мин при концентрации $[P_{6444}][PF_6]$, равной 3.75 мас.%. Содержание CO_2 в чистой H_2O составило 37.32 ммоль CO_2 /моль H_2O . Максимальное содержание CO_2 составило 70.04 ммоль CO_2 /моль H_2O при концентрации $[P_{2444}][PF_6]$, равной 6.25 мас.%. В случае $[P_{6444}][PF_6]$, максимальное содержание CO_2 наблюдалось также при концентрации $[P_{6444}][PF_6]$, равной 6.25 мас.%, и составило 68.09 ммоль CO_2 /моль H_2O .

Аммониевые ионные жидкости

Авторы работы [36] исследовали тетрабутил-аммония гидроксид (ТБАОН) в диапазоне концентраций, равном 0.001–10.00 мас.%, при $T = 274.15$ и 298.15 К, $P = 3.50$ МПа. Изучалась эффективность гидратообразования CO_2 . По сравнению с чистой H_2O установлено значительное увеличение содержания CO_2 в газогидратной фазе от 0.03 до 0.16 моль при увеличении концентрации ТБАОН от 0.10 до 5.00 мас.%.

В работе [37] исследовано влияние ТБАОН (10.00 мас.%) на образование газовых гидратов CH_4 (50 мол.%) — CO_2 (50 мол.%) при $T = 274.00$ – 286.00 К, $P = 2.00$ – 6.50 МПа. При добавлении ТБАОН (10.00 мас.%) установлено смещение кривой газогидратного равновесия к более низким давлениям (смещение на 0.50 МПа при $T = 281.40$ К) и более высоким температурам (смещение на 1.00 К при $P = 6.51$ МПа) по сравнению с кривой газогидратного равновесия чистой H_2O . Энтальпия диссоциации газовых гидратов при добавлении ТБАОН выше по сравнению с чистой H_2O , следовательно, ТБАОН участвует в формировании газогидратного каркаса и включен в газогидратные полости смешанного гидрата CH_4 – CO_2 –ТБАОН.

Исследование [38] посвящено термодинамике ТБАОН (10.00 мас.%) в системе CO_2 (30–70 мол.%) — CH_4 при $T = 274.00$ – 285.00 К, $P = 1.90$ – 5.10 МПа. Присутствие ТБАОН сместило кривую газогидратного равновесия в область более высоких температур (смещение на 1.00 К при $P = 4.00$ МПа) и более низких давлений (смещение на 0.40 МПа при $T = 281.30$ К) по сравнению с кривой газогидратного равновесия чистой воды.

В работе [39] представлено исследование образования гидрата CH_4 в присутствии ацетата тетраметиламмония (ТМАА), бутирата холина (Ch-But), изобутирата холина (Ch-iB), холина гексаноата (Ch-Hex), холина октаноата (Ch-Oct) с концентрациями, равными 1.00 мас.%, при $T = 275.15$ К и $P = 4.00$ – 12.00 МПа. Установлено, что при более низких давлениях ($P < 8.00$ МПа) влияние присутствия рассматриваемых ИЖ на кривую газогидратного равновесия CH_4 незначительно. Однако при более высоких давлениях ($P > 8.00$ МПа) равновесие сместилось к более низким давлениям и более высоким температурам. При $P = 12.00$ МПа эффективность термодинамического промотирования находится в следующем диапазоне: Ch-Oct > Ch-But > > ТМАА > Ch-iB > Ch-Hex > H_2O . Показано, что рассматриваемые ИЖ не участвуют в формировании газогидратного каркаса, т.к. энтальпии диссоциации гидратов CH_4 в случае присутствия водных растворов рассматриваемых ИЖ меньше по сравнению с чистой H_2O : H_2O (57.09 кДж/моль) > Ch-iB (57.05 кДж/моль) > > Ch-Hex (56.45 кДж/моль) > ТМАА (51.84 кДж/моль) > Ch-But (50.78 кДж/моль) > Ch-Oct (48.02 кДж/моль).

Гидроксильные ионные жидкости

В работе [40] изучен процесс гидратообразования CH_4 при добавлении 1-гидроксиэтил-1-метилморфолина хлорида (HEMM-Cl) с концентрацией, равной 1.00 мас.%, при $T = 274.15$ К и $P = 7.00$ МПа. Без добавления ИЖ давление в реакторе снижалось от 7.00 до 6.30 МПа в течение 200 мин. В присутствии 1.00 мас.% HEMM-Cl давление в реакторе снизилось от 7.00 до 6.30 МПа всего за 2 мин; таким образом, расход CH_4 увеличился из-за повышения скорости образования газовых гидратов. Стоит отметить, что HEMM-Cl не участвовал в образовании гидрата.

Работа [41] посвящена исследованию HEMM-Cl в диапазоне концентраций, равном 0.002–2.00 мас.%, при $T = 274.15$ К и $P = 7.00$ МПа. Изучалось образование газовых гидратов CH_4 . Получено, что добавление HEMM-Cl увеличило количество CH_4 в газогидратной фазе и сократило время индукции по сравнению с чистой H_2O . Однако данные зависимости не являются линейными от концентрации HEMM-Cl. Минимальное время индукции образования гидрата CH_4 составило 0.50 мин при концентрациях HEMM-Cl, равных 0.005 и 0.10 мас.%. В чистой

H_2O гидрат CH_4 был получен при времени индукции, равном 1.78 мин. Максимальное количество CH_4 в газогидратной фазе наблюдается при концентрации НЕММ–Cl, равной 0.10 мас.%, и составляет 849.70 ммоль, что в 3.60 раза больше по сравнению с количеством CH_4 , прореагировавшего в тех же условиях с чистой H_2O .

Пропиловые ионные жидкости

Рассмотрены [42] 1-(3-сульфонил) пропил-3-метилимидазол додецилбензолсульфонат ([MIMPS]DBSA) (0.01 мас.%), 1-(3-сульфоновая кислота) пропилипиперидин додецилбензолсульфонат ([PIPS]DBSA) (0.05 мас.%), 1-(3-сульфоновая кислота) пропилопирролидин додецилбензолсульфонат ([PYPS]DBSA) (0.05 мас.%) при $T = 275.15\text{--}283.15\text{ K}$ с целью определения их влияния на гидратообразование CO_2 . Установлено, что по сравнению с чистой H_2O , давление газогидратного равновесия CO_2 в присутствии [MIMPS]DBSA, [PIPS]DBSA, [PYPS]DBSA уменьшилось на 16.40, 10.80, 17.00% соответственно. По сравнению с чистой H_2O , содержание CO_2 в газогидратной фазе в присутствии [MIMPS]DBSA, [PIPS]DBSA, [PYPS]DBSA увеличилось на 31.90, 32.50, 48.90% соответственно.

Для дальнейшего исследования ИЖ в качестве промоторов гидратообразования необходимы сведения о том, каков механизм увеличения эффективности гидратообразования. В связи с этим далее представлена табл. 1, содержащая краткое описание принципов промотирования рассмотренных ИЖ.

Согласно табл. 1, принцип промотирования рассмотренных ИЖ различен. На эффективность гидратообразования также влияют рабочие условия процесса. В связи с этим далее рассмотрим влияние температуры и давления процесса, а также концентрации ИЖ на эффективность образования газовых гидратов.

Зависимость эффективности ионных жидкостей от рабочих условий

Из проведенного обзора ИЖ в качестве промоторов гидратообразования следует, что существует зависимость эффективности гидратообразования от температуры и давления процесса. Следовательно, необходимо рассмотрение влияния ИЖ на эффективность про-

цесса гидратообразования в более широком интервале температур и давлений. Согласно источникам [43–45], стандартными диапазонами температуры и давления процессов разделения и очистки природного газа являются 268.15–283.15 K и 2.00–8.00 МПа соответственно.

Исследование в широком температурном интервале, соответствующем процессу очистки природного газа, проведено в работах [33–35, 37, 38, 42]. Показано, что при увеличении температуры процесса скорость гидратообразования снижается, а также уменьшается количество газа в газогидратной фазе. Таким образом, с меньшими затратами энергии процесс гидратообразования будет осуществлен при меньших температурах газоразделения.

Также необходимо исследование более широкого диапазона давлений, что проведено в работах [33, 37–39]. Получено, что при увеличении давления процесса гидратообразования увеличивается количество газа в газогидратной фазе. Однако в работе [39] показано, что при низких давлениях (менее 8.00 МПа) ИЖ выступают в качестве ингибиторов гидратообразования, а при более высоких давлениях (более 8.00 МПа) ИЖ являются промоторами этого процесса. Таким образом, в большинстве случаев при больших давлениях газоразделения процесс гидратообразования будет осуществлен с меньшими затратами энергии.

Кроме того, необходимо рассмотрение зависимости эффективности промотирования ИЖ от их концентрации. Во многих работах отмечается нелинейная зависимость содержания газа в газогидратной фазе от концентрации ИЖ [30, 31, 33, 35, 41]. При некоторых концентрациях ИЖ является промотором гидратообразования, а при некоторых — ингибитором. Таким образом, работа по поиску оптимальной концентрации ИЖ является сложной, и в случае синтеза новых ИЖ необходимо исследование эффективности промотирования в широком диапазоне концентраций.

Выбор оптимальной ионной жидкости

В случае применения технологии газогидратной кристаллизации с целью энергоэффективного разделения природного газа важными параметрами являются высокая емкость газа в газогидратной фазе, эффективное снижение

Таблица 1. Принципы промотирования рассмотренных ИЖ

ИЖ	Концентрация, мас. %	Принцип промотирования	Исследованная система	Ссылка
<i>Имидазолевые ИЖ</i>				
[BMIM][BF ₄] [OH-EMIM][BF ₄] [EMIM][HSO ₄]	0.50	Рассматриваемые ИЖ выступают в качестве поверхностно-активных веществ с гидрофильными и гидрофобными активными центрами, образуют мицеллы в водных растворах, что позволяет эффективно растворять газы в H ₂ O, ускоряя процесс гидратообразования	CH ₄ при T = 276.1 и 279.15 К, P = 12.10 и 13.70 МПа	[28]
[BMIM][Cl] [BMIM][Br]	10.00 и 33.80 9.70 и 39.10	Данные ИЖ повышают растворимость газа, что приводит к образованию большего количества газогидратной фазы	CH ₄ при T = 283.15–305.15 К, P = 9.60–100.00 МПа	[29]
[BMIM][FeCl ₄]	0–4.50	Локальные водородные связи усиливаются за счет комбинационного взаимодействия комплексного аниона [FeCl ₄] [–] и молекул H ₂ O, что приводит к упорядоченному расположению и увеличению скорости протонного обмена молекул H ₂ O при зародышеобразовании газового гидрата. Кроме того, во время роста газового гидрата образуются большие каналы массообмена за счет большого молярного объема и регулярной тетраэдрической структуры [FeCl ₄] [–] , что улучшает скорость диффузии молекул CO ₂ и H ₂ O в растворе, способствуя росту гидрата CO ₂	CO ₂ при T = 274.15 К, P = 5.00 МПа	[30]
[BMIM][PF ₆]	0–0.05	Увеличение скорости образования гидрата CH ₄ объясняется увеличением межфазной энергии между газом и водным раствором	CH ₄ при T = 280.15 К, P = 5.29–5.68 МПа	[31]
[BMIM][N(CN) ₂] [BMIM][ClO ₄] [BMIM][HSO ₄] [BMIM][Br] [BMIM][Cl] [OH-EMIM][Cl]	1.00	Увеличение скорости гидратообразования объясняется снижением поверхностного натяжения и улучшением растворимости CH ₄ в H ₂ O	CH ₄ при T = 258.15 К, P = 7.10 МПа	[32]
[BMIM][Br] [NMIM][Br] [OMIM][Cl]	1.00	В рассмотренных ИЖ время индукции уменьшается с увеличением длины цепи катиона. В ИЖ с длинной цепью катиона увеличивается гидрофобность, что приводит к лучшей ассоциации с молекулами газа	CH ₄ при T = 276.15 К, P = 7.50 МПа	[24]
[BMIM][Br]	0.10–0.30	Показано, что добавление [BMIM][Br] способствует лучшему растворению CH ₄ и CO ₂ , что приводит к переходу большего количества газа в газогидратную фазу	CH ₄ и CO ₂ при T = 274.15–281.15 К, P = 3.00–5.00 МПа	[33]
[C ₄ mim][BF ₄]	0–0.12	Скорость образования газовых гидратов увеличивается за счет снижения поверхностного натяжения фаз газ–жидкость	CO ₂ при T = 273.10–278.10 К, P = 1.63–1.94 МПа	[34]
<i>Фосфониевые ИЖ</i>				
[P ₂₄₄][PF ₆] [P ₆₄₄][PF ₆]	0.25–10.00	Промотирующий эффект данных ИЖ объясняется малым размером аниона, что приводит к большому количеству точек зародышеобразования, меньшему времени индукции и термодинамическому промотированию. Кроме того, при добавлении рассмотренных ИЖ образуется стабильная полуклатратная структура	CO ₂ при T = 273.65–277.15 К, P = 2.00 МПа	[35]

Таблица 1. Окончание

ИЖ	Концентрация, мас. %	Принцип промотирования	Исследованная система	Ссылка
<i>Аммониевые ИЖ</i>				
ТБАОН	0.10–5.00	ТБАОН способен значительно снизить поверхностное натяжение и увеличить площадь контакта фаз газ–жидкость. При добавлении ТБАОН уменьшается сопротивление массобмену между газом и жидкостью, а также увеличивается растворимость газа, что приводит к увеличению емкости газа в газогидратной фазе. Кроме того, образуется двойной гидрат ТБАОН–CO ₂	CO ₂ при T = 274.15 и 298.15 К, P = 3.50 МПа	[36]
ТБАОН	10.00	Термодинамическое промотирование объясняется образованием смешанного гидрата ТБАОН–CH ₄ –CO ₂ . Катион ТБА ⁺ размещается в больших газогидратных полостях, гидроксильная группа OH [–] способствует образованию гидратной ячейки, благодаря чему газогидратное равновесие достигается при меньших давлениях и более высоких температурах	CH ₄ (50 мол. %) – CO ₂ (50 мол. %) при T = 274.00–286.00 К, P = 2.00–6.50 МПа	[37]
ТБАОН	10.00	В водном растворе ТБАОН ТБА ⁺ захватывается в ячейках H ₂ O в качестве негидратного гостя, образуя стабильную полуклатратную структуру при более низких давлениях и более высоких температурах	CO ₂ (30–70 мол. %) – CH ₄ при T = 274.00–285.00 К, P = 1.90–5.10 МПа	[38]
Ch–Oct Ch–But Ch–iB Ch–Hex ТМАО	1.00	Термодинамическое промотирование объясняется длинной алкильной цепью представленных ИЖ, а также образованием мицелл, которые прочно адсорбируются на поверхности растущего газового гидрата, уменьшают энергию поверхности газового гидрата, способствуя образованию газовых гидратов при более низких давлениях и более высоких температурах	CH ₄ при T = 275.15 К, P = 8.00–12.00 МПа	[39]
<i>Гидроксильные ИЖ</i>				
HEMM–Cl	1.00	Присутствие HEMM–Cl приводит к искажению решетки газового гидрата, что способствует внедрению молекул CH ₄ в газогидратные полости и увеличивает скорость образования газовых гидратов	CH ₄ при T = 274.15 К, P = 7.00 МПа	[40]
HEMM–Cl	0.002–2.00	Увеличение содержания газа в газогидратной фазе и уменьшение времени индукции связано с улучшением массопереноса и растворимости в процессе контакта CH ₄ и H ₂ O на границе раздела фаз в случае присутствия HEMM–Cl	CH ₄ при T = 274.15 К, P = 7.00 МПа	[41]
<i>Пропиловые ИЖ</i>				
[MIMPS]DBSA [PIPS]DBSA [PYPS]DBSA	0.01 0.05 0.05	Многокомпонентные циклические катионы служат шаблоном для построения гидратных каркасов, что приводит к увеличению содержания газа в газогидратной фазе и способствует образованию газовых гидратов при более низких давлениях	CO ₂ при T = 275.15–283.15 К	[42]

давления диссоциации газовых гидратов, короткое время индукции.

Наиболее перспективными для разделения природного газа являются ИЖ, имеющие двойную функциональность, т.е. улучшающие кинетику и термодинамику процесса гидратообразования.

Согласно проведенному обзору ИЖ в качестве промоторов гидратообразования, установлено, что наиболее функциональными являются фосфониевые ИЖ $[P_{2,4,4,4}][PF_6]$, $[P_{6,4,4,4}][PF_6]$. Данные ИЖ повышают температуру газогидратного равновесия, уменьшают время индукции, а также увеличивают количество газа в газогидратной фазе. В рассматриваемом диапазоне их концентраций, равном 0.25–10.00 мас.%, учитывая минимальное время индукции и большее поглощение газа в газогидратной фазе, оптимальными концентрациями являются 10.00 мас.% $[P_{2,4,4,4}][PF_6]$ и 3.75 мас.% $[P_{6,4,4,4}][PF_6]$.

Другие рассмотренные ИЖ промотируют только кинетику или термодинамику процесса.

Получено, что рассмотренные имидазолиевые ИЖ являются поверхностно-активными веществами и улучшают кинетику процесса гидратообразования. Наличие имидазолиевых ИЖ способствует снижению поверхностного натяжения H_2O , улучшению контакта фаз газ–жидкость и увеличению вероятности зародышеобразования на границе раздела газ–жидкость. Это приводит к уменьшению времени индукции газовых гидратов и повышению емкости газа в газогидратной фазе. Таким образом, имидазолиевые ИЖ будут эффективны на месторождениях природного газа с большим потоком природного газа и низкими давлениями процесса газоразделения.

Установлено, что рассматриваемые аммониевые ИЖ эффективно снижают давление диссоциации газовых гидратов. Аммониевая ИЖ ТБАОН заполняет большие газогидратные полости, образуется стабильная полуклатратная структура. Использование ТБАОН позволит снизить затраты энергии при дальнейшей диссоциации газовых гидратов. Так как для диссоциации структур с заполненными газом малыми и большими газогидратными полостями требуется меньше энергии, захваченный в полостях газ ослабляет взаимодействие между водородными связями за счет столкновений газовых молекул

со стенкой полости [38]. В отличие от ТБАОН, другие рассмотренные аммониевые ИЖ (ТМАА, Ch-But, Ch-iB, Ch-Hex, Ch-Oct) не заполняют газогидратные полости, а эффективность термодинамического промотирования наблюдалась только при высоких давлениях (более 8.00 МПа). Таким образом, аммониевые ИЖ могут эффективно использоваться с целью снижения давления диссоциации газовых гидратов.

Гидроксильные ИЖ, среди которых НЕММ–Cl, не заполняют газогидратные полости, однако искажают решетку газового гидрата, что приводит к увеличению скорости роста газовых гидратов и увеличению количества прореагировавшего газа в газогидратной фазе. Данные ИЖ могут применяться с целью концентрирования в газогидратной фазе целевых компонентов в случае их высоких начальных концентраций.

Рассмотренные пропиловые ИЖ позволяют снизить как давление диссоциации газовых гидратов, так и увеличить содержание газа в газогидратной фазе. Таким образом, они также будут эффективны на месторождениях природного газа в случае потока природного газа с высоким давлением диссоциации газовых гидратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный литературный обзор ИЖ, выступающих в качестве перспективных промоторов гидратообразования, показал их эффективность при снижении давления диссоциации газовых гидратов, повышении температуры их диссоциации, а также уменьшении времени индукции и увеличении емкости газа в газогидратной фазе.

Установлено, что из рассмотренных ИЖ наиболее функциональными являются $[P_{2,4,4,4}][PF_6]$ и $[P_{6,4,4,4}][PF_6]$ с концентрациями, равными 10.00 и 3.75 мас.% соответственно. Данные ИЖ одновременно повышают температуру газогидратного равновесия, уменьшают время индукции, а также увеличивают количество газа в газогидратной фазе.

Показано, что имидазолиевые ИЖ будут эффективны на месторождениях природного газа с большим потоком природного газа и низкими давлениями процесса очистки природного газа. Аммониевые ИЖ могут эффективно использоваться с целью снижения давления диссоциации

газовых гидратов. Гидроксильные ИЖ, среди которых НЕММ–Cl, могут применяться с целью концентрирования в газогидратной фазе целевых компонентов в случае их высоких начальных концентраций. Рассмотренные пропиловые ИЖ будут эффективны на месторождениях природного газа в случае потока природного газа с высоким давлением диссоциации газовых гидратов.

Дальнейшие исследования в области использования ИЖ в качестве промоторов гидратообразования будут посвящены разработке усовершенствованных ИЖ, которые станут экономичными, экологически безопасными и смогут использоваться в качестве низкодозированных промоторов газовых гидратов CH₄ и CO₂ с двойной функциональностью термодинамического и кинетического промотирования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01060, <https://rscf.ru/project/23-79-01060/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кудрявцева Мария Сергеевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3265-5418>

Петухов Антон Николаевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4904-7622>

Шаблыкин Дмитрий Николаевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6185-5788>

Степанова Екатерина Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1813-271X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубева И.А., Родина Е.В. Газоперерабатывающие предприятия России. Астраханский газоперерабатывающий завод (ООО “Газпром добыча Астрахань”) // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 3. С. 29–36.
2. Набоков С.В., Петкина Н.П. Абсорбенты для очистки газов от H₂S и CO₂: опыт и перспективы применения этаноламинов на газоперерабатывающих заводах ОАО “Газпром” // Современные технологии переработки и использования газа. 2015. Т. 21. № 1. С. 3–8.
3. Манаков А.Ю., Стопоров А.С. Актуальные аспекты физической химии газовых гидратов и их технологического применения // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 5. С. 566–600. <https://doi.org/10.1070/RCR4986>
4. Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Farahani M.V., Takeya S., Ruppel C., Yang J., English N.J., Schicks J.M., Edlmann K., Mehrabian H., Aman Z.M., Tohidi B. Gas hydrates in sustainable chemistry // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 5225–5309. <https://doi.org/10.1039/C8CS00989A>
5. Eslamimanesh A., Mohammadi A.H., Richon D., Naidoo P., Ramjugernath D. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 46. P. 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.10.006>
6. Бык С.Ш., Фомина В.И. Газовые гидраты // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 6. С. 1097–1135. <https://doi.org/10.1070/RC1968v037n06ABEH001654>
7. Sergeeva M.S., Petukhov A.N., Shablykin D.N., Mokhnachev N.A., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M. Investigation of the gas hydrate equilibrium in CH₄–CO₂–H₂O mixture in the presence of THF–SDS promoters // Fluid Phase Equilib. 2021. V. 546. ID113170. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113170>
8. Li Y., Gamblee A.M., Rossi F., Mei S. Effect of promoters on CO₂ hydrate formation: thermodynamic assessment and microscale Raman spectroscopy/hydrate crystal morphology characterization analysis // Fluid Phase Equilib. 2021. V. 550. 113218. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113218>
9. Partoon B., Malik S.N.A., Azemi M.H., Sabil K.M. Experimental investigations on the potential of SDS as low-dosage promoter for carbon dioxide hydrate formation // Asia-Pacific J. Chem. Eng. 2013. V. 8. № 6. P. 916–921. <https://doi.org/10.1002/apj.1736>
10. Petukhov A., Atlaskin A., Sergeeva M., Kryuchkov S., Shablykin D., Trubyanov M., Smorodin K., Zarubin D., Atlaskina M., Petukhova A., Vorotyntsev A., Vorotyntsev I. The role of Tween 80 and SDS in the kinetics of semi-clathrate hydrates formation for carbon dioxide capture from flue gas // Sep. Sci. Technol. 2022. V. 57. № 10. P. 1627–1641. <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1998123>
11. Mohammadi A., Jodat A. Investigation of the kinetics of TBAB + carbon dioxide semiclathrate hydrate in presence of tween 80 as a cold storage material // J. Mol. Liq. 2019. V. 293. ID111433. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111433>

12. Tang B., Bi W., Tian M., Row K.H. Application of ionic liquid for extraction and separation of bioactive compounds from plants // *J. Chromatogr. B*. 2012. V. 904. P. 1–21.
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2012.07.020>
13. Song H.N., Lee B.C., Lim J.S. Measurement of CO₂ solubility in ionic liquids: [BMP][TfO] and [P14,6,6,6][Tf₂N] by measuring bubble-point pressure // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55. № 2. P. 891–896.
<https://doi.org/10.1021/je9005085>
14. Kazarina O.V., Agieienko V.N., Nagrimanov R.N., Atlaskina M.E., Petukhov A.N., Moskvichev A.A., Nyuchev A.V., Barykin A.V., Vorotyntsev I.V. A rational synthetic approach for producing quaternary ammonium halides and physical properties of the room temperature ionic liquids obtained by this way // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 344. ID117925.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117925>
15. Keskin S., Kayrak-Talay D., Akman U., Hortaçsu Ö. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications // *J. Supercrit. Fluids*. 2007. V. 43. № 1. P. 150–180.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.05.013>
16. Cyjetko Bubalo M., Vidović S., Redovniković I.R., Jokić S. Green solvents for green technologies // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2015. V. 90. № 9. P. 1631–1639.
<https://doi.org/10.1002/jctb.4668>
17. Gao H., Luo M., Xing J., Wu Y., Li Y., Li W., Liu Q., Liu H. Desulfurization of fuel by extraction with pyridinium-based ionic liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. № 21. P. 8384–8388.
<https://doi.org/10.1021/ie800739w>
18. Zhou J., Sui H., Jia Z., Yang Z., He L., Li X. Recovery and purification of ionic liquids from solutions: a review // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 57. P. 32832–32864.
<https://doi.org/10.1039/C8RA06384B>
19. Tariq M., Rooney D., Othman E., Aparicio S., Atilhan M., Khraisheh M. Gas hydrate inhibition: A review of the role of ionic liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 46. P. 17855–17868.
<https://doi.org/10.1021/ie503559k>
20. Ul Haq I., Qasim A., Lal B., Zaini D.B., Foo K.S., Mubashir M., Khoo K.S., Vo D.-V.N., Leroy E., Show P.L. Ionic liquids for the inhibition of gas hydrates. A review // *Environ. Chem. Lett.* 2022. V. 20. № 3. P. 2165–2188.
<https://doi.org/10.1007/s10311-021-01359-9>
21. Bavoh C.B., Nashed O., Rehman A.N., Othman N.A.A.B., Lal B., Sabil K.M. Ionic liquids as gas hydrate thermodynamic inhibitors // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 44. P. 15835–15873.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01401>
22. Jadhav P.D., Shah P.M., Kundu D. Minireview on the thermodynamic and kinetic modeling of ionic liquid promoted inhibition of gas hydrate formation // *Energy and Fuels*. 2021. V. 35. № 14. P. 11037–11060.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01445>
23. Tang C., Liang D. Inhibitory effects of novel green inhibitors on gas hydrate formation // *Chinese J. Chem. Eng.* 2019. V. 27. № 9. P. 2107–2117.
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.02.016>
24. Gupta P., Mondal S., Gardas R.L., Sangwai J.S. Investigation on the effect of ionic liquids and quaternary ammonium salts on the kinetics of methane hydrate // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. № 45. P. 18852–18866.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04595>
25. Кудрявцева М.С., Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н., Степанова Е.А., Воротынцева В.М. Расчет коэффициентов газогидратного распределения CO₂ и H₂S при извлечении из метансодержащей газовой смеси // *Журн. физ. химии*. 2023. Т. 97. № 4. С. 481–485.
<https://doi.org/10.31857/S0044453723040192>
26. Dabrowski N., Windmeier C., Oellrich L.R. Purification of natural gases with high CO₂ content using gas hydrates // *Energy and Fuels*. 2009. V. 23. № 11. P. 5603–5610.
<https://doi.org/10.1021/ef9005669>
27. Van Denderen M., Ineke E., Golombok M. CO₂ removal from contaminated natural gas mixtures by hydrate formation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. № 12. P. 5802–5807.
<https://doi.org/10.1021/ie8017065>
28. Zare M., Haghtalab A., Ahmadi A.N., Nazari K., Mehdizadeh A. Effect of imidazolium based ionic liquids and ethylene glycol monoethyl ether solutions on the kinetic of methane hydrate formation // *J. Mol. Liq.* 2015. V. 204. P. 236–242.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.034>
29. De Menezes D.É.S., Pessôa Filho P. de A., Robustillo Fuentes M.D. Use of 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as methane hydrate inhibitors at high pressure conditions // *Chem. Eng. Sci.* 2020. V. 212. ID115323.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115323>
30. Liu F.P., Li A.-R., Wang J., Luo Z.-D. Iron-based ionic liquid ([BMIM][FeCl₄]) as a promoter of CO₂ hydrate nucleation and growth // *Energy*. 2021. V. 214. ID119034.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119034>
31. Kitajima T., Ohtsubo N., Hashimoto S., Makino T., Kodama D., Ohgaki K. Study on prompt methane hydrate formation derived by addition of ionic liquid // *Am. Chem. Sci. J.* 2012. V. 2. № 3. P. 100–110.
<https://doi.org/10.5281/zenodo.8284>

32. *Nashed O., Sabil K.M., Ismail L., Japper-Jaafar A., Lal B.* Mean induction time and isothermal kinetic analysis of methane hydrate formation in water and imidazolium based ionic liquid solutions // *J. Chem. Thermodyn.* 2018. V. 117. P. 147–154.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.09.015>
33. *Yue G., Gao F.-x., Wang U.-w., Xu Z., Liu Y., Sun Q., Li X.-x., Yang L.-y., Liu A.-x., Guo X.-q.* Combination of imidazolium bromine and tetrabutylammonium bromide for CH₄ purification from simulated biogas by hydrate-based gas separation // *J. Chem. Eng. Data.* 2019. V. 64. № 12. P. 5824–5837.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00771>
34. *Chen Q., Yu Y., Zeng P., Yang W., Liang Q., Peng X., Liu Y., Hu Y.* Effect of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate on the formation rate of CO₂ hydrate // *J. Nat. Gas Chem.* 2008. V. 17. № 3. P. 264–267.
[https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60061-4](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60061-4)
35. *Wang L., Chen Y., Xu Y., Zhang Y., Li Y., Wang Y., Wei J., Chu T.* Thermodynamic and kinetic effects of quaternary ammonium and phosphonium ionic liquids on CO₂ hydrate formation // *ACS Omega.* 2023. V. 8. № 1. P. 1191–1205.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06621>
36. *Nashed O., Koh J.C.H., Lal B.* Physical-chemical properties of aqueous TBAOH solution for gas hydrates promotion // *Procedia Eng.* 2016. V. 148. P. 1351–1356.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.586>
37. *Khan M.S., Lal B., Shariff A.M., Mukhtar H.* Ammonium hydroxide ILs as dual-functional gas hydrate inhibitors for binary mixed gas (carbon dioxide and methane) hydrates // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 274. P. 33–44.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.076>
38. *Khan M.S., Bahov C.B., Partoon B., Nashed O., Lal B., Mellon N.B.* Impacts of ammonium based ionic liquids alkyl chain on thermodynamic hydrate inhibition for carbon dioxide rich binary gas // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 261. P. 283–290.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.076>
39. *Tariq M., Connor E., Thompson J., Khraisheh M., Atilhan M., Rooney D.* Doubly dual nature of ammonium-based ionic liquids for methane hydrates probed by rocking-rig assembly // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 28. P. 23827–23836.
<https://doi.org/10.1039/C6RA00170J>
40. *Lee W., Shin J.-Y., Kim K.-S., Kang S.-P.* Kinetic promotion and inhibition of methane hydrate formation by morpholinium ionic liquids with chloride and tetrafluoroborate anions // *Energy and Fuels.* 2016. V. 30. № 5. P. 3879–3885.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00271>
41. *Shin J.-Y., Kim K., Kang S.-P., Mun S.* Study on the promotion effect of ionic liquid on CH₄ hydrate formation // *Korean Chem. Eng. Res.* 2013. V. 51. № 4. P. 500–505.
<https://doi.org/10.9713/kcer.2013.51.4.500>
42. *Li J.M., Wang S.L., Rao Y.C., Zhang L., Dai Y., Liu M.F.* Experimental study on carbon dioxide hydrate formation strengthened by ionic liquid // *Mod. Chem. Ind.* 2014. V. 34. № 12. P. 124–127
43. *Gallagher J.E.* Natural gas measurement handbook. Houston: Gulf Publishing Company, 2006. 496 p.
44. *Liu G., Zhu L., Cao W., Liu H., He Y.* New technique integrating hydrate-based gas separation and chemical absorption for the sweetening of natural gas with high H₂S and CO₂ contents // *ACS Omega.* 2021. V. 6. № 40. P. 26180–26190.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03165>
45. *Широкова Г.С., Елистратов М.В.* Комплексная очистка природного газа для получения СПГ // *Транспорт на альтернативном топливе.* 2011. Т. 20. № 2. С. 42–47.