

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 54.057:536.7

doi: 10.26907/2542-064X.2022.4.551-566

## ПРОМОТИРОВАНИЕ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФОСУКЦИНАТОВ МНОГОАТОМНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ СПИРТОВ: ИССЛЕДОВАНИЯ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*Ю.Ф. Чиркова, У.Ж. Мирзакимов, М.Е. Семенов, С.А. Назарычев,  
Р.С. Павельев, М.А. Варфоломеев, С.А. Ситнов*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия*

### Аннотация

В связи со все возрастающим потреблением природного газа как наиболее экологичного из всех видов ископаемого топлива остается актуальным вопрос его эффективной транспортировки и хранения. Технология отвержденного природного газа, основанная на образовании газовых гидратов, является привлекательной альтернативой существующим методам благодаря своей экологичности, безопасности, умеренным термобарическим условиям и простоте регазификации. Низкая скорость образования гидратов, препятствующая широкомасштабному внедрению данной технологии, может быть преодолена с использованием химических добавок – промоторов гидратообразования. В работе представлены новые промотирующие агенты на основе сульфосукцинатов циклических и многоатомных спиртов. Приведены результаты исследований промотирующей активности соединений в автоклавах высокого давления, а также изучены пенообразование и межфазное натяжение. Показано, что синтезированные реагенты интенсифицируют гидратообразование по сравнению с чистой водой, при этом, в отличие от известного коммерческого реагента додецилсульфата натрия, не образуют стабильной пены, что принципиально важно с точки зрения эксплуатационных свойств промоторов.

**Ключевые слова:** газовые гидраты, кинетические промоторы гидратообразования, хранение природного газа, сульфосукцинаты

### Введение

В последние годы потребление природного газа как более чистого источника энергии, чем нефть или уголь, неуклонно растет. Природный газ, состоящий в основном из метана (~ 90%), широко распространен в виде плотного газа, сланцевого газа, газовых гидратов. Кроме метана, природный газ включает этан, пропан, бутан, небольшой процент  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  и следовые количества водяного пара [1]. Сегодня на природный газ приходится значительная часть мирового производства энергии, и, по прогнозам, к 2050 г. оно достигнет своего пика. При сжигании природного газа выделяется гораздо меньше  $CO_2$ , чем при сжигании других видов углеводородного топлива, что делает его относительно безопасным источником энергии на фоне угрозы усиления парникового эффекта [2]. С ростом потребления природного газа возрастает потребность в разработке передовых

технологий для его эффективного хранения и транспортировки. В настоящее время природный газ чаще всего хранится и транспортируется в сжиженном (СПГ) и сжатом (КСПГ) состояниях. Однако для этих методов требуются особые условия: относительно высокое давление и низкая температура [3]. В связи с этим по всему миру ведутся исследования по возможности хранения и транспортировки природного газа в виде гидратов [1].

Газовые гидраты представляют собой стабильные льдоподобные твердые соединения, в которых небольшие молекулы газа (например,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ ) заключены внутри полостей из молекул воды, связанных водородными связями, при определенных термодинамических условиях [4]. Гидраты способны хранить большой объем газа при более мягких давлениях и температурах, чем КСПГ и СПГ. Этот метод определяется как технология отвержденного природного газа. Он имеет ряд существенных преимуществ [1, 5]: образование гидратов является экологичным процессом, поскольку в нем участвуют только вода, газ и при необходимости небольшое количество промоторов; извлечение газов может быть легко осуществлено путем термической стимуляции или сброса давления; можно добиться высокой емкости хранения (170 об./об.) газа; отвержденный природный газ считается относительно безопасным методом хранения благодаря его низкой взрывоопасности; наконец, газовые гидраты обладают свойством самоконсервации, что препятствует выделению из них газа при низких температурах хранения и транспортировки [6]. Несмотря на вышеуказанные преимущества, даже спустя несколько десятилетий данная технология в основном ограничивается лабораторными испытаниями и несколькими пилотными проектами из-за малой скорости зарождения и роста гидратов, и, как следствие, увеличения эксплуатационных расходов [7]. Поэтому достижение максимальной скорости образования газовых гидратов с максимальной емкостью хранения при умеренных давлении и температуре имеет решающее значение для успешного внедрения этой технологии в промышленность [8].

Среди предлагаемых методов улучшения кинетики газогидратообразования наиболее эффективным является использование специальных добавок, называемых промоторами [9, 10]. Промоторы гидратообразования включают два основных класса – термодинамические и кинетические промоторы. Термодинамические обеспечивают более мягкие условия образования газовых гидратов, тогда как кинетические снижают время зародышеобразования и увеличивают скорость роста кристаллов гидратов [10]. Хорошо известными термодинамическими промоторами являются тетрагидрофуран [11], циклопентан [12], циклогексан [13], бромид тетрабутиламмония [14]. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) [15], аминокислоты [16], ионные жидкости [17] и наночастицы [18] являются наиболее изученными кинетическими промоторами. Большинство из изученных кинетических промоторов не показало значительного превосходства над ПАВ [10]. Промотирующая активность анионных ПАВ, таких как додецилсульфат натрия (SDS), более значительна, чем у неионогенных и катионных. ПАВ с сульфатными и сульфатными группами в их химической структуре проявляют наилучшую эффективность промотирования [19, 20]. Однако образование большого количества пены в системах с ПАВ на стадии регенерации газа из гидрата ограничивает применение рассматриваемой технологии [21].

В настоящей работе синтезировано пять анионных ПАВ на основе циклических и многоатомных спиртов и изучена их промотирующая активность в отношении образования газовых гидратов.

## 1. Экспериментальная часть

**1.1. Реактивы и оборудование.** В работе использовались следующие реактивы: 1,2-бутандиол (Sigma-Aldrich, США), 1,2-гександиол (Sigma-Aldrich, США), фенол (ЭКОС-1, Россия), циклогексанол (Sigma-Aldrich, США), бензиловый спирт (ЭКОС-1, Россия), малеиновый ангидрит (Acros Organics, Бельгия), бисульфит натрия (Acros Organics, Бельгия), додецилсульфат натрия (Panreac, Испания), N,N-диметилформамид (ЭКОС-1, Россия), изопропиловый спирт (ЭКОС-1, Россия), этилацетат (ЭКОС-1, Россия). Для изучения гидратообразования использовался газообразный метан (99.95%).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  регистрировали с помощью ЯМР-спектрометра Bruker AVANCE 400 (Bruker, Германия) при рабочей частоте 400 и 101.56 МГц соответственно. Химические сдвиги определяли относительно остаточных протонов деэтерированного растворителя ( $\text{D}_2\text{O}$ ).

Молекулярную массу промоторов измеряли на масс-спектрометре сверхвысокого разрешения TripleTOF 5600 (AB Sciex, Германия) из раствора в метаноле методом ионизации турбоионным распылением (ТИС) с энергией столкновения с молекулами азота 10 эВ.

**1.2. Синтез сульфосукцинатов.** Для получения промоторов в качестве исходных соединений были выбраны циклические и многоатомные спирты, а именно 1,2-бутандиол, 1,2-гександиол, фенол, циклогексанол и бензиловый спирт, отличающиеся длиной и строением углеводородного радикала, а также числом гидроксильных групп. Основной реагент в процессе получения промоторов (сульфосукцинатов) – малеиновый ангидрид, который, с одной стороны, является производным двухосновной карбоновой кислоты, а с другой – имеет сопряженную электронодефицитную связь  $-\text{C}=\text{C}-$ , способную к формированию сульфонатной группы. Для введения сульфонатной группы в молекулу был использован бисульфит натрия.

*Общая методика синтеза сульфосукцинатов.* Смесь 0.05 моль спирта, 0.05 моль малеинового ангидрида (0.10 моль в случае диолов) и 30 мл N,N-диметилформамида выдерживали в круглодонной колбе при 75 °С в течение 12 ч при постоянном перемешивании. Полученные моноэфиры **1a–e** (рис. 1) высушивали с использованием ротационного испарителя и без дополнительной очистки использовали в следующей стадии. Процесс сульфирования протекал при перемешивании смеси 0.03 моль соединения **2a–e** и 0.03 моль бисульфита натрия (0.06 моль в случае диолов) в водном изопропанол (в соотношении  $V_{\text{I-пропанол}} : V_{\text{вода}} = 1 : 2$ ) при 100 °С в течение 24 ч. Ход реакции контролировали с помощью ТСХ с использованием этилацетата в качестве элюента. По завершении реакции растворитель выпаривали при пониженном давлении в ротационном испарителе. Остаточную массу промывали этилацетатом (3×30 мл), затем сушили в вакууме для получения целевых продуктов.

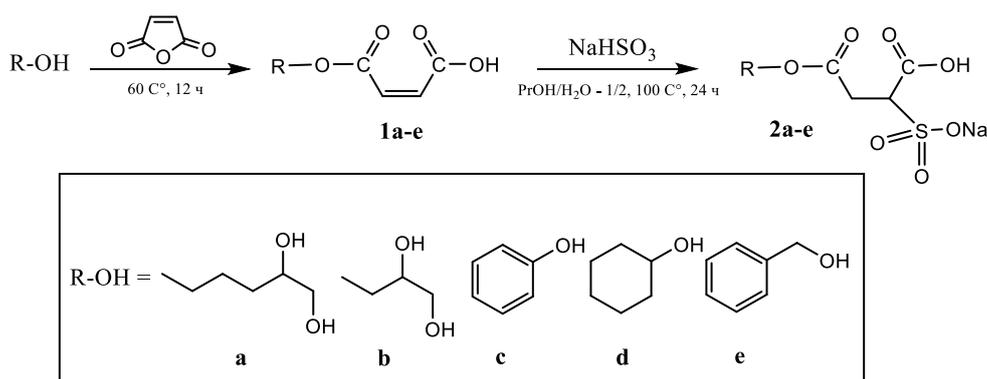


Рис. 1. Схема синтеза целевых сульфосукцинатов

**3,3'-(Гексан-1,2-диилбис(окси)) бис(1-карбокси-3-оксопропан-1-сульфонат) натрия [сульфосукцинат на основе 1,2 – гександиола (2a)].** Получали в соответствии с общей методикой синтеза сульфосукцинатов. Масса вещества 14.38 г. Выход: 91.8%.  $T_{\text{разл}} = 195 \text{ }^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  5.16–4.90 (уш. м, 1H), 4.35–4.16 (уш. м, 1H), 4.13–4.00 (м, 5H), 3.77–3.58 (уш. м, 1H), 3.19–2.86 (уш. м, 10H), 1.69–1.49 (уш. м, 2H), 1.44–1.22 (уш. м, 3H), 0.95–0.85 (м, 8H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101.56 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  177.04, 173.49, 173.28, 173.21, 172.95, 171.38, 76.75, 73.45, 72.18, 70.45, 69.45, 69.15, 69.13, 66.09, 65.78, 64.86, 64.42, 64.38, 64.15, 63.08, 37.27, 35.52, 34.85, 34.70, 34.54, 34.45, 34.28, 32.23, 32.11, 29.57, 29.51, 27.28, 27.17, 27.14, 26.91, 26.73, 22.31, 22.21, 22.13, 22.03, 21.17, 21.08, 13.61, 13.58, 13.52, 13.50. HRMS-ESI:  $m/z$   $[\text{M}-\text{H}]^-$  вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{14}\text{S}_2^{-2}$ : 238.0152; найдено: 238.0157.

**3,3'-(Бутан-1,2-диилбис(окси)) бис(1-карбокси-3-оксопропан-1-сульфонат) натрия [сульфосукцинат на основе 1,2 – бутандиола (2b)].** Получали в соответствии с общей методикой синтеза сульфосукцинатов. Масса вещества 13.82 г. Выход: 93.1%.  $T_{\text{разл}} = 193 \text{ }^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  5.10–4.92 (уш. м, 1H), 4.36–4.16 (м, 2H), 4.16–4.01 (м, 4H), 3.77–3.57 (уш. м, 2H), 3.18–2.83 (уш. м, 12H), 1.71–1.19 (уш. м, 4H), 1.00–0.84 (уш. м, 8H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101.56 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  176.49, 173.39, 173.05, 172.85, 78.07, 78.00, 74.78, 73.62, 70.84, 68.76, 65.72, 65.35, 64.36, 64.12, 63.78, 62.66, 37.25, 35.06, 34.72, 34.60, 34.45, 34.34, 34.18, 25.61, 23.27, 23.13, 21.04, 9.45, 9.36, 9.16, 9.03. HRMS-ESI:  $m/z$   $[\text{M}-\text{H}]^-$  вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{14}\text{S}_2^{-2}$ : 223.9996; найдено: 223.9992.

**1-Карбокси-3-оксо-3-феноксипропан-1-сульфонат натрия [сульфосукцинат на основе фенола (2c)].** Получали в соответствии с общей методикой синтеза сульфосукцинатов. Масса вещества 8.20 г. Выход: 92.3%.  $T_{\text{пл}} = 174 \text{ }^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  7.38–7.31 (м, H), 7.04–6.92 (м, H), 4.24–3.81 (м, 2H), 3.27–2.61 (уш. м, 5H), 1.51–0.96 (м, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101.56 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  176.42, 173.02, 172.88, 135.23, 134.55, 130.28, 120.93, 115.68, 70.52, 64.29, 64.08, 37.26, 34.99, 34.71, 21.13, 21.04. HRMS-ESI:  $m/z$   $[\text{M}-\text{H}]^-$  вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_7\text{S}^-$ : 273.0074; найдено: 273.0075.

**1-Карбокси-3-(циклогексилокси)-3-оксопропан-1-сульфонат натрия [сульфосукцинат на основе циклогексанола (2d)].** Получали в соответствии с общей методикой синтеза сульфосукцинатов. Масса вещества 8.01 г. Выход: 88.3%.

$T_{\text{разл}} = 192\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  4.18–4.04 (м, 1H), 3.15–2.93 (уш. м, 2H), 1.91–1.66 (уш. м, 3H), 1.59–1.23 (уш. м, 4H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101.56 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  176.18, 172.87, 172.68, 172.32, 135.18, 134.73, 75.92, 75.23, 64.05, 63.73, 63.11, 37.26, 34.82, 34.68, 31.73, 31.05, 30.95, 30.86, 30.72, 25.08, 23.26, 23.16. HRMS-ESI:  $m/z$   $[\text{M}-\text{H}]^-$  вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{S}^-$ : 279.0543; найдено: 279.0547.

**3-(Бензилокси)-1-карбокси-3-оксопропан-1-сульфонат натрия [сульфосукцинат на основе бензилового спирта (2e)].** Получали в соответствии с общей методикой синтеза сульфосукцинатов. Масса вещества 8.51 г. Выход: 91.4%.  $T_{\text{разл}} = 196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  7.54–7.28 (м, 4H), 5.30–5.10 (уш. м, 1H), 4.23–3.93 (уш. м, 2H), 3.26–2.88 (уш. м, 5H), 2.86 (с, 1H), 2.73 (с, 1H), 1.36–1.21 (уш. м, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101.56 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  176.17, 173.10, 172.67, 172.39, 165.24, 135.67, 135.14, 134.63, 129.09, 129.05, 128.88, 128.47, 128.14, 127.78, 70.56, 67.63, 64.20, 64.03, 63.81, 63.72, 37.24, 34.90, 34.80, 34.63, 34.30, 31.71, 21.13, 21.04. HRMS-ESI:  $m/z$   $[\text{M}-\text{H}]^-$  вычислено для  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{S}^-$ : 287.0231; найдено: 287.0233.

**1.3. Исследование промотирующей активности в динамических условиях в автоклавах высокого давления.** Изотермические эксперименты для оценки промотирующей активности синтезированных реагентов в отношении гидратов метана проводили при перемешивании в автоклавах высокого давления с внутренним объемом  $284\text{ см}^3$ . Схема установки представлена на рис. 2.

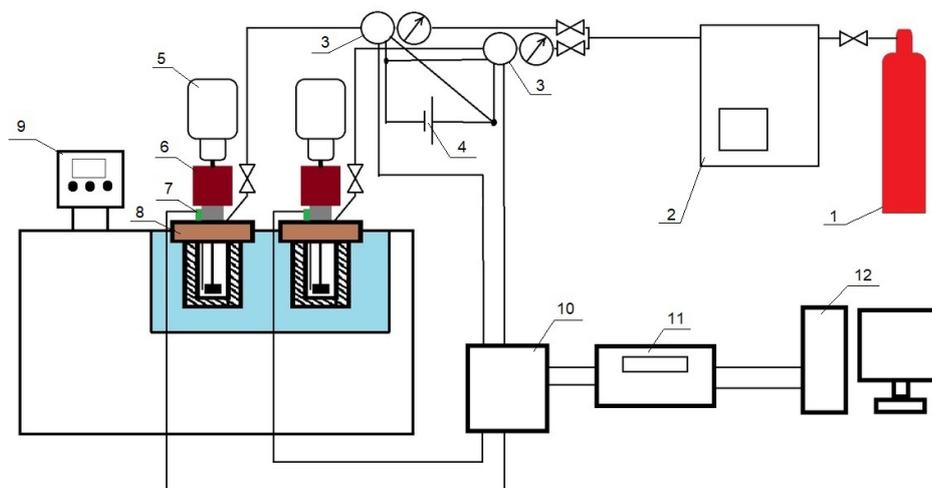


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для изучения гидратообразования в динамических условиях (КФУ): 1 – баллон с метаном; 2 – газовый бустер; 3 – датчик давления; 4 – источник постоянного тока; 5 – верхнеприводная мешалка; 6 – магнитная муфта; 7 – термопара; 8 – автоклав; 9 – термостат; 10 – коммутатор; 11 – система сбора данных (Теркон); 12 – компьютер

В начале эксперимента в автоклавную ячейку заливали 50 мл чистой воды или раствора промотора (0.05 мас. %) так, чтобы перемешивающий элемент обеспечивал хорошую циркуляцию раствора (400 об./мин), в который также помещалась термопара. Остаточный воздух из свободного объема автоклавной ячейки

удаляли продувкой метаном, а необходимое давление (такое, чтобы при +1 °С было 9 МПа) устанавливали с помощью газового бустера при +20 °С. Далее включали мешалку и запускали температурную программу: охлаждение от +20 °С до +1 °С за 1 ч в изохорных условиях с последующей изотермой при +1 °С в течение 8 ч. Время индукции считалось от момента перехода РТ-условий в зону образования гидратов метана и до начала гидратообразования, сопровождаемого резким падением давления и повышением температуры. Для каждого образца проводили не менее трех измерений для повышения точности результатов. По изменению давления в ячейке рассчитывали поглощение газа.

**1.4. Исследование пенообразования.** Пенообразующая способность синтезированных соединений сравнивалась с одним из наиболее изученных промоторов гидратообразования – додецилсульфатом натрия. Растворы реагентов в концентрации 0.5 и 0.05 мас. % объемом 100 мл готовили в дистиллированной воде для определения кратности и времени полураспада пены. Пенообразование изучали с помощью лабораторного блендера LB20ES (6000 об., 1 мин).

Кратность пены определяли как отношение объема образовавшейся пены к объему исходного раствора промотора в мерном цилиндре объемом 1000 мл. Время полураспада пены определяли как время от окончания образования пены до достижения раствором промотора объема 50 мл (50% от начального объема раствора промотора) в результате дренажа жидкости и разрушения пены. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

**1.5. Исследование межфазного натяжения.** Измерения межфазного натяжения (МФН) проводили на тензиометре Kruss SDT (Kruss, Германия) с использованием метода вращающейся капли при температуре 25 °С. Перед исследованием МФН в присутствии промоторов провели соответствующее измерение в системе «дистиллированная вода – керосин КО-25» без добавления реагентов. Значение МФН составило 36.4 мН/м. Измерение МФН проводили при концентрациях промоторов 0.001, 0.005, 0.05, 0.25 и 0.5 мас. %. Значения МФН синтезированных растворов сравнивали с МФН для додецилсульфата натрия.

**1.6. Исследование поверхностного натяжения.** Измерения поверхностного натяжения проводили с использованием прибора определения формы капли DSA100 (Kruss, Германия) при температуре 25 °С. Перед измерением поверхностного натяжения в присутствии промоторов провели соответствующее измерение в системе «дистиллированная вода – воздух» без добавления реагентов, поверхностное натяжение составило 72.3 мН/м.

Поверхностное натяжение измеряли при концентрациях промоторов 0.001, 0.005, 0.05, 0.25 и 0.5 мас. %. Полученные значения сравнивали с данными для додецилсульфата натрия.

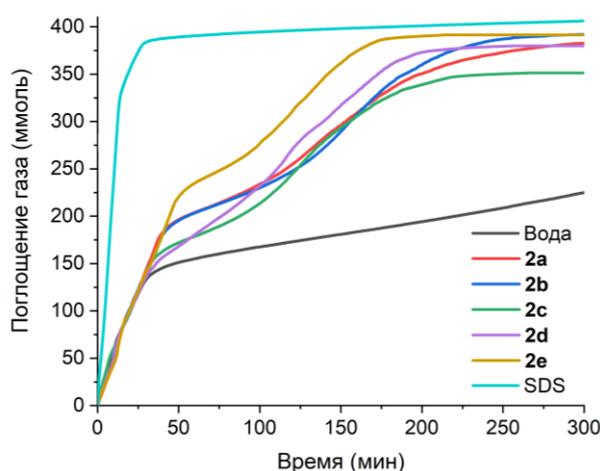


Рис. 3. Зависимость поглощения газа в ммоль от времени для всех испытуемых образцов в концентрации 0.05 мас. %

## 2. Обсуждение результатов

**2.1. Исследование промотирующей активности в динамических условиях в автоклавах высокого давления.** Результаты испытаний в автоклавах высокого давления представлены на рис. 3 и в табл. 1 и 2. Построен график зависимости поглощения газа от времени для всех испытуемых образцов в концентрации 0.05 мас. % (рис. 3). Рассчитаны константы скорости процесса роста гидрата метана в течение 1/2 времени реакции ( $K_{1/2}$ ) и в течение 2/3 времени реакции ( $K_{2/3}$ ) в соответствии с уравнением, предложенным П. Энглезосом с соавторами [22] (табл. 1). По падению давления в реакторе также рассчитана конверсия газа в гидрат на основе соотношения между гостевыми молекулами и молекулами воды:  $1 \text{ CH}_4 : 6 \text{ H}_2\text{O}$  [23] (табл. 2).

Табл. 1

Кинетические константы

Образец	$K_{1/2}$	$K_{2/3}$
Вода	$0.0024 \pm 0.0002$	$0.0031 \pm 0.0003$
<b>2a</b>	$0.0046 \pm 0.0004$	$0.0074 \pm 0.0002$
<b>2b</b>	$0.0040 \pm 0.0001$	$0.0074 \pm 0.0003$
<b>2c</b>	$0.0047 \pm 0.0005$	$0.0082 \pm 0.0006$
<b>2d</b>	$0.0047 \pm 0.0003$	$0.0082 \pm 0.0004$
<b>2e</b>	$0.0054 \pm 0.0004$	$0.0090 \pm 0.0006$
SDS	$0.0493 \pm 0.0010$	$0.0762 \pm 0.0012$

Наибольшая скорость образования гидрата среди новых синтезированных реагентов наблюдается для образца **2e** на основе бензилового спирта (рис. 3, табл. 1). При этом конверсия газа в гидрат для данного образца достигает максимального значения после 5 ч с начала эксперимента и составляет в среднем 85% (наравне с образцом **2b** на основе 1,2-бутандиола) против 49% для чистой воды и 88% для SDS (табл. 2). Образцы **2a** и **2d** продемонстрировали конверсию

Табл. 2

Время индукции и конверсия газа в гидрат

Образец	Время индукции, мин	Количество газа, перешедшее в гидрат, ммоль	Конверсия газа в гидрат, %
Вода	40 ± 5	225 ± 6	49 ± 1
<b>2a</b>	30 ± 8	385 ± 5	83 ± 1
<b>2b</b>	24 ± 7	393 ± 18	85 ± 4
<b>2c</b>	25 ± 5	351 ± 13	76 ± 3
<b>2d</b>	28 ± 10	380 ± 9	82 ± 2
<b>2e</b>	17 ± 4	391 ± 23	85 ± 5
<b>SDS</b>	12 ± 2	406 ± 15	88 ± 6

Табл. 3

Пенообразование для исследуемых соединений и додецилсульфата натрия

Название	Концентрация, мас. %	Кратность пены	Время полураспада, с
<b>2a</b>	0.5	0.45 ± 0.05	—
	0.05	—	—
<b>2b</b>	0.5	—	—
	0.05	—	—
<b>2c</b>	0.5	—	—
	0.05	—	—
<b>2d</b>	0.5	0.15 ± 0.01	—
	0.05	—	—
<b>2e</b>	0.5	0.11 ± 0.02	—
	0.05	—	—
SDS	0.5	5.7 ± 0.1	325 ± 9
	0.05	3.7 ± 0.2	229 ± 6

83% и 82% соответственно. Образец **2c** на основе фенола показал наименьшую конверсию среди представленных реагентов на уровне 76%. Полученные промоторы имеют сходные с додецилсульфатом натрия значения итоговой конверсии, но значительно уступают ему в скорости гидратообразования.

**2.2. Исследование пенообразования.** Высокие пенообразующие свойства промоторов негативно влияют на эксплуатационные характеристики образованного ими гидрата, так как при регазификации образуется стойкая пена с высокой кратностью. Таким образом, перспективными промоторами можно считать те, которые наряду с эффективным гидратообразованием не приводят к формированию пены в процессе выделения газа из гидрата. В настоящей работе было исследовано пенообразование в присутствии всех синтезированных реагентов. Из табл. 3 видно, что в отличие от SDS (коэффициент пенообразования 5.7 и 3.7 при концентрациях 0.5 и 0.05 мас. % соответственно) в присутствии новых синтезированных промоторов пена практически не образуется. Характерный внешний вид пен представлен на рис. 4 и 5.

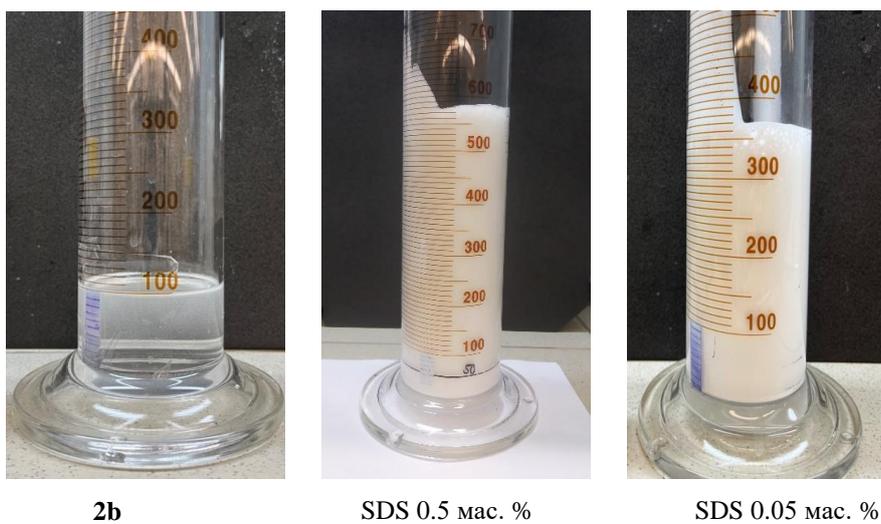


Рис. 4. Внешний вид пены для образцов **2b** (слева) и SDS (справа)

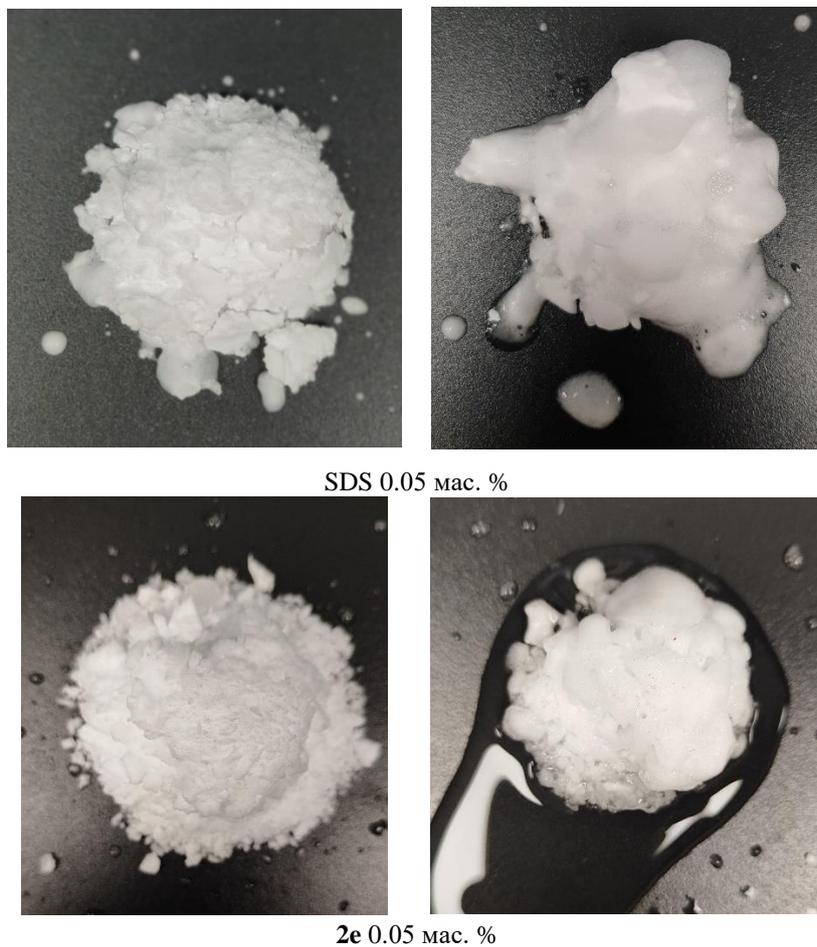


Рис. 5. Внешний вид гидрата метана до (слева) и после (справа) регазификации для образцов **2e** и SDS

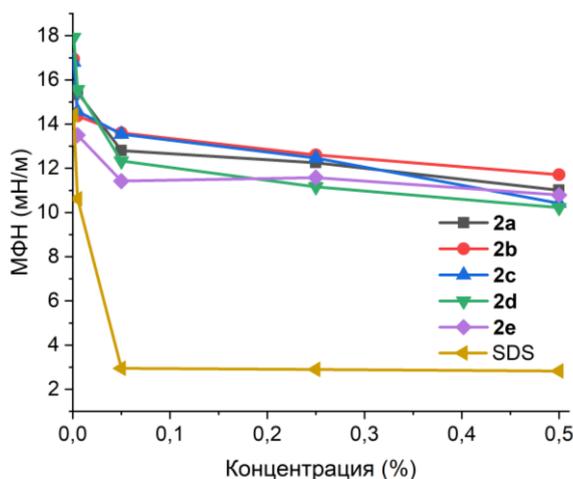


Рис. 6. Зависимость МФН от концентрации промоторов

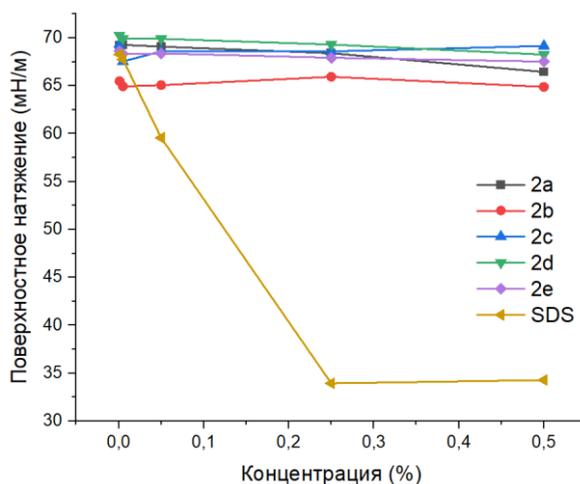


Рис. 7. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации промоторов

**2.3. Исследование межфазного натяжения.** Результаты измерения показывают, что промоторы на основе ПАВ позволяют снизить МФН на границе вода – керосин. Как видно из рис. 6, значения МФН синтезированных промоторов находятся примерно в одном диапазоне измерений, составляя приблизительно 10–14 мН/м для концентраций 0,05–0,5 мас. %.

Наименьшее значение МФН при концентрации 0,05 мас. % показал раствор сульфосукцината **2e** на основе бензилового спирта, что хорошо соотносится с данными по гидратообразованию. По кривым на рис. 6 можно заключить, что данная концентрация является критической концентрацией мицеллообразования.

**2.4. Исследование поверхностного натяжения.** Согласно работе [24], добавление ПАВ примерно на 50% уменьшает коэффициент массообмена жидкость – газ по сравнению с чистой водой. Результаты наших исследований показывают, что синтезированные промоторы не сильно влияют на изменение поверхностного натяжения на границе вода – газ (рис. 7) по сравнению с межфазным

натяжением на границе вода – вода, следовательно, разработанные реагенты не ухудшают проникновения газа в воду.

Наименьшее значение поверхностного натяжения показал раствор сульфосукцината **2b** на основе 1,2 – бутандиола – при концентрации 0.5 мас. %. Как видно из рис. 7, поверхностное натяжение синтезированных промоторов находится примерно в одном диапазоне измерений, составляя приблизительно 65–70 мН/м для концентраций 0.05–0.5 мас. %.

### Заключение

Вопрос эффективной технологии транспортировки и хранения природного газа остается актуальным по сей день. В связи с растущим интересом к альтернативной гидратной технологии во всем мире активно ведется разработка реагентов-промоторов, способных интенсифицировать процесс образования газовых гидратов. С помощью физико-химических методов были исследованы ПАВ новых реагентов, полученных на основе многоатомных и циклических спиртов, оценена их способность промотировать образование гидратов метана в динамических условиях. Представленные результаты показывают, что синтезированные реагенты способны значительно увеличить скорость гидратообразования и конверсию газа в гидрат относительно чистой воды. Среди проанализированных образцов наиболее эффективным промотором образования гидратов оказался сульфосукцинат бензилового спирта, показавший также наименьшее значение МФН в исследуемой концентрации. Скорость гидратообразования в присутствии новых синтезированных реагентов значительно меньше, чем в присутствии известного коммерческого реагента додецилсульфата натрия, хотя конверсия достигает аналогичных значений спустя 5 ч после начала эксперимента. Однако все полученные промоторы не образовывали стабильной пены, что является преимуществом по сравнению с SDS, так как обильное пенообразование мешает регазификации гидратов и может привести к закупорке оборудования. Таким образом, представленные в настоящей работе реагенты открывают новый класс промоторов гидратообразования для развития газогидратной технологии хранения и транспортировки природного газа.

**Благодарности.** Работа выполнена за счет субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету на выполнение государственного задания в сфере научной деятельности (проект № FZSM-2021-0025).

### Литература

1. *Veluswamy H.P., Kumar A., Seo Y., Lee J.D., Linga P.* A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates // *Appl. Energy.* – 2018. – V. 216. – P. 262–285. – doi: 10.1016/j.apenergy.2018.02.059.
2. *Economides M.J., Wood D.A.* The state of natural gas // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* – 2009. – V. 1, No 1–2. – P. 1–13. – doi: 10.1016/j.jngse.2009.03.005.
3. *Guo B., Ghalambor A.* Natural Gas Engineering Handbook. – Gulf Publ. Comp., 2012. – 472 p.

4. *Истомин В.А., Якушев В.С.* Газовые гидраты в природных условиях. – М.: Недра, 1992. – 236 с.
5. *Chen J., Wu J., Zeng Y., Liang Z., Chen G., Liu B., Li Z., Deng B.* Self-preservation effect exceeding 273.2 K by introducing deuterium oxide to form methane hydrate // *Chem. Eng. J.* – 2022. – V. 433, Pt. 1. – Art. 134591, P. 1–8. – doi: 10.1016/j.cej.2022.134591.
6. *Истомин В.А., Якушев В.С., Махонина Н.А., Квон В.Г., Чувиллин Е.М.* Эффект самоконсервации газовых гидратов // Газовые гидраты. Приложение к журн. «Газовая промышленность». – 2006. – Спецвыпуск. – С. 36–46.
7. *Deng Z., Wang Y., Lang X., Li G., Yu C., Wang S., Fan S.* Fast formation kinetics of methane hydrate promoted by fluorinated graphite // *Chem. Eng. J.* – 2022. – V. 431, Pt. 1. – Art. 133869, P. 1–12. – doi: 10.1016/j.cej.2021.133869.
8. *Chen J., Wang T., Zeng Z., Jiang J.-H., Deng B., Chen C.-Z., Li J.-Y., Li C.-H., Tao L.-M., Li X.* Oleic acid potassium soap: A new potential kinetic promoter for methane hydrate formation // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V. 363. – P. 349–355. – doi: 10.1016/j.cej.2019.01.148.
9. *Pavelyev R.S., Gainullin S.E., Semenov M.E., Zaripova Y.F., Yarkovoi V.V., Luneva A.I., Farhadian A., Varfolomeev M.A.* Dual promotion–inhibition effects of novel ethylenediaminetetraacetic acid bisamides on methane hydrate formation for gas storage and flow assurance applications // *Energy Fuels.* – 2022. – V. 36, No 1. – P. 290–297. – doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c03381.
10. *Majid A.A.A., Worley J., Koh C.A.* Thermodynamic and kinetic promoters for gas hydrate technological applications // *Energy Fuels.* – 2021. – V. 35, No 23. – P. 19288–19301. – doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02786.
11. *Jiang L., Cheng Z., Li S., Xu N., Xu H., Zhao J., Liu Y., Yu M., Song Y.* High-efficiency gas storage via methane-tetrahydrofuran hydrate formation: Insights from hydrate structure and morphological analyses // *Fuel.* – 2022. – Art. 122494, P. 1–10. – doi: 10.1016/j.fuel.2021.122494.
12. *Ahmadpanah S.J., Manteghian M., Ganji H.* Effect of cyclopentane and sodium chloride on the formation kinetics of natural gas hydrate in different operating conditions // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* – 2022. – V. 99. – Art. 104417, P. 1–10. – doi: 10.1016/j.jngse.2022.104417.
13. *Mohammadi A.H., Richon D.* Phase equilibria of binary clathrate hydrates of nitrogen+cyclopentane/cyclohexane/methyl cyclohexane and ethane+cyclopentane/cyclohexane/methyl cyclohexane // *Chem. Eng. Sci.* – 2011. – V. 66, No 20. – P. 4936–4940. – doi: 10.1016/j.ces.2011.06.014.
14. *Wang F., Xia X., Lv Y., Cheng C., Yang L., Zhang L., Zhao J., Song Y.* Experimental study on the thermodynamic performance of a novel tetrabutylammonium bromide hydrate cold storage system // *J. Energy Storage.* – 2022. – V. 48. – Art. 103980, P. 1–14. – doi: 10.1016/j.est.2022.103980.
15. *Zang X., Wan L., He Y., Liang D.* CO<sub>2</sub> removal from synthesized ternary gas mixtures used hydrate formation with sodium dodecyl sulfate (SDS) as additive // *Energy.* – 2020. – V. 190. – Art. 116399, P. 1–11. – doi: 10.1016/j.energy.2019.116399.
16. *Bhattacharjee G., Linga P.* Amino acids as kinetic promoters for gas hydrate applications: A mini review // *Energy Fuels.* – 2021. – V. 35, No 9. – P. 7553–7571. – doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c00502.
17. *Liu F.-P., Li A.-R., Wang J., Luo Z.-D.* Iron-based ionic liquid ([BMIM][FeCl<sub>4</sub>]) as a promoter of CO<sub>2</sub> hydrate nucleation and growth // *Energy.* – 2021. – V. 214. – Art. 119034, P. 1–10. – doi: 10.1016/j.energy.2020.119034.
18. *Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Manakov A.Yu., Adamova T.P.* Synergistic effect of combination of surfactant and oxide powder on enhancement of gas hydrates nucleation // *J. Energy Chem.* – 2017. – V. 26, No 4. – P. 808–814. – doi: 10.1016/j.jechem.2017.04.001.

19. Wang F., Song F.-P., Li C., Sun M.-T. Promoted methane hydrate formation in  $-\text{SO}_3^-$ -rich hydrogel clathrate // *Fuel*. – 2022. – V. 323. – Art. 124398, P. 1–8. – doi: 10.1016/j.fuel.2022.124398.
20. Farhadian A., Stoporev A.S., Varfolomeev M.A., Zaripova Y.F., Yarkovoi V.V., Semenov M.E., Kiiamov A.G., Pavelyev R.S., Aimaletdinov A.M., Mohammad T. Sulfonated castor oil as an efficient biosurfactant for improving methane storage in clathrate hydrates // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2022. – V. 10. – P. 9921–9932. – doi: 10.1021/acssuschemeng.2c02329.
21. Pandey G., Bhattacharjee G., Veluswamy H.P., Kumar R., Sangwai J.S., Linga P. Alleviation of foam formation in a surfactant driven gas hydrate system: Insights via a detailed morphological study // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2018. – V. 1. – P. 6899–6911. – doi: 10.1021/acsaem.8b01307.
22. Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates // *Chem. Eng. Sci.* – 1987. – V. 42, No 11. – P. 2647–2658. – doi: 10.1016/0009-2509(87)87015-X.
23. Qin J., Kuhs W.F. Quantitative analysis of gas hydrates using Raman spectroscopy // *Aiche J.* – 2013. – V. 59, No 6. – P. 2155–2167. – doi: 10.1002/aic.13994.
24. Kalogerakis N., Jamaluddin A.K.M., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. Effect of surfactants on hydrate formation kinetics // *SPE Int. Symp. on Oilfield Chemistry*. – 1993. – Art. SPE-25188-MS. – doi: 10.2118/25188-MS.

Поступила в редакцию  
26.10.2022

---

**Чиркова Юлия Фаизовна**, младший научный сотрудник Института геологии и нефтегазовых технологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *yu-ya98@yandex.ru*

**Мирзакимов Улукбек Жылдызбекович**, студент Института геологии и нефтегазовых технологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *mirzakimovqs@gmail.com*

**Семенов Матвей Егорович**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института геологии и нефтегазовых технологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *xotoy\_82@mail.ru*

**Назарычев Сергей Александрович**, научный сотрудник Института геологии и нефтегазовых технологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *nazarichev.sa@gmail.com*

**Павельев Роман Сергеевич**, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института геологии и нефтегазовых технологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *rpavelyev@gmail.com*

**Варфоломеев Михаил Алексеевич**, кандидат химических наук, заведующий кафедрой разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *vma.ksu@gmail.com*

**Ситнов Сергей Андреевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геологии и нефтегазовых технологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: *sers11@mail.ru*

ISSN 2542-064X (Print)  
ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI  
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2022, vol. 164, no. 4, pp. 551–566

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2022.4.551-566

**Promotion of Hydrate Formation with the Use of Polyatomic and Cyclic Alcohols Sulfo-succinates: Studies under Dynamic Conditions**

*Yu.F. Chirkova*<sup>\*</sup>, *U.Zh. Mirzakimov*<sup>\*\*</sup>, *M.E. Semenov*<sup>\*\*\*</sup>, *S.A. Nazarychev*<sup>\*\*\*\*</sup>,  
*R.S. Pavelyev*<sup>\*\*\*\*\*</sup>, *M.A. Varfolomeev*<sup>\*\*\*\*\*</sup>, *S.A. Sitnov*<sup>\*\*\*\*\*</sup>

*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

E-mail: <sup>\*</sup>*yu-ya98@yandex.ru*, <sup>\*\*</sup>*mirzakimovqs@gmail.com*, <sup>\*\*\*</sup>*xotoy\_82@mail.ru*,  
<sup>\*\*\*\*</sup>*nazarichev.sa@gmail.com*, <sup>\*\*\*\*\*</sup>*rpavelyev@gmail.com*, <sup>\*\*\*\*\*</sup>*vma.ksu@gmail.com*,  
<sup>\*\*\*\*\*</sup>*sers11@mail.ru*

Received October 26, 2022

**Abstract**

As the most environmentally friendly fossil fuel, natural gas has been consumed intensively around the world. However, transportation and storage difficulties still pose a serious constraint to its efficient use. Of all methods for storing natural gas, solidified natural gas technology relying on gas hydrate formation, looks feasible and promising because it is green and safe, as well as assumes moderate thermobaric conditions and easy regasification. The large-scale adoption of this technology is hindered by the low rate of hydrate formation, which can be increased with the help of chemical additives called hydrate formation promoters. This article presents new promoting agents based on sulfosuccinates of cyclic and polyatomic alcohols. We studied their promoting activity in high-pressure autoclaves, foamability, and interfacial tension. The obtained results show that the synthesized reagents enhance the formation of hydrates as compared to pure water, and, unlike the well-known commercial reagent sodium dodecyl sulfate, they do not form a stable foam, which is essential for the operational properties of promoters.

**Keywords:** gas hydrates, kinetic promoters of hydrate formation, natural gas storage, sulfosuccinates

**Acknowledgments.** This study was funded by the subsidy allocated to Kazan Federal University for the state assignment in the sphere of scientific activities (project no. FZSM-2021-0025).

**Figure Captions**

Fig. 1. Schematic representation of the synthesis of target sulfosuccinates.

Fig. 2. Arrangement of the experimental setup for studying hydrate formation under dynamic conditions (Kazan Federal University): 1 – cylinder with methane; 2 – gas booster; 3 – pressure sensor; 4 – direct

current source; 5 – overhead stirrer; 6 – magnetic coupling; 7 – thermocouple; 8 – autoclave; 9 – thermostat; 10 – switch; 11 – data acquisition system (Tercon); 12 – computer.

Fig. 3. Dependence of gas consumption (mmol) on time for all test samples at a concentration of 0.05 wt. %.

Fig. 4. Appearance of foam for samples **2b** (on the left) and SDS (on the right).

Fig. 5. Appearance of methane hydrate before (on the left) and after (on the right) regasification for samples **2e** and SDS.

Fig. 6. Dependence of interfacial tension on promoter concentration.

Fig. 7. Dependence of surface tension on promoter concentration.

### References

1. Veluswamy H.P., Kumar A., Seo Y., Lee J.D., Linga P. A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates. *Appl. Energy*, 2018, vol. 216, pp. 262–285. doi: 10.1016/j.apenergy.2018.02.059.
2. Economides M.J., Wood D.A. The state of natural gas. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 2009, vol. 1, nos. 1–2, pp. 1–13. doi: 10.1016/j.jngse.2009.03.005.
3. Guo B., Ghalambor A. *Natural Gas Engineering Handbook*. Gulf Publ. Comp., 2012. 472 p.
4. Istomin V.A., Yakushev V.S. *Gazovye gidraty v prirodnykh usloviyakh* [Gas Hydrates in Natural Conditions]. Moscow, Nedra, 1992. 236 p. (In Russian)
5. Chen J., Wu J., Zeng Y., Liang Z., Chen G., Liu B., Li Z., Deng B. Self-preservation effect exceeding 273.2 K by introducing deuterium oxide to form methane hydrate. *Chem. Eng. J.*, 2022, vol. 433, pt. 1, art. 134591, pp. 1–8. doi: 10.1016/j.cej.2022.134591.
6. Istomin V.A., Yakushev V.S., Makhonina N.A., Kwon V.G., Chuvilin E.M. The effect of self-preservation of gas hydrates. *Gazov. Prom-st.*, 2006, spec. issue: Gas hydrates, pp. 36–46. (In Russian)
7. Deng Z., Wang Y., Lang X., Li G., Yu C., Wang S., Fan S. Fast formation kinetics of methane hydrate promoted by fluorinated graphite. *Chem. Eng. J.*, 2022, vol. 431, pt. 1, art. 133869, pp. 1–12. doi: 10.1016/j.cej.2021.133869.
8. Chen J., Wang T., Zeng Z., Jiang J.-H., Deng B., Chen C.-Z., Li J.-Y., Li C.-H., Tao L.-M., Li X. Oleic acid potassium soap: A new potential kinetic promoter for methane hydrate formation. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 363, pp. 349–355. doi: 10.1016/j.cej.2019.01.148.
9. Pavelyev R.S., Gainullin S.E., Semenov M.E., Zaripova Y.F., Yarkovoi V.V., Luneva A.I., Farhadian A., Varfolomeev M.A. Dual promotion–inhibition effects of novel ethylenediaminetetraacetic acid bisamides on methane hydrate formation for gas storage and flow assurance applications. *Energy Fuels*, 2022, vol. 36, no. 1, pp. 290–297. doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c03381.
10. Majid A.A.A., Worley J., Koh C.A. Thermodynamic and kinetic promoters for gas hydrate technological applications. *Energy Fuels*, 2021, vol. 35, no. 23, pp. 19288–19301. doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02786.
11. Jiang L., Cheng Z., Li S., Xu N., Xu H., Zhao J., Liu Y., Yu M., Song Y. High-efficiency gas storage via methane-tetrahydrofuran hydrate formation: Insights from hydrate structure and morphological analyses. *Fuel*, 2022, art. 122494, pp. 1–10. doi: 10.1016/j.fuel.2021.122494.
12. Ahmadpanah S.J., Manteghian M., Ganji H. Effect of cyclopentane and sodium chloride on the formation kinetics of natural gas hydrate in different operating conditions. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 2022, vol. 99, art. 104417, pp. 1–10. doi: 10.1016/j.jngse.2022.104417.
13. Mohammadi A.H., Richon D. Phase equilibria of binary clathrate hydrates of nitrogen+cyclopentane/cyclohexane/methyl cyclohexane and ethane+cyclopentane/cyclohexane/methyl cyclohexane. *Chem. Eng. Sci.*, 2011, vol. 66, no. 20, pp. 4936–4940. doi: 10.1016/j.ces.2011.06.014.
14. Wang F., Xia X., Lv Y., Cheng C., Yang L., Zhang L., Zhao J., Song Y. Experimental study on the thermodynamic performance of a novel tetrabutylammonium bromide hydrate cold storage system. *J. Energy Storage*, 2022, vol. 48, art. 103980, pp. 1–14. doi: 10.1016/j.est.2022.103980.
15. Zang X., Wan L., He Y., Liang D. CO<sub>2</sub> removal from synthesized ternary gas mixtures used hydrate formation with sodium dodecyl sulfate (SDS) as additive. *Energy*, 2020, vol. 190, art. 116399, pp. 1–11. doi: 10.1016/j.energy.2019.116399.

16. Bhattacharjee G., Linga P. Amino acids as kinetic promoters for gas hydrate applications: A mini review. *Energy Fuels*, 2021, vol. 35, no. 9, pp. 7553–7571. doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c00502.
17. Liu F.-P., Li A.-R., Wang J., Luo Z.-D. Iron-based ionic liquid ([BMIM][FeCl<sub>4</sub>]) as a promoter of CO<sub>2</sub> hydrate nucleation and growth. *Energy*, 2021, vol. 214, art. 119034, pp. 1–10. doi: 10.1016/j.energy.2020.119034.
18. Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Manakov A.Yu., Adamova T.P. Synergistic effect of combination of surfactant and oxide powder on enhancement of gas hydrates nucleation. *J. Energy Chem.*, 2017, vol. 26, no. 4, pp. 808–814. doi: 10.1016/j.jechem.2017.04.001.
19. Wang F., Song F.-P., Li C., Sun M.-T. Promoted methane hydrate formation in -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-rich hydrogel clathrate. *Fuel*, 2022, vol. 323, art. 124398, pp. 1–8. doi: 10.1016/j.fuel.2022.124398.
20. Farhadian A., Stoporev A.S., Varfolomeev M.A., Zaripova Y.F., Yarkovoi V.V., Semenov M.E., Kiiamov A.G., Pavelyev R.S., Aimaletdinov A.M., Mohammad T. Sulfonated castor oil as an efficient biosurfactant for improving methane storage in clathrate hydrates. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2022, vol. 10, pp. 9921–9932. doi: 10.1021/acssuschemeng.2c02329.
21. Pandey G., Bhattacharjee G., Veluswamy H.P., Kumar R., Sangwai J.S., Linga P. Alleviation of foam formation in a surfactant driven gas hydrate system: Insights via a detailed morphological study. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1, pp. 6899–6911. doi: 10.1021/acsaem.8b01307.
22. Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chem. Eng. Sci.*, 1987, vol. 42, no. 11, pp. 2647–2658. doi: 10.1016/0009-2509(87)87015-X.
23. Qin J., Kuhs W.F. Quantitative analysis of gas hydrates using Raman spectroscopy. *Aiche J.*, 2013, vol. 59, no. 6, pp. 2155–2167. doi: 10.1002/aic.13994.
24. Kalogerakis N., Jamaluddin A.K.M., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. Effect of surfactants on hydrate formation kinetics. *SPE Int. Symp. on Oilfield Chemistry*, 1993, art. SPE-25188-MS. doi: 10.2118/25188-MS.

**Для цитирования:** Чиркова Ю.Ф., Мирзакимов У.Ж., Семенов М.Е., Назарычев С.А., Павельев Р.С., Варфоломеев М.А., Ситнов С.А. Промотирование гидратообразования с использованием сульфосукцинатов многоатомных и циклических спиртов: исследование в динамических условиях // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2022. – Т. 164, кн. 4. – С. 551–566. – doi: 10.26907/2542-064X.2022.4.551-566.

**For citation:** Chirkova Yu.F., Mirzakimov U.Zh., Semenov M.E., Nazarychev S.A., Pavelyev R.S., Varfolomeev M.A., Sitnov S.A. Promotion of hydrate formation with the use of polyatomic and cyclic alcohols sulfosuccinates: Studies under dynamic conditions. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2022, vol. 164, no. 4, pp. 551–566. doi: 10.26907/2542-064X.2022.4.551-566. (In Russian)