

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 577.112.34+548.562

doi: 10.26907/2542-064X.2024.4.640-657

ПРОМОТОРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТА УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЛИМОННОЙ И АМИНОКИСЛОТ

*Ш.Э. Гайнуллин^{1,2}, П.Ю. Казакова¹, Р.С. Павельев^{1,2}, В.М. Тавочкин¹,
М.А. Варфоломеев¹*

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

²Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, 420015, Россия

Аннотация

Синтезированы и исследованы новые амиды некоторых аминокислот и лимонной кислоты, которые улучшают кинетику образования гидрата углекислого газа. Эти соединения могут стать потенциальными эффективными промоторами гидратообразования при низких концентрациях. Показано, что добавление в раствор амида лимонной кислоты и норлейцина (CTR+Nle) способствует увеличению конверсии воды в гидрат и существенно снижению времени индукции. Так, для раствора с концентрацией 0.05 масс. % конверсия увеличилась до 57 ± 3 %, что на 21 и 3.1 % больше по сравнению с конверсией в системах без добавок и с добавлением раствора додецилсульфата натрия (SDS) соответственно. Время индукции в присутствии CTR+Nle снижается до 35 мин, что в 8.1 раза меньше, чем в отсутствие добавок, и в 5.8 раза меньше, чем в случае применения раствора триптофана, который является известным промотором образования гидратов углекислого газа.

Ключевые слова: газовые гидраты, гидраты углекислого газа, хранение парниковых газов, промотирование гидратообразования, аминокислоты, лимонная кислота, кинетические промоторы гидратообразования, утилизация углекислого газа.

Введение

Рост энергопотребления в мире [1] неуклонно приводит к увеличению выбросов парниковых газов, таких как углекислый газ, метан и попутный нефтяной газ. Основными источниками выбросов углекислого газа являются промышленная деятельность и тепловые электростанции [1]. Для обеспечения устойчивости окружающей среды необходимо обеспечить снижение выбросов парниковых газов. Одним из подходов к решению этой задачи является улавливание и захоронение углекислого газа, образующегося в ходе различных промышленных процессов. Разработка способов улавливания углекислого газа является актуальным направлением исследований и требует оригинальных решений.

Один из наиболее интенсивно изучаемых подходов к утилизации парниковых газов основан на использовании газогидратов и характеризуется относительно низким потреблением энергии [2]. Гидратная технология является перспективной за счет непрерывного образования гидрата углекислого газа, что

позволяет обрабатывать большие объемы потока газа при меньших эксплуатационных затратах [3].

Газовые гидраты представляют собой класс льдоподобных кристаллических соединений включения, в которых ячеистый кристаллический каркас образован молекулами воды, связанными водородными связями, а молекулы газов заполняют ячейки этого каркаса. Газовые гидраты образуются в результате захвата молекул газа молекулами воды в условиях высокого давления и низкой температуры.

Поскольку углекислый газ склонен к гидратообразованию при низких давлениях, он быстрее, чем другие газы, образует гидраты. Затем выделенный углекислый газ может быть изолирован или сохранен в резервуарах в виде гидрата.

Чтобы сделать технологии улавливания углекислого газа на основе гидратов устойчивыми и жизнеспособными, необходимо обеспечить высокую стабильность гидратов, значительную скорость и глубину реакции их образования. Известно, что зарождение гидратов носит стохастический характер, а дальнейший их рост происходит относительно медленно. Таким образом, в настоящее время первостепенной задачей является уменьшение времени начала гидратообразования (времени индукции), увеличение скорости роста газовых гидратов и конверсии этого процесса. Достижению этих целей способствуют механические воздействия, такие как перемешивание или распыление/барботаж [4, 5] или присутствие некоторых промотирующих агентов (пористые среды [3, 6–11], наночастицы [12, 13] и химические промотирующие реагенты [14–16]).

Промоторы гидратообразования подразделяются на термодинамические и кинетические. Участвуя в образовании гидратов, термодинамические промоторы могут изменять/сдвигать равновесные условия образования гидратов в сторону более низких давлений и высоких температур по сравнению с исходными системами без промоторов, однако конкурируют с молекулами газа за полости в гидрате. В качестве термодинамических промоторов образования гидрата углекислого газа можно использовать различные вещества, например, циклопентан [17], тетра-*n*-бутил хлорид аммония [18] и тетрагидрофуран, которые способны стабилизировать гидраты CO_2 в условиях, близких к атмосферным [19–22]. Использование термодинамических промоторов позволяет получать газогидраты при более низком давлении и высокой температуре. Однако в этом случае снижается конверсия газа в гидрат. Кроме того, термодинамические промоторы не решают проблему медленного роста гидрата, а иногда даже усугубляют ее [14–16, 23–26].

Кинетические промоторы, напротив, в основном представляют собой добавки, которые помогают уменьшить время индукции и повысить скорость образования гидратов, но сами не участвуют в гидратообразовании. Таким образом, условия образования гидратов (температура и давление) и их структура не будут затронуты включением кинетических промоторов. Также кинетические промоторы добавляют в значительно меньших концентрациях по сравнению с термодинамическими, которые могут проявлять токсические свойства [27, 28]. Так, например, тетрагидрофуран, хорошо изученный термодинамический промотор образования гидрата, чаще всего используют в концентрации 5.6 моль %, что соответствует 19.1 масс. %, в то время как концентрации кинетических промоторов обычно составляют от 0.025 до 0.5 масс. % [22, 29–35].

К известным кинетическим промоторам относятся поверхностно-активные вещества (ПАВ) [36], среди которых наиболее эффективным и часто применяемым является анионный додецилсульфат натрия (SDS) [37-40]. Промотирующая активность анионных ПАВ, в том числе SDS, хорошо изучена и обычно принимается в качестве эталонного значения. Однако ПАВ оказывают негативное воздействие на окружающую среду, создавая экологические проблемы [38-40]. Поэтому разработка и применение биоразлагаемых реагентов на основе природных соединений, обладающих способностью эффективно промотировать гидратообразование, будут способствовать минимизации нагрузки на окружающую среду, а также повышению эффективности процессов улавливания углекислого газа.

Этим требованиям соответствуют промоторы на основе аминокислот, имеющих природное происхождение. Известно, что многие аминокислоты, такие как триптофан, метионин, лейцин и др., являются промоторами гидратообразования [41-50]. Однако вследствие меньшей эффективности промотирующей активности по сравнению с ПАВ аминокислоты используются в более высоких концентрациях. Для улучшения промотирующей активности аминокислот необходимо синтезировать их производные.

Ранее нашей научной группой были синтезированы и изучены этилендиаминтетраацетамид и бисамиды этилендиаминтетрауксусной кислоты в качестве эффективных промоторов образования гидрата метана [51, 52]. В продолжение изучения производных этилендиаминтетрауксусной кислоты в качестве потенциальных промоторов газогидратов без образования пены разработаны производные аминокислот на основе тетраамидов этилендиамина, которые показали очень хорошие результаты в качестве промоторов образования гидрата метана и углекислого газа [6, 53, 54].

В продолжение исследований в этом направлении в настоящей работе проведен синтез амидов лимонной и аминокислот и оценена кинетика образования гидрата углекислого газа при их использовании в качестве промоторов. Лимонная кислота является трехосновной карбоновой кислотой, содержащей одну гидроксильную группу, что удобно для осуществления модификации. Кроме того, она является безопасным и доступным соединением, а также имеет строение, отдаленно схожее со строением ранее изученной этилендиаминтетрауксусной кислоты.

1. Экспериментальная часть

1.1. Стандартная методика получения промоторов. Общая схема получения амидов лимонной и аминокислот представлена на рис. 1. В качестве исходного соединения использован доступный и нетоксичный триэтилцитрат, широко применяемый в пищевой, парфюмерной и косметической промышленности. Каждую аминокислоту перед введением в реакцию переводили в натриевую соль действием эквимольного количества гидроксида натрия на каждую карбоксильную группу аминокислоты. К 1 экв. триэтилцитрата добавляли 3 экв. натриевой соли аминокислоты в 50 % об. водном метаноле и перемешивали в течение 3 дней при 60 °С. По завершении реакции растворитель выпаривали при пониженном давлении в ротационном испарителе. Продукт промывали ацетоном и высушивали.

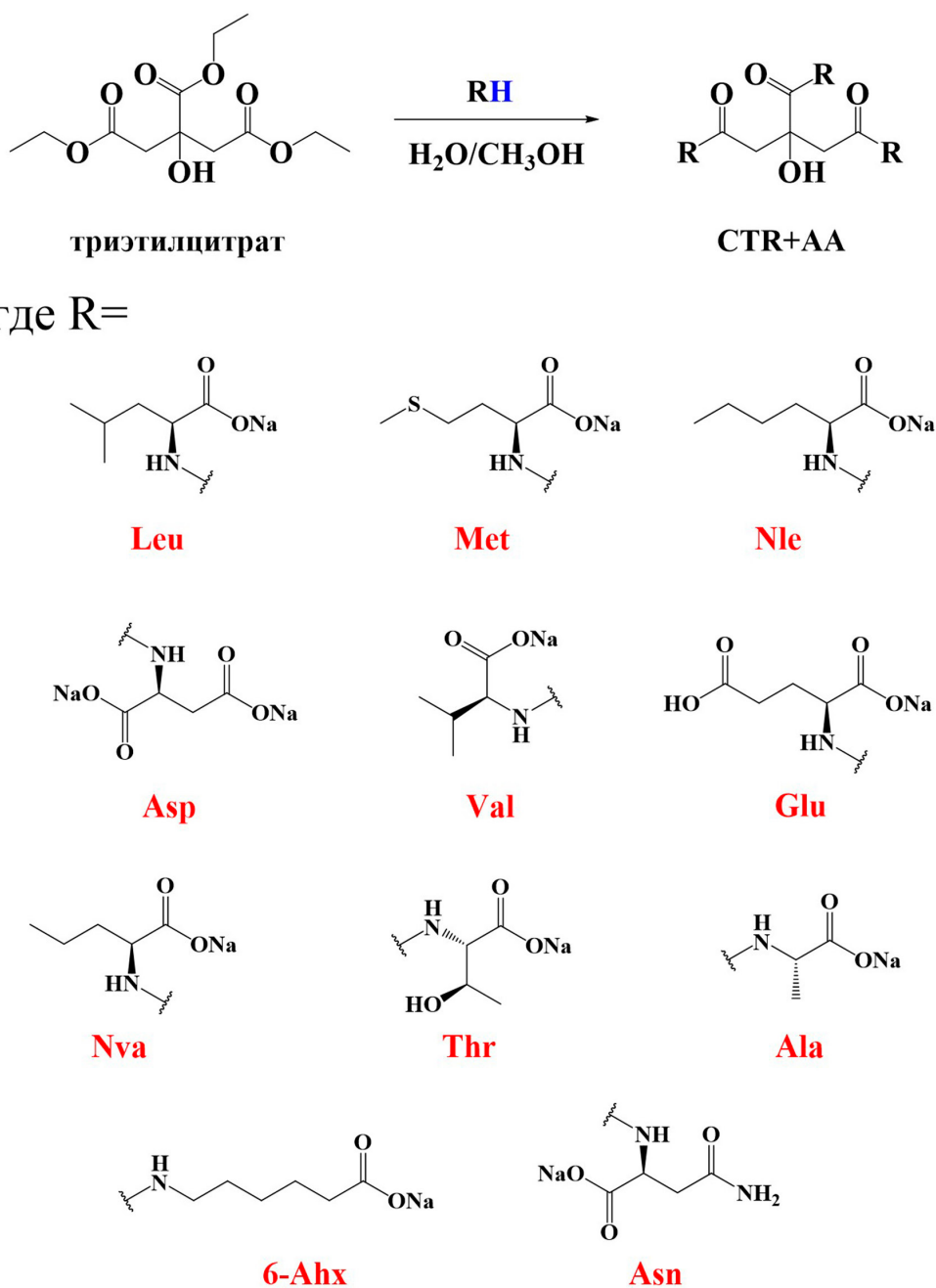


Рис. 1. Схема синтеза промоторов гидратообразования на основе амидов лимонной и аминокислот, где Leu – лейцин, Met – метионин, Nle – норлейцин, Asp – аспарагиновая кислота, Val – валин, Glu – глутаминовая кислота, Nva – норвалин, Thr – треонин, Ala – аланин, 6-Ahx – 6-аминогексановая кислота, Asn – аспарагин

Структура полученных амидов подтверждена методом ЯМР-спектроскопии. ^1H , ^{13}C ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Avance II (Bruker, Германия) с рабочей частотой 400.17 МГц (^1H) и 100.62 МГц (^{13}C) в D_2O . Остаточные сигналы H_2O использовали в качестве эталонов в спектрах ^1H .

Соотношение интегральных интенсивностей, химические сдвиги и мультиплетность всех сигналов однозначно подтверждают структуру полученных соединений.

CTR+Leu: выход соединения 96 %. ^1H NMR (δ , м.д.): 3.46 (m, 3H), 2.62 (m, 4H), 1.58 (m, 9H), 0.92 (m, 18H). ^{13}C NMR (δ , м.д.): 180.77, 179.58, 74.74, 62.65, 54.31, 46.19, 45.91, 42.49, 24.53, 22.48, 21.39.

CTR+Met: выход соединения 95 %. ^1H NMR (δ , м.д.): 3.33 (m, 3H), 2.56 (m, 10H), 2.11 (s, 9H), 1.83 (m, 6H). ^{13}C NMR (δ , м.д.): 183.18, 182.33, 179.66, 75.54, 55.59, 46.10, 34.49, 30.05, 14.43.

CTR+Nle: выход соединения 94 %. ^1H NMR (δ , м.д.): 3.66 (t, 3H), 2.55 (m, 4H), 1.80 (m, 6H), 1.34 (m, 12H), 0.90 (t, 9H). ^{13}C NMR (δ , м.д.): 179.62, 178.28, 176.58, 75.55, 55.30, 46.24, 45.98, 30.96, 26.80, 21.99, 13.30.

CTR+Asp: выход соединения 96 %. ^1H NMR (δ , м.д.): 3.72 (m, 3H), 2.60 (m, 10H). ^{13}C NMR (δ , м.д.): 179.02, 178.32, 177.97, 177.10, 74.79, 53.27, 46.25, 39.71.

CTR+Val: выход соединения 95 %. ^1H NMR (δ , м.д.): 3.48 (s, 3H), 2.62 (m, 4H), 2.19 (m, 3H), 0.95 (m, 18H). ^{13}C NMR (δ , м.д.): 179.62, 178.29, 176.30, 75.54, 60.96, 46.07, 29.89, 18.47, 16.98.

CTR+Glu: выход соединения 93 %. ^1H NMR (δ , м.д.): 3.43 (m, 3H), 2.47 (m, 4H), 2.19 (m, 6H), 2.86 (m, 6H). ^{13}C NMR (δ , м.д.): 182.29, 178.49, 178.33, 74.77, 55.48, 46.25, 34.06, 29.33.

CTR+Nva: выход соединения 92 %. ^1H NMR (δ , м.д.): 3.55 (m, 3H), 2.54 (m, 4H), 1.72 (m, 6H), 1.34 (m, 6H), 0.92 (t, 9H). ^{13}C NMR (δ , м.д.): 179.62, 178.27, 177.04, 74.78, 55.31, 46.23, 34.20, 18.29, 13.34.

CTR+Thr: выход соединения 87 %. ^1H NMR (δ , м.д.): δ 4.12 (m, 3H), 3.39 (m, 3H), 2.54 (m, 4H), 1.27 (d, 9H). ^{13}C NMR (δ , м.д.): 178.29, 177.05, 175.92, 74.78, 67.47, 61.22, 46.24, 19.61.

CTR+Ala: выход соединения 94 %. ^1H NMR (δ , м.д.): 3.63 (q, 3H), 2.53 (m, 4H), 1.38 (d, 9H). ^{13}C NMR (δ , м.д.): 179.61, 178.52, 178.28, 177.08, 74.75, 51.03, 46.23, 17.64.

CTR+6-Ahx: выход соединения 95 %. ^1H NMR (δ , м.д.): 2.94 (t, 6H), 2.54 (m, 4H), 2.19 (t, 6H), 1.58 (m, 12H), 1.36 (m, 6H). ^{13}C NMR (δ , м.д.): 183.97, 179.57, 75.48, 46.19, 45.91, 39.73, 37.49, 27.38, 25.71, 25.48.

CTR+Asn: выход соединения 90 %. ^1H NMR (δ , м.д.): 3.3 (m, 3H), 3.63 (m, 10H). ^{13}C NMR (δ , м.д.): 178.58, 178.31, 177.11, 176.18, 74.79, 52.84, 46.26, 38.53.

1.2. Эксперимент по образованию гидрата углекислого газа. Исследования гидратообразования углекислого газа в присутствии промоторов проводили с использованием автоклава высокого давления. Схема установки для проведения эксперимента по оценке эффективности промоторов образования гидратов представлена на рис. 2. Для этого использовали водные растворы промоторов с концентрацией 0.05 масс. %.

В автоклав высокого давления 8 объемом 284 мл добавляли 50 мл воды или раствора промотора, удаляли остаточный воздух из ячейки трехкратным продуванием исследуемым газом с давлением 0.5 МПа из баллона 1. Затем в автоклавную ячейку высокого давления 8 с помощью газового бустера (PSL Systemtechnik, Германия) 2 подавали давление до 3.5 МПа при температу-

ре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, начинали перемешивание со скоростью 400 об/мин с помощью верхнеприводной мешалки 5, после чего запускали систему сбора данных 11, которые регистрировали на локальном компьютере 12. Затем с помощью термостата 9 осуществляли цикл охлаждения от $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 1 ч с последующим переходом в изотермический режим при $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 8 ч . С целью обеспечения точности результатов для каждого образца проводилось не менее трех экспериментов. Степень превращения воды в гидрат углекислого газа рассчитывали по изменению давления в ячейке. Погрешности измерения температуры и давления составляют $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 0.005 МПа соответственно.

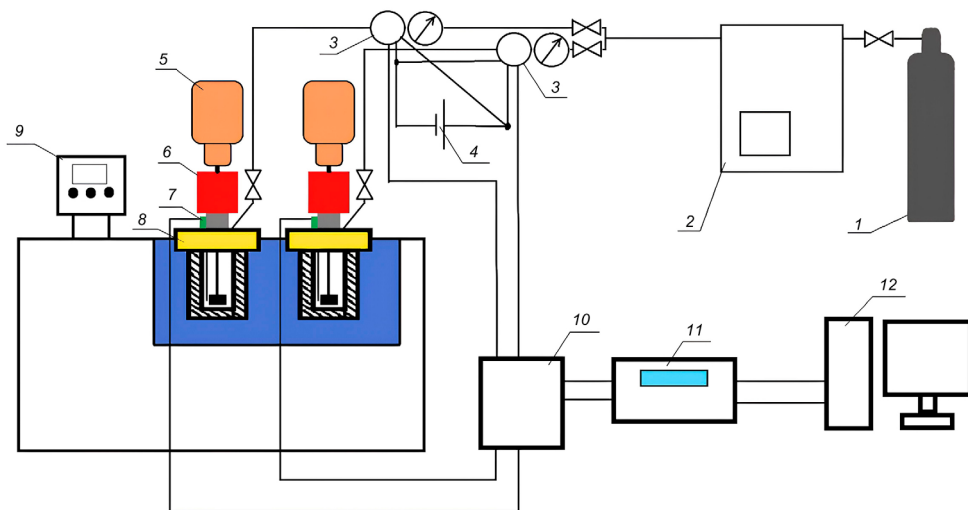


Рис. 2. Схема лабораторной установки для оценки эффективности промоторов образования гидратов: 1 – баллон углекислого газа, 2 – газовый бустер, 3 – датчик давления, 4 – источник постоянного тока, 5 – верхнеприводная мешалка, 6 – магнитная муфта, 7 – термопара, 8 – автоклавы высокой давления, 9 – термостат, 10 – коммутатор, 11 – прецизионный преобразователь сигнала, 12 – компьютер

Для расчета времени индукции использовали данные об изменении температуры и давления в камере в зависимости от времени. Время индукции определяли как продолжительность от момента пересечения равновесных условий образования гидрата углекислого газа, полученных по программе CSMGem [55], до момента начала образования гидрата, наблюдаемого в эксперименте, которое сопровождается резким падением давления, что наблюдалось на P – T -диаграмме. Для расчета коэффициента сжимаемости, который, в свою очередь, был использован в газовом уравнении состояния для расчета количества поглощенного газа и конверсии воды в гидрат углекислого газа, было применено уравнение Пенга–Робинсона [56].

Результаты исследований представлены как среднее значение и стандартное отклонение.

2. Результаты и их обсуждение

Изучена кинетика образования гидрата углекислого газа в присутствии 11-ти новых производных аминокислот. Влияние амидов этих аминокислот на кинетику образования гидрата углекислого газа оценивали по таким параметрам,

как время индукции и конверсия воды в гидрат. Промотирующие свойства производных аминокислот сравнивали с SDS и триптофаном, известными как эффективные промоторы, а также с дистиллированной водой. Результаты исследований представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Табл. 1

Время индукции и максимальная конверсия воды в гидрат при образовании гидрата углекислого газа в чистой воде и в присутствии SDS, триптофана и синтезированных амидов (CTR+AA) с массовой концентрацией 0.05 масс. %

Образец	Время индукции, мин	Конверсия воды в гидрат, %
Вода	283 ± 173	36 ± 3
SDS	40 ± 2	53.9 ± 0.6
Триптофан	202 ± 22	59.6 ± 0.3
CTR+Leu	30 ± 3	48 ± 4
CTR+Met	45 ± 13	49.2 ± 0.4
CTR+Nle	35 ± 4	57 ± 3
CTR+Asp	318 ± 4	47 ± 2
CTR+Val	46 ± 11	50 ± 3
CTR+Glu	34 ± 10	47 ± 1
CTR+Nva	113 ± 56	49.2 ± 0.9
CTR+Thr	42 ± 6	41 ± 3
CTR+Ala	177 ± 8	46 ± 2
CTR+6-Ahx	240 ± 11	31 ± 4
CTR+Asn	133 ± 5	49 ± 2

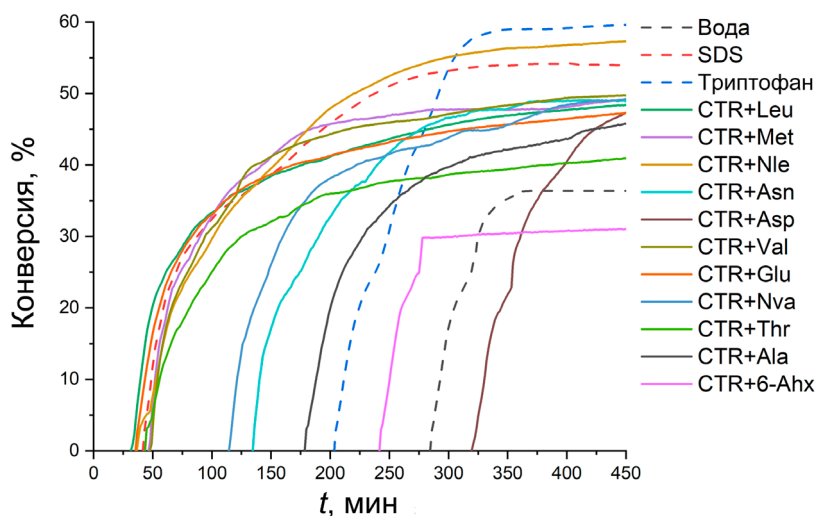


Рис. 3. Зависимость конверсии воды в гидрат от времени после пересечения равновесной кривой гидратообразования для чистой воды и 0.05 масс. % водных растворов SDS, триптофана и CTR+AA

Серьезными проблемами при образовании гидрата углекислого газа без использования промоторов являются продолжительное среднее время индукции (более 250 мин) с большим разбросом и низкое значение конверсии воды в гидрат (36 ± 3 %). Добавление триптофана почти в два раза увеличивает конверсию воды

в гидрат (до 59.6 ± 0.3 %), но лишь незначительно уменьшает время индукции (до 202 мин) и его стандартное отклонение. SDS значительно снижает время индукции (до 40 мин) и повышает конверсию (до 53.9 ± 0.6 %).

Добавление амидов лимонной и аминокислот (CTR+AA), за исключением CTR+6-Ahx, способствует увеличению конверсии воды в гидрат по сравнению с чистой водой. Для большинства растворов CTR+AA конверсия воды в гидрат находится в диапазоне 46–50 %, что выше значений для чистой воды (36 ± 3 %), но ниже значений конверсии в растворе триптофана (59.6 ± 0.3 %) и SDS (53.9 ± 0.6 %). Добавление CTR+Nle увеличивает конверсию до 57 ± 3 %, что соответствует поглощению 88 ммоль углекислого газа на 1 моль воды.

Время индукции для всех растворов CTR+AA, кроме CTR+Asp, ниже, чем для чистой воды. CTR+6-Ahx также характеризуется большим значением времени индукции (240 мин), которое выше, чем для раствора триптофана. Для растворов соединений CTR+Nva, CTR+Ala, CTR+Asn время индукции лежит в пределах 113–177 мин. В свою очередь, добавление CTR+Leu, CTR+Met, CTR+Nle, CTR+Val, CTR+Glu, CTR+Thr способствует значительному снижению времени индукции (до 30–46 мин), что сопоставимо со значением времени индукции раствора SDS (40 мин).

Из совокупности характеристик можно заключить, что растворы соединений CTR+Leu, CTR+Met, CTR+Val и CTR+Glu с концентрацией 0.05 масс. % могут быть использованы как эффективные промоторы образования гидрата углекислого газа, так как отличаются коротким временем индукции – 30, 45, 46 и 34 мин соответственно и способствуют достижению высоких значений конверсии (48 ± 4 , 49.2 ± 0.4 , 50 ± 3 и 47 ± 1 % для CTR+Leu, CTR+Met, CTR+Val и CTR+Glu соответственно).

Лидером среди синтезированных промоторов является CTR+Nle, для которого среднее значение конверсии воды в гидрат на 3.1 % выше, а время индукции на 5 мин меньше, чем для раствора SDS, однако эти различия являются статистически незначимыми. Раствор триптофана, хоть и обеспечивает наибольшую конверсию, характеризуется слишком длительным временем индукции (202 мин), которое в 5.8 раза больше времени индукции для раствора CTR+Nle, что является существенным недостатком и затрудняет использование триптофана в качестве эффективного промотора образования гидрата углекислого газа.

Заключение

Синтезированы и охарактеризованы 11 новых производных лимонной и аминокислот, которые способствуют улучшению кинетики образования гидрата углекислого газа. Показано, что растворы большинства синтезированных соединений с концентрацией 0.05 масс. % увеличивают поглощение углекислого газа до 70–77 ммоль газа на 1 моль воды, что соответствует конверсии воды в гидрат в диапазоне 46–50 %. Также добавление этих соединений существенно снижает время индукции, которое для большинства промоторов составляет 30–46 мин, что статистически достоверно ниже времени индукции раствора триптофана (202 мин) и чистой воды (283 мин). Наилучшие характеристики демонстрирует амид лимонной кислоты и норлейцина (CTR+Nle), что позволяет рассматривать

его в качестве потенциального высокоэффективного промотора образования гидрата углекислого газа, использующегося в малых концентрациях.

Благодарности. Работа выполнена в рамках программы Приоритет-2030 (исследование промотирующей активности полученных соединений) и за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект FZSM-2024-0003) (получение новых соединений).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. *Aminu M.D., Nabavi S.A., Rochelle C.A., Manovic V.* A review of developments in carbon dioxide storage // *Appl. Energy*. 2017. V. 208. P. 1389–1419. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.09.015>.
2. *Li L., Fan S., Chen Q., Yang G., Zhao J., Wei N., Wen Y.* Experimental and modeling phase equilibria of gas hydrate systems for post-combustion CO₂ capture // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2019. V. 96. P. 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.11.007>.
3. *Babu P., Kumar R., Linga P.* Pre-combustion capture of carbon dioxide in a fixed bed reactor using the clathrate hydrate process // *Energy*. 2013. V. 50. P. 364–373. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.10.046>.
4. *House K.Z., Schrag D.P., Harvey C.F., Lackner K.S.* Permanent carbon dioxide storage in deep-sea sediments // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2006. V. 103, No 33. P. 12291–12295. <https://doi.org/10.1073/pnas.0605318103>.
5. *Qureshi M.F., Atilhan M., Altamash T., Aparicio S., Aminnaji M., Tohidi B.* High-pressure gas hydrate autoclave hydraulic experiments and scale-up modeling on the effect of stirring RPM effect // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2017. V. 38. P. 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.12.023>.
6. *Chirkova Y.F., Varfolomeev M.A., Mirzakimov U.Zh., Gainullin S.E., Semenov M.E., Stoporev A.S., Pavelyev R.S.* Influence of kinetic promoters with different surface-active properties on methane and natural gas hydrate formation in porous media // *Fuel*. 2024. V. 369. Art. 131727. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131727>.
7. *Partoon B., Sabil K.M., Lau K.K., Lal B., Nasrifar K.* Production of gas hydrate in a semi-batch spray reactor process as a means for separation of carbon dioxide from methane // *Chem. Eng. Res. Des.* 2018. V. 138. P. 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.08.024>.
8. *Khlebnikov V.N., Antonov S.V., Mishin A.S., Liang M., Khamidullina I.V., Zobov P.M., Likhacheva N.V., Gushchin P.A.* Major factors influencing the generation of natural gas hydrate in porous media // *Nat. Gas Ind. B*. 2017. V. 4, No 6. P. 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2017.09.006>.
9. *Stoporev A., Kadyrov R., Adamova T., Statsenko E., Nguyen T.H., Yarakhmedov M., Semenov A., Manakov A.* Three-dimensional-printed polymeric cores for methane hydrate enhanced growth // *Polymers*. 2023. V. 15, No 10. Art. 2312. <https://doi.org/10.3390/polym15102312>.
10. *Adeyemo A., Kumar R., Linga P., Ripmeester J., Englezos P.* Capture of carbon dioxide from flue or fuel gas mixtures by clathrate crystallization in a silica gel column // *Int. J. Greenhouse Gas Control*. 2010. V. 4, No 3. P. 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.11.011>.

11. *Seo Y., Kang S.-P.* Enhancing CO₂ separation for pre-combustion capture with hydrate formation in silica gel pore structure // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 161, Nos 1–2. P. 308–312. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.032>.
12. *ZareNezhad B., Montazeri V., Rahimi M.* Experimental and theoretical investigations regarding the effect of chromium oxide nanoparticles on the CO₂ gas capture through gas hydrate process in petroleum industry // *Pet. Sci. Technol.* 2019. V. 37, No 8. P. 869–875. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1517166>.
13. *Li A., Luo D., Jiang L., Wang J., Zhou Y.* Experimental study on CO₂ hydrate formation in the presence of TiO₂, SiO₂, MWNTs nanoparticles // *Sep. Sci. Technol.* 2019. V. 54, No 15. P. 2498–2506. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1548481>.
14. *Nesterov A.N., Reshetnikov A.M.* New combination of thermodynamic and kinetic promoters to enhance carbon dioxide hydrate formation under static conditions // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 378. Art. 122165. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122165>.
15. *Hassan M.H.A., Sher F., Zarren G., Suleiman N., Tahir A.A., Snape C.E.* Kinetic and thermodynamic evaluation of effective combined promoters for CO₂ hydrate formation // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2020. V. 78. Art. 103313. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103313>.
16. *Daraboina N., von Solms N.* The combined effect of thermodynamic promoters tetrahydrofuran and cyclopentane on the kinetics of flue gas hydrate formation // *J. Chem. Eng. Data.* 2015. V. 60, No 2. P. 247–251. <https://doi.org/10.1021/je500529w>.
17. *Li S., Fan S., Wang J., Lang X., Wang Y.* Clathrate hydrate capture of CO₂ from simulated flue gas with cyclopentane/water emulsion // *Chin. J. Chem. Eng.* 2010. V. 18, No 2. P. 202–206. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60343-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60343-2).
18. *Zhong D.-L., Wang W.-C., Lu Y.-Y., Yan J.* Using tetra-*n*-butyl ammonium chloride semiclathrate hydrate for methane separation from low-concentration coal mine gas // *Energy Procedia.* 2017. V. 105. P. 4854–4858. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.961>.
19. *Kumar A., Veluswamy H.P., Kumar R., Linga P.* Kinetic promotion of mixed methane–THF hydrate by additives: Opportune to energy storage // *Energy Procedia.* 2019. V. 158. P. 5287–5292. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.647>.
20. *Veluswamy H.P., Premasinghe K.P., Linga P.* CO₂ hydrates – effect of additives and operating conditions on the morphology and hydrate growth // *Energy Procedia.* 2017. V. 105. P. 5048–5054. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1019>.
21. *Torré J.-P., Ricaurte M., Dicharry C., Broseta D.* CO₂ enclathration in the presence of water-soluble hydrate promoters: Hydrate phase equilibria and kinetic studies in quiescent conditions // *Chem. Eng. Sci.* 2012. V. 82. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.07.025>.
22. *Phan A., Schlösser H., Striolo A.* Molecular mechanisms by which tetrahydrofuran affects CO₂ hydrate growth: Implications for carbon storage // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 418. Art. 129423. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129423>.
23. *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. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02786>.
24. *Mech D., Gupta P., Sangwai J.S.* Kinetics of methane hydrate formation in an aqueous solution of thermodynamic promoters (THF and TBAB) with and without kinetic promoter (SDS) // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2016. V. 35, Pt. B. P. 1519–1534. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.06.013>.
25. *Partoon B., Javanmardi J.* Effect of mixed thermodynamic and kinetic hydrate promoters on methane hydrate phase boundary and formation kinetics // *J. Chem. Eng. Data.* 2013. V. 58, No 3. P. 501–509. <https://doi.org/10.1021/je301153t>.

26. *Pahlavanzadeh H., Hassan H., Pourranjbar M.* Hydrate dissociation conditions of CH₄ in the presence of TBANO₃ and cyclopentane promoter mixture: Thermodynamic modeling and experimental measurement // *J. Chem. Eng. Data.* 2020. V. 65, No 4. P. 1927–1935. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01108>.
27. *Yao Y., Guan J., Tang P., Jiao H., Lin C., Wang J., Lu Z., Min H., Gao H.* Assessment of toxicity of tetrahydrofuran on the microbial community in activated sludge // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101, No 14. P. 5213–5221. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.051>.
28. *Hermida S.A.S., Possari E.P.M., Souza D.B., de Arruda Campos I.P., Gomes O.F., Di Mascio P., Medeiros M.H.G., Loureiro A.P.M.* 2'-Deoxyguanosine, 2'-deoxycytidine, and 2'-deoxyadenosine adducts resulting from the reaction of tetrahydrofuran with DNA bases // *Chem. Res. Toxicol.* 2006. V. 19, No 7. P. 927–936. <https://doi.org/10.1021/tx060033d>.
29. *Liu X., Li Y., Chen G.-J., Chen D.-Y., Sun B., Yin Z.* Coupling amino acid with THF for the synergistic promotion of CO₂ hydrate micro kinetics: Implication for hydrate-based CO₂ sequestration // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2023. V. 11, No 15. P. 6057–6069. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c00593>.
30. *Kim S., Lee S.H., Kang Y.T.* Characteristics of CO₂ hydrate formation/dissociation in H₂O + THF aqueous solution and estimation of CO₂ emission reduction by district cooling application // *Energy.* 2017. V. 120. P. 362–373. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.086>.
31. *Delahaye A., Fournaison L., Marinhas S., Chatti I., Petitet J.-P., Dalmazzone D., Fürst W.* Effect of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO₂ hydrates applied to secondary refrigeration // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45, No 1. P. 391–397. <https://doi.org/10.1021/ie050356p>.
32. *Sun Q., Kang Y.T.* Experimental correlation for the formation rate of CO₂ hydrate with THF (tetrahydrofuran) for cooling application // *Energy.* 2015. V. 91. P. 712–719. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.089>.
33. *Liu X., Ren J., Chen D., Yin Z.* Comparison of SDS and L-methionine in promoting CO₂ hydrate kinetics: Implication for hydrate-based CO₂ storage // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 438. Art. 135504. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135504>.
34. *Molokitina N.S., Nesterov A.N., Podenko L.S., Reshetnikov A.M.* Carbon dioxide hydrate formation with SDS: Further insights into mechanism of gas hydrate growth in the presence of surfactant // *Fuel.* 2019. V. 235. P. 1400–1411. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.126>.
35. *Deng X.-Y., Yang Y., Zhong D.-L., Li X.-Y., Ge B.-B., Yan J.* New insights into the kinetics and morphology of CO₂ hydrate formation in the presence of sodium dodecyl sulfate // *Energy Fuels.* 2021. V. 35, No 17. P. 13877–13888. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01494>.
36. *Dashti H., Yew L.Z., Lou X.* Recent advances in gas hydrate-based CO₂ capture // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2015. V. 23. P. 195–207. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.01.033>.
37. *Zhong Y., Rogers R.E.* Surfactant effects on gas hydrate formation // *Chem. Eng. Sci.* 2000. V. 55, No 19. P. 4175–4187. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00072-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00072-5).
38. *Farhadian A., Heydari A., Maddah M., Hosseini M.S., Sadeh E., Peyvandi K., Varaminian F.* Renewable biosurfactants for energy-efficient storage of methane: An experimental and computational investigation // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 427. Art. 131723. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131723>.
39. *He Y., Sun M.-T., Chen C., Zhang G.-D., Chao K., Lin Y., Wang F.* Surfactant-based promotion to gas hydrate formation for energy storage // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7, No 38. P. 21634–21661. <https://doi.org/10.1039/C9TA07071K>.

40. Mohammadi A., Babakhanpour N., Javidani A.M., Ahmadi G. Corn's dextrin, a novel environmentally friendly promoter of methane hydrate formation // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 336. Art. 116855. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116855>.
41. Veluswamy H.P., Bhattacharjee G., Liao J., Linga P. Macroscopic kinetic investigations on mixed natural gas hydrate formation for gas storage application // *Energy Fuels*. 2020. V. 34, No 12. P. 15257–15269. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01862>.
42. Khandelwal H., Qureshi M.F., Zheng J., Venkataraman P., Barckholtz T.A., Mhadeshwar A.B., Linga P. Effect of L-tryptophan in promoting the kinetics of carbon dioxide hydrate formation // *Energy Fuels*. 2021. V. 35, No 1. P. 649–658. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03709>.
43. Bhavya T., Sai Kiran B., Prasad P.S.R. The role of stirring and amino acid mixtures to surpass the sluggishness of CO₂ hydrates // *Energy Fuels*. 2021. V. 35, No 17. P. 13937–13944. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01830>.
44. 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. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00502>.
45. Sai Kiran B., Bhavya T., Prasad P.S.R. Collective impact of amino acids on clathrate hydrates of the CO₂ + CH₄ gas mixture // *Energy Fuels*. 2022. V. 36, No 18. P. 10618–10626. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01329>.
46. Pandey J.S., Daas Y.J., Karcz A.P., von Solms N. Methane hydrate formation behavior in the presence of selected amino acids // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1580, No 1. Art. 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1580/1/012003>.
47. Li Y., Yin Z., Lu H., Xu C., Liu X., Huang H., Chen D., Linga P. Evaluation of amino acid L-leucine as a kinetic promoter for CO₂ sequestration as hydrate: A kinetic and morphological study // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11, No 6. Art. 111363. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111363>.
48. Srivastava S., Kollemparembil A.M., Zettel V., Claßen T., Gatternig B., Delgado A., Hitzmann B. Experimental investigation of CO₂ uptake in CO₂ hydrates formation with amino acids as kinetic promoters and its dissociation at high temperature // *Sci. Rep.* 2022. V. 12, No 1. Art. 8359. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-12538-1>.
49. Prasad P.S.R., Sai Kiran B. Are the amino acids thermodynamic inhibitors or kinetic promoters for carbon dioxide hydrates? // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2018. V. 52. P. 461–466. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.02.001>.
50. Pandey J.S., Daas Y.J., von Solms N. Screening of amino acids and surfactant as hydrate promoter for CO₂ capture from flue gas // *Processes*. 2020. V. 8, No 1. Art. 124. <https://doi.org/10.3390/pr8010124>.
51. Farhadian A., Varfolomeev M., Abdelhay Z., Emelianov D., Delaunay A., Dalmazzone D., Accelerated methane hydrate formation by ethylene diamine tetraacetamide as an efficient promoter for methane storage without foam formation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58, No 19. P. 7752–7760. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00803>.
52. 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. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03381>.
53. Gainullin S.E., Farhadian A., Kazakova P.Y., Semenov M.E., Chirkova Y.F., Heydari A., Pavelyev R.S., Varfolomeev M.A. Novel amino acid derivatives for efficient methane solidification storage via clathrate hydrates without foam formation // *Energy Fuels*. 2023. V. 37, No 4. P. 3208–3217. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03923>.

54. Gainullin S.E., Kazakova P.Y., Pavelyev R.S., Chirkova Y.F., Semenov M.E., Varfolomeev M.A. Comparison of the promoting activity of amides of ethylenediaminetetraacetic acid and some amino acids in the nucleation and growth of hydrates of methane and carbon dioxide // Chem. Technol. Fuels Oils. 2023. V. 59, No 4. P. 726–731. <https://doi.org/10.1007/s10553-023-01576-8>.
55. Ballard A.L., Sloan E.D., Jr. The next generation of hydrate prediction: An overview // J. Supramol. Chem. 2002. V. 2, Nos 4–5. P. 385–392. [https://doi.org/10.1016/S1472-7862\(03\)00063-7](https://doi.org/10.1016/S1472-7862(03)00063-7).
56. Малышев В.Л., Мусеева Е.Ф., Калиновский Ю.В. Расчет коэффициента сверхсжимаемости основных компонент природного газа методом молекулярной динамики // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330, № 11. С. 121–129. <https://doi.org/10.18799/24131830/2019/11/2356>.

Поступила в редакцию 08.08.2024

Принята к публикации 05.09.2024

Гайнуллин Шамиль Эдуардович, младший научный сотрудник НИЛ Гидратных технологий утилизации и хранения парниковых газов Института геологии и нефтегазовых технологий; аспирант кафедры «Органической химии имени академика А.Е. Арбузова» Института нефти, химии и нанотехнологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

Казанский национальный исследовательский технологический университет
ул. Карла Маркса, д. 68, г. Казань, 420015, Россия
E-mail: gse.suns@gmail.com

Казакова Полина Юрьевна, лаборант-исследователь НИЛ Гидратных технологий утилизации и хранения парниковых газов Института геологии и нефтегазовых технологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: kpolina2288@gmail.com

Павельев Роман Сергеевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИЛ Гидратных технологий утилизации и хранения парниковых газов Института геологии и нефтегазовых технологий; доцент кафедры «Органической химии имени академика А.Е. Арбузова» Института нефти, химии и нанотехнологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

Казанский национальный исследовательский технологический университет
ул. Карла Маркса, д. 68, г. Казань, 420015, Россия
E-mail: rpavelyev@gmail.com

Тавочкин Владимир Максимович, лаборант НИЛ Гидратных технологий утилизации и хранения парниковых газов Института геологии и нефтегазовых технологий

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

Варфоломеев Михаил Алексеевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИЛ Гидратных технологий утилизации и хранения парниковых газов, заведующий кафедрой разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов Института геологии и нефтегазовых технологий

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

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.4.640-657

Promoters of Carbon Dioxide Hydrate Formation Derived from Citric and Amino Acids*S.E. Gainullin^{a,b*}, P.Yu. Kazakova^{a**}, R.S. Pavelyev^{a,b***}, V.M. Tavochkin^{a****},
M.A. Varfolomeev^{a*****}*^aKazan Federal University, Kazan, 420008 Russia^bKazan National Research Technological University, Kazan, 420015 RussiaE-mail: ^{*}*gse.suns@gmail.com*, ^{**}*kpolina2288@gmail.com*, ^{***}*rpavelyev@gmail.com*,
^{****}*vova.tvachkin@yandex.ru*, ^{*****}*mikhail.varfolomeev@kpfu.ru*

Received August 8, 2024; Accepted September 5, 2024

Abstract

Novel amides of some amino and citric acids were synthesized and studied for their ability to improve the kinetics of carbon dioxide hydrate formation. It was demonstrated that these compounds can be effective promoters of hydrate formation, even at low concentrations. The addition of citric acid and norleucine amide (CTR+Nle) increased the water-to-hydrate conversion and significantly reduced the induction time. At a concentration of 0.05 wt. %, the conversion rate reached 57 ± 3 %, which is 21 and 3.1 % higher than in water without additives and sodium dodecyl sulfate (SDS) solution, respectively. In the presence of CTR+Nle, the induction time decreased to 35 min, which is an 8.1-fold reduction compared to water without additives, as well as 5.8-fold less than with tryptophan solution known as a promoter of carbon dioxide hydrate formation.

Keywords: gas hydrates, carbon dioxide hydrates, greenhouse gas storage, hydrate formation promotion, amino acids, citric acid, kinetic promoters of hydrate formation, carbon dioxide capture

Acknowledgments. The research on the promoter activity of the obtained compounds was supported by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030), and the synthesis of new compounds was funded by the subsidy allocated to Kazan Federal University for the state assignment in the sphere of scientific activities (project no. FZSM-2024-0003).

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Figure Captions

Fig. 1. Reaction scheme for the synthesis of hydrate formation promoters from citric and amino acid amides, where Leu – leucine, Met – methionine, Nle – norleucine, Asp – aspartic acid, Val – valine, Glu – glutamic acid, Nva – norvaline, Thr – threonine, Ala – alanine, 6-Ahx – 6-aminohexanoic acid, Asn – asparagine.

Fig. 2. Schematic diagram of the laboratory setup for assessing of the effectiveness of hydrate formation promoters: 1 – carbon dioxide cylinder, 2 – gas booster, 3 – pressure sensor, 4 – DC source, 5 – overhead stirrer, 6 – magnetic coupling, 7 – thermocouple, 8 – high-pressure autoclave cell, 9 – thermostat, 10 – switcher, 11 – precision signal converter, 12 – PC.

Fig. 3. Dependence of the water-to-hydrate conversion on time after the equilibrium curve of hydrate formation is exceeded for water without additives and 0.05 wt. % aqueous solutions of SDS, tryptophan, and CTR+AA.

References

1. Aminu M.D., Nabavi S.A., Rochelle C.A., Manovic V. A review of developments in carbon dioxide storage. *Appl. Energy*, 2017, vol. 208, pp. 1389–1419. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.09.015>.
2. Li L., Fan S., Chen Q., Yang G., Zhao J., Wei N., Wen Y. Experimental and modeling phase equilibria of gas hydrate systems for post-combustion CO₂ capture. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2019, vol. 96, pp. 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.11.007>.
3. Babu P., Kumar R., Linga P. Pre-combustion capture of carbon dioxide in a fixed bed reactor using the clathrate hydrate process. *Energy*, 2013, vol. 50, pp. 364–373. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.10.046>.
4. House K.Z., Schrag D.P., Harvey C.F., Lackner K.S. Permanent carbon dioxide storage in deep-sea sediments. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2006, vol. 103, no. 33, pp. 12291–12295. <https://doi.org/10.1073/pnas.0605318103>.
5. Qureshi M.F., Atilhan M., Altamash T., Aparicio S., Aminnaji M., Tohidi B. High-pressure gas hydrate autoclave hydraulic experiments and scale-up modeling on the effect of stirring RPM effect. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 2017, vol. 38, pp. 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.12.023>.
6. Chirkova Y.F., Varfolomeev M.A., Mirzakimov U.Zh., Gainullin S.E., Semenov M.E., Stoporev A.S., Pavelyev R.S. Influence of kinetic promoters with different surface-active properties on methane and natural gas hydrate formation in porous media. *Fuel*, 2024, vol. 369, art. 131727. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131727>.
7. Partoon B., Sabil K.M., Lau K.K., Lal B., Nasrifar K. Production of gas hydrate in a semi-batch spray reactor process as a means for separation of carbon dioxide from methane. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2018, vol. 138, pp. 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.08.024>.
8. Khlebnikov V.N., Antonov S.V., Mishin A.S., Liang M., Khamidullina I.V., Zobov P.M., Likhacheva N.V., Gushchin P.A. Major factors influencing the generation of natural gas hydrate in porous media. *Nat. Gas Ind. B*, 2017, vol. 4, no. 6, pp. 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2017.09.006>.
9. Stoporev A., Kadyrov R., Adamova T., Statsenko E., Nguyen T.H., Yarakhmedov M., Semenov A., Manakov, A. Three-dimensional-printed polymeric cores for methane hydrate enhanced growth. *Polymers*, 2023, vol. 15, no. 10, art. 2312. <https://doi.org/10.3390/polym15102312>.
10. Adeyemo A., Kumar R., Linga P., Ripmeester J., Englezos P. Capture of carbon dioxide from flue or fuel gas mixtures by clathrate crystallization in a silica gel column. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2010, vol. 4, no. 3, pp. 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.11.011>.
11. Seo Y., Kang S.-P. Enhancing CO₂ separation for pre-combustion capture with hydrate formation in silica gel pore structure. *Chem. Eng. J.*, 2010, vol. 161, nos. 1–2, pp. 308–312. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.032>.
12. ZareNezhad B., Montazeri V., Rahimi M. Experimental and theoretical investigations regarding the effect of chromium oxide nanoparticles on the CO₂ gas capture through gas hydrate process in petroleum industry. *Pet. Sci. Technol.*, 2019, vol. 37, no. 8, pp. 869–875. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1517166>.
13. Li A., Luo D., Jiang L., Wang J., Zhou Y. Experimental study on CO₂ hydrate formation in the presence of TiO₂, SiO₂, MWNTs nanoparticles. *Sep. Sci. Technol.*, 2019, vol. 54, no. 15, pp. 2498–2506. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1548481>.
14. Nesterov A.N., Reshetnikov A.M. New combination of thermodynamic and kinetic promoters to enhance carbon dioxide hydrate formation under static conditions. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 378, art. 122165. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122165>.
15. Hassan M.H.A., Sher F., Zarren G., Suleiman N., Tahir A.A., Snape C.E. Kinetic and thermodynamic evaluation of effective combined promoters for CO₂ hydrate formation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 2020, vol. 78, art. 103313. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103313>.
16. Daraboina N., von Solms N. The combined effect of thermodynamic promoters tetrahydrofuran and cyclopentane on the kinetics of flue gas hydrate formation. *J. Chem. Eng. Data*, 2015, vol. 60, no. 2, pp. 247–251. <https://doi.org/10.1021/je500529w>.

17. Li S., Fan S., Wang J., Lang X., Wang Y. Clathrate hydrate capture of CO₂ from simulated flue gas with cyclopentane/water emulsion. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2010, vol. 18, no. 2, pp. 202–206. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60343-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60343-2).
18. Zhong D.-L., Wang W.-C., Lu Y.-Y., Yan J. Using tetra-*n*-butyl ammonium chloride semiclathrate hydrate for methane separation from low-concentration coal mine gas. *Energy Procedia*, 2017, vol. 105, pp. 4854–4858. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.961>.
19. Kumar A., Veluswamy H.P., Kumar R., Linga P. Kinetic promotion of mixed methane–THF hydrate by additives: Opportune to energy storage. *Energy Procedia*, 2019, vol. 158, pp. 5287–5292. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.647>.
20. Veluswamy H.P., Premasinghe K.P., Linga P. CO₂ hydrates – effect of additives and operating conditions on the morphology and hydrate growth. *Energy Procedia*, 2017, vol. 105, pp. 5048–5054. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1019>.
21. Torr  J.-P., Ricaurte M., Dicharry C., Broseta D. CO₂ enclathration in the presence of water–soluble hydrate promoters: Hydrate phase equilibria and kinetic studies in quiescent conditions. *Chem. Eng. Sci.*, 2012, vol. 82, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.07.025>.
22. Phan A., Schl sser H., Striolo A. Molecular mechanisms by which tetrahydrofuran affects CO₂ hydrate growth: Implications for carbon storage. *Chem. Eng. J.*, 2021, vol. 418, art. 129423. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129423>.
23. 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. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02786>.
25. Mech D., Gupta P., Sangwai J.S. Kinetics of methane hydrate formation in an aqueous solution of thermodynamic promoters (THF and TBAB) with and without kinetic promoter (SDS). *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 2016, vol. 35, pt. B, pp. 1519–1534. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.06.013>.
25. Partoon B., Javanmardi J. Effect of mixed thermodynamic and kinetic hydrate promoters on methane hydrate phase boundary and formation kinetics. *J. Chem. Eng. Data*, 2013, vol. 58, no. 3, pp. 501–509. <https://doi.org/10.1021/je301153t>.
26. Pahlavanzadeh H., Hassan H., Pourranjbar M. Hydrate dissociation conditions of CH₄ in the presence of TBANO₃ and cyclopentane promoter mixture: Thermodynamic modeling and experimental measurement. *J. Chem. Eng. Data*, 2020, vol. 65, no. 4, pp. 1927–1935. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01108>.
27. Yao Y., Guan J., Tang P., Jiao H., Lin C., Wang J., Lu Z., Min H., Gao H. Assessment of toxicity of tetrahydrofuran on the microbial community in activated sludge. *Bioresour. Technol.*, 2010, vol. 101, no. 14, pp. 5213–5221. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.051>.
28. Hermida S.A.S., Possari E.P.M., Souza D.B., de Arruda Campos I.P., Gomes O.F., Di Mascio P., Medeiros M.H.G., Loureiro A.P.M. 2'-Deoxyguanosine, 2'-deoxycytidine, and 2'-deoxyadenosine adducts resulting from the reaction of tetrahydrofuran with DNA bases. *Chem. Res. Toxicol.*, 2006, vol. 19, no. 7, pp. 927–936. <https://doi.org/10.1021/tx060033d>.
29. Liu X., Li Y., Chen G.-J., Chen D.-Y., Sun B., Yin Z. Coupling amino acid with THF for the synergistic promotion of CO₂ hydrate micro kinetics: Implication for hydrate-based CO₂ sequestration. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2023, vol. 11, no. 15, pp. 6057–6069. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c00593>.
30. Kim S., Lee S.H., Kang Y.T. Characteristics of CO₂ hydrate formation/dissociation in H₂O + THF aqueous solution and estimation of CO₂ emission reduction by district cooling application. *Energy*, 2017, vol. 120, pp. 362–373. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.086>.
31. Delahaye A., Fournaison L., Marinhas S., Chatti I., Petitet J.-P., Dalmazzone D., Fürst W. Effect of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO₂ hydrates applied to secondary refrigeration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, vol. 45, no. 1, pp. 391–397. <https://doi.org/10.1021/ie050356p>.
32. Sun Q., Kang Y.T. Experimental correlation for the formation rate of CO₂ hydrate with THF (tetrahydrofuran) for cooling application. *Energy*, 2015, vol. 91, pp. 712–719. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.089>.

33. Liu X., Ren J., Chen D., Yin Z. Comparison of SDS and L-methionine in promoting CO₂ hydrate kinetics: Implication for hydrate-based CO₂ storage. *Chem. Eng. J.*, 2022, vol. 438, art. 135504. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135504>.
34. Molokitina N.S., Nesterov A.N., Podenko L.S., Reshetnikov A.M. Carbon dioxide hydrate formation with SDS: Further insights into mechanism of gas hydrate growth in the presence of surfactant. *Fuel*, 2019, vol. 235, pp. 1400–1411. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.126>.
35. Deng X.-Y., Yang Y., Zhong D.-L., Li X.-Y., Ge B.-B., Yan J. New insights into the kinetics and morphology of CO₂ hydrate formation in the presence of sodium dodecyl sulfate. *Energy Fuels*, 2021, vol. 35, no. 17, pp. 13877–13888. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01494>.
36. Dashti H., Yew L.Z., Lou X. Recent advances in gas hydrate-based CO₂ capture. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 2015, vol. 23, pp. 195–207. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.01.033>.
37. Zhong Y., Rogers R.E. Surfactant effects on gas hydrate formation. *Chem. Eng. Sci.*, 2000, vol. 55, no. 19, pp. 4175–4187. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00072-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00072-5).
38. Farhadian A., Heydari A., Maddah M., Hosseini M.S., Sadeh E., Peyvandi K., Varaminian F. Renewable biosurfactants for energy-efficient storage of methane: An experimental and computational investigation. *Chem. Eng. J.*, 2022, vol. 427, art. 131723. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131723>.
39. He Y., Sun M.-T., Chen C., Zhang G.-D., Chao K., Lin Y., Wang F. Surfactant-based promotion to gas hydrate formation for energy storage. *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, no. 38, pp. 21634–21661. <https://doi.org/10.1039/C9TA07071K>.
40. Mohammadi A., Babakhanpour N., Javidani A.M., Ahmadi G. Corn's dextrin, a novel environmentally friendly promoter of methane hydrate formation. *J. Mol. Liq.*, 2021, vol. 336, art. 116855. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116855>.
41. Veluswamy H.P., Bhattacharjee G., Liao J., Linga P. Macroscopic kinetic investigations on mixed natural gas hydrate formation for gas storage application. *Energy Fuels*, 2020, vol. 34, no. 12, pp. 15257–15269. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01862>.
42. Khandelwal H., Qureshi M.F., Zheng J., Venkataraman P., Barckholtz T.A., Mhadeshwar A.B., Linga P. Effect of L-tryptophan in promoting the kinetics of carbon dioxide hydrate formation. *Energy Fuels*, 2021, vol. 35, no. 1, pp. 649–658. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03709>.
43. Bhavya T., Sai Kiran B., Prasad P.S.R. The role of stirring and amino acid mixtures to surpass the sluggishness of CO₂ hydrates. *Energy Fuels*, 2021, vol. 35, no. 17, pp. 13937–13944. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01830>.
44. 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. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00502>.
45. Sai Kiran B., Bhavya T., Prasad P.S.R. Collective impact of amino acids on clathrate hydrates of the CO₂ + CH₄ gas mixture. *Energy Fuels*, 2022, vol. 36, no. 18, pp. 10618–10626. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01329>.
46. Pandey J.S., Daas Y.J., Karcz A.P., von Solms N. Methane hydrate formation behavior in the presence of selected amino acids. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2020, vol. 1580, no. 1, art. 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1580/1/012003>.
47. Li Y., Yin Z., Lu H., Xu C., Liu X., Huang H., Chen D., Linga P. Evaluation of amino acid L-leucine as a kinetic promoter for CO₂ sequestration as hydrate: A kinetic and morphological study. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2023, vol. 11, no. 6, art. 111363. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111363>.
48. Srivastava S., Kollemparembil A.M., Zettel V., Claßen T., Gatternig B., Delgado A., Hitzmann B. Experimental investigation of CO₂ uptake in CO₂ hydrates formation with amino acids as kinetic promoters and its dissociation at high temperature. *Sci. Rep.*, 2022, vol. 12, no. 1, art. 8359. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-12538-1>.
49. Prasad P.S.R., Sai Kiran B. Are the amino acids thermodynamic inhibitors or kinetic promoters for carbon dioxide hydrates? *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 2018, vol. 52, pp. 461–466. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.02.001>.
50. Pandey J.S., Daas Y.J., von Solms N. Screening of amino acids and surfactant as hydrate promoter for CO₂ capture from flue gas. *Processes*, 2020, vol. 8, no. 1, art. 124. <https://doi.org/10.3390/pr8010124>.

51. Farhadian A., Varfolomeev M., Abdelhay Z., Emelianov D., Delaunay A., Dalmazzone D., Accelerated methane hydrate formation by ethylene diamine tetraacetamide as an efficient promoter for methane storage without foam formation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, vol. 58, no. 19, pp. 7752–7760. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00803>.
52. 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. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03381>.
53. Gainullin S.E., Farhadian A., Kazakova P.Y., Semenov M.E., Chirkova Y.F., Heydari A., Pavelyev R.S., Varfolomeev M.A. Novel amino acid derivatives for efficient methane solidification storage via clathrate hydrates without foam formation. *Energy Fuels*, 2023, vol. 37, no. 4, pp. 3208–3217. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03923>.
54. Gainullin S.E., Kazakova P.Y., Pavelyev R.S., Chirkova Y.F., Semenov M.E., Varfolomeev M.A. Comparison of the promoting activity of amides of ethylenediaminetetraacetic acid and some amino acids in the nucleation and growth of hydrates of methane and carbon dioxide. *Chem. Technol. Fuels Oils*, 2023, vol. 59, no. 4, pp. 726–731. <https://doi.org/10.1007/s10553-023-01576-8>.
55. Ballard A.L., Sloan E.D., Jr. The next generation of hydrate prediction: An overview. *J. Supramol. Chem.*, 2002, vol. 2, nos. 4–5, pp. 385–392. [https://doi.org/10.1016/S1472-7862\(03\)00063-7](https://doi.org/10.1016/S1472-7862(03)00063-7).
56. Malyshev V.L., Moiseeva E.F., Kalinovskii Y.V. Calculating the compressibility factor of main natural gas components using molecular dynamics simulations. *Vestn. Tomsk. Politekh. Univ. Inzh. Georesur.*, 2019, vol. 330, no. 11, pp. 121–129. <https://doi.org/10.18799/24131830/2019/11/2356>. (In Russian)

⟨ **Для цитирования:** Гайнуллин Ш.Э., Казакова П.Ю., Павельев Р.С., Тавочкин В.М., Варфоломеев М.А. Промоторы образования гидрата углекислого газа на основе производных лимонной и аминокислот // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 4. С. 640–657. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.4.640-657>. ⟩

⟨ **For citation:** Gainullin S.E., Kazakova P.Yu., Pavelyev R.S., Tavochkin V.M., Varfolomeev M.A. Promoters of carbon dioxide hydrate formation derived from citric and amino acids. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 4, pp. 640–657. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.4.640-657>. (In Russian) ⟩