

ОПТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ТЕХНОЛОГИИ  
OPTICAL ENGINEERING

doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-4-669-675

УДК 543.421/.424

Определение типа действия ингибиторов гидратообразования  
по их инфракрасным спектрамЮлия Сергеевна Ворожцова<sup>1</sup>✉, Татьяна Николаевна Носенко<sup>2</sup>,  
Майя Валерьевна Успенская<sup>3</sup><sup>1,2,3</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация<sup>1</sup> [leta-x@mail.ru](mailto:leta-x@mail.ru)✉, <https://orcid.org/0009-0006-1359-1235><sup>2</sup> [tata-nostra@yandex.ru](mailto:tata-nostra@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4159-133X><sup>3</sup> [mv\\_uspenskaya@itmo.ru](mailto:mv_uspenskaya@itmo.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>**Аннотация**

**Введение.** Исследованы отличия инфракрасных спектров ингибиторов гидратообразования термодинамического и кинетического типов действия. Предложен метод определения типа действия ингибитора гидратообразования по его инфракрасному спектру. Актуальность предложенного метода обусловлена его экспрессностью в сравнении с тестированием ингибиторов в рамках лабораторных испытаний. **Метод.** В работе предложено использовать метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Метод позволяет получить данные о молекулярных и межмолекулярных взаимодействиях исследуемого вещества. Спектры, полученные в режиме нарушенного полного внутреннего отражения, проанализированы методом главных компонент и регрессионным методом проекции на латентные структуры. Эти методы относятся к хемометрическим методам анализа и позволяют выделить ключевые особенности составов ингибиторов, влияющих на механизм их действия.

**Основные результаты.** Выборки инфракрасных спектров исследуемых ингибиторов разделены на две группы, которые представляют различные типы действия ингибиторов. Для кинетических ингибиторов выявлено характерное соотношение во внутреннем стандарте спектра амплитуд колебаний функциональных групп –ОН и N–H. Показано, что решающим фактором разделения ингибиторов на группы является различие резонансных частот колебаний, соответствующих валентным колебаниям связей C–O, C–N, и резонансных частот колебаний фторорганических соединений. Отмечена схожесть амплитудных значений сигнала в указанных спектральных областях. Для группы термодинамических ингибиторов наиболее значимыми полосами инфракрасного спектра оказались полосы симметричных и асимметричных валентных колебаний связей C–H в группах CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>. Отмечено значительное повышение амплитуды в спектральном диапазоне 2950–2750 см<sup>-1</sup> по сравнению с амплитудой сигнала в областях 3300–3400 см<sup>-1</sup> и 1200–1100 см<sup>-1</sup>, также обнаруженных в спектрах данной группы ингибиторов. Методом проекции на латентные структуры построена регрессионная модель для определения типа действия исследуемых ингибиторов. **Обсуждение.** Предложенный метод позволит проводить экспресс-анализ типа действия ингибиторов гидратообразования. Результаты работы могут найти применение в нефтепромышленной химии для определения типа действия ингибиторов гидратообразования, используемых для предотвращения образования газогидратов при добыче, подготовке или транспортировке углеводородного сырья.

**Ключевые слова**

ингибиторы гидратообразования, газогидраты, инфракрасная спектроскопия, метод главных компонент, метод проекции на латентные структуры, хемометрические методы анализа

**Благодарности**

Работа была выполнена на базе Центра химической инженерии Университета ИТМО.

**Ссылка для цитирования:** Ворожцова Ю.С., Носенко Т.Н., Успенская М.В. Определение типа действия ингибиторов гидратообразования по их инфракрасным спектрам // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2023. Т. 23, № 4. С. 669–675. doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-4-669-675

## Determination of the action type of hydrate formation inhibitors by their infrared spectra

Iuliia S. Vorozhtsova<sup>1</sup>, Tatiana N. Nosenko<sup>2</sup>, Mayya V. Uspenskaya<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

<sup>1</sup> leta-x@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-1359-1235>

<sup>2</sup> tata-nostra@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4159-133X>

<sup>3</sup> mv\_ustpenskaya@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>

### Abstract

In this paper, differences of infrared spectra of hydrate formation inhibitors of thermodynamic and kinetic action types were investigated. The method was proposed for determining the action type of a hydrate formation inhibitor by its infrared spectrum. The relevance of the proposed method is due to its expressiveness in comparison with the testing of inhibitors in laboratory tests. It is proposed to use the method of Fourier transform infrared spectrometry. The method allows us to obtain data on the molecular and intermolecular interactions of the substance under study. The spectra obtained in the mode of attenuated total reflection were analyzed by the principal component analysis and the regression method of projection on latent structures, which are related to chemometric methods of analysis and make it possible to identify the key features of the inhibitor compositions that affect the mechanism of their action. The separation of the sample of infrared spectra of the studied inhibitors into two subgroups, which represent two different types of inhibitor action, was obtained. The principal component analysis makes it possible to identify the key features of the compositions of reagents that affect the mechanism of their action. For kinetic inhibitors, a characteristic ratio of the amplitudes of vibrations of the –OH and N–H functional groups in the internal standard of the spectrum was revealed. It is shown that the decisive factor in the division of inhibitors into groups is the difference between the resonant vibration frequencies corresponding to the valence vibrations of C–O, C–N bonds and the resonant vibration frequencies of organofluorine compounds. At the same time, the similarity in the amplitude of the indicated spectral regions was noted. For the group of thermodynamic inhibitors, the most influential bands in the IR spectrum were the bands of symmetric and asymmetric stretching vibrations of the C–H bonds in the CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> groups. There was a significant increase in the amplitude in the spectral range of 2950–2750 cm<sup>-1</sup> compared with the signal amplitude in the regions of 3300–3400 cm<sup>-1</sup> and 1200–1100 cm<sup>-1</sup>, also found in the spectra of this group of inhibitors. The method of projection on latent structures was used to develop a regression model to determine the mechanism of action of the studied inhibitors. The proposed method allows for express determination of the action type of hydrate formation inhibitors. Results could be used in oilfield chemistry to determine the action type of hydrate formation inhibitors used to prevent the formation of gas hydrates during the production, preparation or transportation of hydrocarbons.

### Keywords

hydrate formation inhibitors, gas hydrates, Fourier-transform infrared spectroscopy, principal component analysis, projection on latent structures, chemometric methods of analysis

### Acknowledgements

The study was facilitated through the provision of materials and resources by the Center for Chemical Engineering of the ITMO University.

**For citation:** Vorozhtsova Iu.S., Nosenko T.N., Uspenskaya M.V. Determination of the action type of hydrate formation inhibitors by their infrared spectra. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 669–675 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-4-669-675

### Введение

Газовые гидраты, кроме нетрадиционного стратегически важного источника углеводородного энергетического сырья [1–3], а также способа хранения и транспортировки природного/попутного нефтяного газа [4, 5], представляют собой один из типов отложений, формирующихся при добыче и транспортировке нефтегазовых продуктов и негативно влияющих на обеспечение стабильности потока углеводородного сырья. Ледоподобные гидратные отложения в виде, похожем на спрессованный снег, образуют пробки в трубопроводах и другом технологическом оборудовании, что снижает технико-экономические показатели производства в целом. К веществам, способным образовывать газовые гидраты, как правило, относят такие низкомолекулярные углеводороды, как метан CH<sub>4</sub>, этилен C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, этан C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, пропан C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, изобутан изо-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> [1, 6], некоторые газы Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> и гидрофильные соединения, например, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и др.,

которые слабо взаимодействуют с водой и не могут препятствовать клатратообразованию.

Среди методов удаления и предотвращения гидратообразования выделяют физические методы, включающие поддержание значений температур и давлений вне зоны стабильности газового гидрата, обогрев и/или изоляция оборудования, осушка газовой фазы [7]. Широкое распространение получили химические методы предотвращения образования и отложения газогидратов, которые реализуются за счет применения термодинамических ингибиторов и ингибиторов гидратообразования низких дозировок. В зависимости от механизма действия ингибиторы гидратообразования низких дозировок делятся на кинетические и антигломеранты. Отличительные особенности механизмов ингибирования образования и отложения газогидратов этих классов веществ заключены в их названиях. Термодинамические ингибиторы влияют на изменение термодинамических свойств среды, тем самым смещая условия стабильности гидрата в область их неустойчи-

вости. Кинетические ингибиторы влияют на скорость образования зародышей газовых гидратов, снижая ее, или замедляют рост уже образовавшихся кристаллов в течение определенного периода времени, зависящего от переохлаждения. Антиагломеранты не позволяют слипаться образовавшимся кристаллам гидратов и собираться им в более крупные массы, которые становятся причиной закупорки оборудования. Актуальны также комплексные составы, способные кроме борьбы с гидратами решать и другие задачи, связанные с осложнениями при добыче углеводородов, например, коррозия нефтепромыслового оборудования. В работах [8–10] Казанского (Приволжского) федерального университета описан перспективный класс кинетических ингибиторов комплексного действия, в составе которых содержатся добавки на основе водорастворимых полиуретанов, природных полимеров и касторового масла. Они предназначены для подавления процессов гидратообразования и коррозии одновременно. В [11, 12] рассмотрен новый тип ингибиторов двойного действия, который отличается способностью к быстрому разложению под действием факторов окружающей среды, а также малой токсичностью, что обуславливается его составом на основе природного полисахарида хитозана.

Как показано в работах [13, 14], ингибиторы разных типов действия проявляют различную эффективность в одних и тех же условиях. Возникает вопрос: какие ключевые особенности состава ингибитора влияют на его отнесение к тому или иному механизму действия? Попытка ответа на данный вопрос предпринята в настоящей работе при помощи инфракрасной (ИК) спектроскопии и хемометрических методов анализа данных.

Во многих научных работах изучены хемометрические методы, которые позволяют проводить качественный и количественный анализ экспериментальных данных, полученных ИК спектроскопией.

При исследовании реагентов в нефтепромысловой химии есть опыт применения хемометрического метода главных компонент (МГК) для исследования корреляции между эффективностью нескольких ингибиторов парафинообразования и составом сырых нефтей, определенным с помощью ИК фурье-спектроскопии [15]. В работе [16] разработаны восемь хемометрических моделей для прогнозирования наличия ароматических соединений, смол и асфальтенов в составах пятидесяти колумбийских нефтей с использованием ИК фурье-спектров, полученных в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Настоящая работа включает в себя исследование различных по составу ингибиторов термодинамического и кинетического типа действия с помощью ИК спектроскопии для решения следующих задач: определения основных функциональных групп в составе ингибиторов гидратообразования, имеющих наибольшее влияние на механизм действия реагентов; получения хемометрической модели по определению типа ингибитора гидратообразования в зависимости от его механизма действия.

## Методы и материалы

В рамках работы проведен анализ состава 17 ингибиторов разных российских производителей, активно применяемых в отечественной промышленности при добыче углеводородов, для выявления структурных особенностей в зависимости от механизма ингибирования образования и отложения газовых гидратов. Среди исследуемых реагентов выбраны 11 образцов кинетического и 6 термодинамического типов действия.

Действие термодинамических ингибиторов гидратообразования проявляется в изменении основных термодинамических свойств системы с жидкими средами в целях сдвига равновесия условий образования газогидратов в сторону более низких температур или высоких давлений. Среди них встречаются как неорганические, так и органические вещества. Основные представители неорганических ингибиторов — соли, например: хлорид натрия, хлорид кальция, формиат калия и ацетат натрия. При поступлении в водный раствор газа соль в процессе ионизации образует ионы с положительными и отрицательными зарядами, притягивающие к себе диполи воды. Вследствие электростатического характера взаимодействия между диполями воды и ионами ингибитора, которое является при этом более сильным, чем взаимодействие между молекулами газа и воды, существующая квазикристаллическая структура воды нарушается, что приводит к снижению растворимости газа. Подобное явление известно как высаливание и возникает в случае отличия полярности компонентов раствора. Органические вещества, используемые в качестве термодинамических ингибиторов гидратообразования, представлены в основном метанолом и гликолями. Механизм действия органических веществ подобен неорганическим. Органические ингибиторы и вода взаимно растворяются, снижая содержание свободной воды в потоке газа, в результате нарушаются благоприятные условия гидратообразования. Такие ингибиторы в водном растворе снижают термодинамическую активность воды, что обеспечивает сдвиг равновесных условий образования гидратов в область их неустойчивого состояния. Ключевые представители органических термодинамических ингибиторов — водорастворимые полярные органические соединения: метанол, моноэтиленгликоль, диэтиленгликоль. Другие химические вещества, исследуемые в качестве термодинамических ингибиторов гидратообразования, включают диметилформамид и N-метилпирролидон, этаноламины и спирты, образующие азеотропы с водой, например, изопропанол.

Кинетические ингибиторы задерживают зарождение газогидратов и рост кристаллов. Такие ингибиторы имеют две ключевые структурные особенности. Во-первых, ингибитору требуются функциональные группы, которые могут установить водородную связь с молекулами воды или поверхностью частиц газогидратов, такие группы, как правило, являются амидными. Вторая ключевая особенность представляет собой гидрофобную группу, прилегающую или непосредственно присоединенную к каждой из амидных

групп. Соответственно этим структурным особенностям предлагаются два основных механизма, работающих в различных условиях. Первый предполагает, что полимеры кинетических ингибиторов гидратообразования через гидрофобные взаимодействия способны возмущать структуру воды до такой степени, что частицы газогидрата не могут расти до критического размера ядра, при котором рост становится спонтанным. Второй механизм предполагает, что полимеры кинетических ингибиторов газогидратов адсорбируются на поверхности растущей частицы гидрата, что ограничивает их рост и может деформировать полости гидрата. Полимерные кинетические ингибиторы могут адсорбироваться различными способами на поверхности гидратов, например, амидные группы закрепляют полимер на поверхности гидратов посредством водородных связей [17].

Особенности состава ингибиторов могут быть определены с помощью оптических методов, например, ИК спектроскопии с преобразованием Фурье, которая регистрирует колебательные спектры веществ.

ИК спектры исследуемых образцов были записаны на фурье-спектрометре BRUKER Tenzor 37, в режиме НПВО; на кристалле KBr с алмазным напылением; со сканированием (32 скана); при разрешении  $2\text{ см}^{-1}$ .

Специфика состава ингибиторов гидратообразования — высокая степень летучести. При получении ИК спектров таких образцов необходимо учитывать данное свойство. Проведение регистрации ИК спектра связано с затратой небольшого, но достаточного для изменения образца, времени. Для предотвращения данного изменения и получения корректного спектра полного состава образца ингибитора в процессе регистрации спектра ингибитор постоянно добавлялся на поверхность кристалла НПВО. После получения ИК спектра полного состава образец больше не добавляли и каплю образца выдерживали на кристалле до полного испарения летучей части, снимая в процессе его испарения ИК спектры. В анализ включены первые и последние спектры. Полученные ИК спектры были предварительно обработаны: проведена корректировка базовой линии и векторное нормирование.

Для анализа спектральных данных использован МГК, реализованный в программном пакете The Unscrambler 9.7. МГК-анализ — метод, который позволяет уменьшить размерность больших наборов данных без потери информации, идентифицируя доминирующие шаблоны и соотношения между переменными с использованием собственных значений матрицы [18, 19]. МГК позволяет выделить ключевые особенности составов реагентов, влияющих на механизм их действия. Данным методом образцы были проанализированы в среднем ИК диапазоне  $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ .

Для возможности определения типа ингибитора по его спектру выполнен регрессионный анализ методом проекций на латентные структуры (ПЛС), который относится к контролируемым методам хемометрического анализа. Этот метод объединяет в себе подходы МГК и множественной регрессии. Таким образом, на первом этапе ПЛС выделяет набор скрытых факторов, которые объясняют максимально возможное количество

ковариаций между независимыми и зависимыми переменными, далее на этапе регрессии предсказываются значения зависимых переменных с использованием декомпозиции независимых переменных.

### Результаты и обсуждение

В процессе оптического исследования ингибиторов ИК спектры полного состава показали преобладание функциональных групп, соответствующих метанолу. Сигнал от данных функциональных групп перекрывает колебания, относящиеся к другим составляющим ингибитора. Для выявления таких колебаний был зарегистрирован ИК спектр ингибитора без метанола посредством его испарения.

Для анализа использованы ИК спектры, которые не содержат летучих органических соединений. По результатам анализа в The Unscrambler нормированных спектральных данных МГК для матрицы счетов получено распределение исследуемых образцов ингибиторов гидратообразования по спектрам в зависимости от их механизма действия в осях главных компонент: первой (ГК1) и второй (ГК2) (рис. 1).

На рис. 1 видно, что в зависимости от информации, содержащейся в спектральных данных и их составов, реагенты распределены по группам, соответствующим их типам действия. На ГК1 приходится 66 % объясненной дисперсии выборки, а на ГК2 — 12 %.

Для интерпретации наблюдаемого разделения с точки зрения спектральных сигналов рассмотрим график матрицы нагрузок, соответствующий главным компонентам ГК1 и ГК2 (рис. 2, а). Матрица нагрузок — матрица, элементами которой являются коэффициентами или факторными нагрузками для соответствующей ГК на некоторую переменную и, фактически, мерой линейной связи между интенсивностью сигнала на конкретном волновом числе и значением координаты образца по оси, соответствующей ГК.

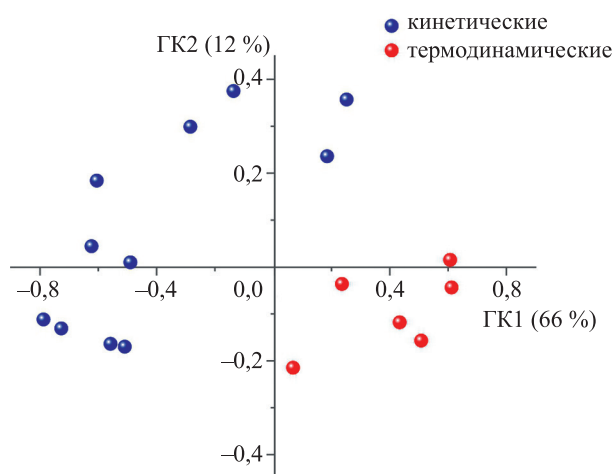


Рис. 1. Матрица счетов для выборки инфракрасных спектров образцов ингибиторов гидратообразования термодинамического и кинетического типов действия

Fig. 1. Score matrix for IR spectra sampling of hydrate formation inhibitors of thermodynamic and kinetic action types

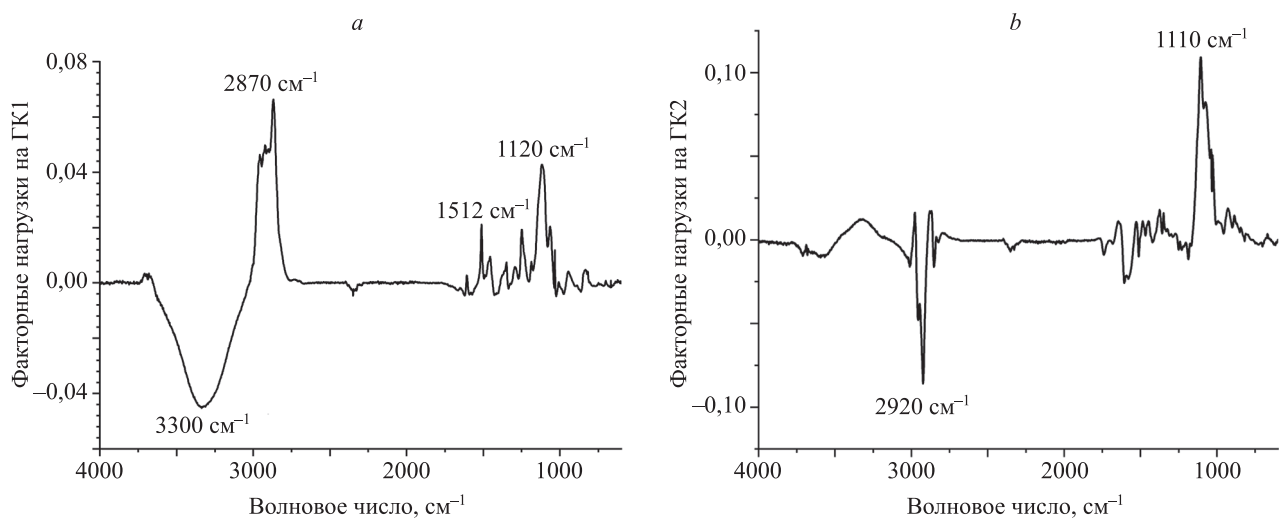


Рис. 2. Спектральные графики матриц нагрузок выборок инфракрасных спектров образцов ингибиторов для ГК1 (66 %) и реагентов для ГК2 (12 %) гидратообразования термодинамического и кинетического типов действия по первой (а) и по второй (б) главным компонентам

Fig. 2. Spectral plots of load matrices for samples of infrared spectra of inhibitor samples for GK1 (66 %) and reagents for GK2 (12 %) samples of hydrate formation of thermodynamic and kinetic action types for the first (a) and second (b) main components

По матрице нагрузок для ГК1, отражающей распределение волновых чисел выборки ИК спектров образцов, можно сделать вывод о наличии двух ключевых областей спектра. Отрицательные нагрузки по ГК1 имеет спектральная область, соответствующая интервалу  $3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ , в этом диапазоне находятся колебания групп  $\text{--OH}$  и  $\text{N--H}$ . При наличии данных групп в анализируемом веществе сигналы от них могут перекрывать друг друга. Широкая интенсивная полоса в указанном диапазоне соответствует валентному колебанию связи  $\text{--OH}$ , при этом более узкая полоса соответствует симметричным валентным колебаниям групп  $\text{N--H}$  [20]. Основные положительные значения нагрузок по ГК1 приходятся на пики в диапазоне  $2950\text{--}2750\text{ см}^{-1}$ , что соответствует симметричным и асимметричным валентным колебаниям связей  $\text{C--H}$  в группах  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ . Таким образом, как видно из рис. 2, а, для кинетических ингибиторов характерен пик в интервале  $3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ , что говорит о более значительном содержании функциональных групп  $\text{--OH}$  в кинетических образцах по сравнению с термодинамическими. Кроме того, в кинетических образцах также, как и в термодинамических, присутствуют группы  $\text{C--H}$ , однако их соотношение с группами  $\text{--OH}$  в среднем меньше, чем в термодинамических.

Для более подробной интерпретации рассмотрим также матрицу нагрузок по ГК2 (рис. 2, б).

Наиболее значительный вклад в значения отрицательных нагрузок по ГК2 вносит диапазон  $2900\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , соответствующий валентным колебаниям связей  $\text{C--H}$ , а в положительные —  $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  — полоса валентных колебаний  $\text{C--O}$ ,  $\text{C--N}$  или колебания фторорганических соединений.

Наблюдаемая картина позволяет уточнить выводы о соотношении наиболее влияющих функциональных групп в ингибиторах гидратообразования различного действия.

Группа термодинамических ингибиторов характеризуется наличием более амплитудных колебаний в диапазоне  $2950\text{--}2750\text{ см}^{-1}$  по сравнению с колебаниями в интервалах  $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  и  $1200\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ .

Кинетические ингибиторы, в свою очередь, характеризуются тремя схожими по значению амплитуды областями, соответствующими колебаниям в диапазонах  $2950\text{--}2750\text{ см}^{-1}$ ,  $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  и  $1200\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ .

Поскольку МГК показывает наличие в выборке отдельных групп, соответствующих ингибиторам различного типа действия, то возможно построить регрессионную модель. Методом ПЛС построена регрессионная модель, в которой ингибиторам кинетического типа действия было присвоено значение категориальной переменной равное 1, а термодинамическим — 2.

В процессе создания модели валидация выборки ИК спектров ингибиторов осуществлялась с помощью метода Cross validation при исключении двух образцов из обучающей выборки. Для созданной модели получены значения точности  $R^2 = 0,98$ ,  $\text{RMSE} = 0,066$ .

Полученная регрессионная модель была сохранена и использована для прогнозирования механизма действия тестовых образцов — ингибиторов гидратообразования.

Для проверки модели выбраны два образца с условно неопределенным механизмом действия, не включенные в обучающую выборку. Первый образец, реагент 1 (P1), имел термодинамический механизм ингибирования, второй — реагент 2 (P2) — кинетический. Результаты работы модели показаны на рис. 3.

Как видно по результатам работы модели, один из тестируемых ингибиторов, P1, относится к типу 2, т. е. к термодинамическим ингибиторам, его значение по результатам прогнозирования 1,953 с доверительным интервалом 0,116. Механизм действия второго тестируемого реагента, P2, определен как кинетический (тип 1

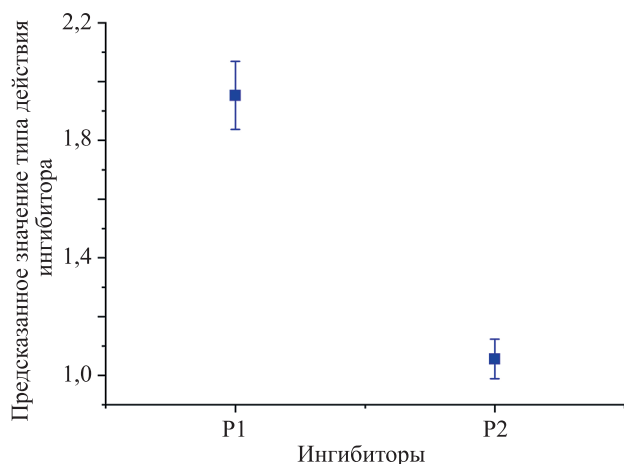


Рис. 3. Результаты работы модели для образцов ингибиторов гидратообразования с неизвестными типами действия.

Образцы ингибиторов: P1 — реагент 1, P2 — реагент 2

Fig. 3. Model performance results for hydrate inhibitors samples with unknown action types.

Inhibitor samples: P1 — Reagent 1, P2 — Reagent 2

в регрессионной модели), со значением 1,056 с доверительным интервалом 0,067.

Таким образом, выделены ключевые особенности составов ингибиторов образования газогидратов, влияющих на механизм их действия, создана регрессионная модель, определяющая термодинамический и кинетический механизмы действия ингибиторов гидратообразования. Разработанный метод может применяться в

нефтепромышленной химии для определения типа действия ингибиторов гидратообразования.

### Заключение

По результатам работы можно сделать следующие выводы.

Инфракрасные спектры кинетических ингибиторов гидратообразования имеют колебания, соотносимые с функциональными группами –ОН и N–H. Данные спектры характеризуются наличием в анализируемых образцах колебаний в диапазонах, соответствующих полосам валентных колебаний C–O и/или C–N, либо колебаниям фторорганических соединений. При этом отмечена схожесть в амплитудах сигнала в интервалах, соответствующих колебаниям, соотносимым с функциональными группами –ОН и N–H, и соответствующих полосам валентных колебаний C–O и/или C–N, либо колебаниям фторорганических соединений.

Для группы термодинамических ингибиторов характерно наличие в инфракрасных спектрах выраженных симметричных и асимметричных валентных колебаний связей C–H в группах CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>. Отмечено значительное повышение амплитуды в спектральном диапазоне 2950–2750 см<sup>-1</sup> по сравнению с амплитудой сигнала в интервалах 3300–3400 см<sup>-1</sup> и 1200–1100 см<sup>-1</sup>. Указанные интервалы обнаружены в спектрах данной группы ингибиторов, однако значительно менее выраженные.

Определена возможность создания регрессионной модели, которая может быть использована для определения механизма действия ингибиторов гидратообразования.

### Литература

1. Макогон Ю.Ф. Природные газовые гидраты: распространение, модели образования, ресурсы // Российский химический журнал. 2003. Т. 48. № 3. С. 70–79.
2. Соловьёв В.А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // Российский химический журнал. 2003. Т. 48. № 3. С. 59–69.
3. Makogon Y.F. Natural gas hydrates — A promising source of energy // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2010. V. 2. N 1. P. 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2009.12.004>
4. Dong H., Wang J., Xie Z., Wang B., Zhang L., Shi Q. Potential applications based on the formation and dissociation of gas hydrates // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. V. 143. P. 110928. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110928>
5. Thakre N., Jana A.K. Physical and molecular insights to Clathrate hydrate thermodynamics // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. V. 135. P. 110150. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110150>
6. Якусени В.П. Газогидраты — нетрадиционное газовое сырье, их образование, свойства, распространение и геологические ресурсы // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 2013. Т. 8. № 4. С. 12.
7. Грицишин Д.Н., Квон В.Г., Истомин В.А., Минигулов Р.М. Технологии предупреждения гидратообразования в промысловых системах: проблемы и перспективы // *Газохимия*. 2009. № 10. С. 32–40.
8. Farhadian A., Kudbanov A., Varfolomeev M.A., Dalmazzone D. Waterborne polyurethanes as a new and promising class of kinetic inhibitors for methane hydrate formation // *Scientific Reports*. 2019. V. 9. P. 9797. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46274-w>
9. Farhadian A., Varfolomeev M.A., Kudbanov A., Rezaeisadat M., Nurgaliev D.K. Waterborne polymers as kinetic/anti-agglomerant methane hydrate and corrosion inhibitors: A new and promising

### References

1. Makogon Yu.F. Natural gas hydrates: scope of distribution, formation models, resources. *Rossiiskij himicheskij zhurnal*, 2003, vol. 48, no. 3, pp. 70–79. (in Russian)
2. Solov'ev V.A. Natural gas hydrates as a potential mineral resource. *Rossiiskij himicheskij zhurnal*, 2003, vol. 48, no. 3, pp. 59–69. (in Russian)
3. Makogon Y.F. Natural gas hydrates — A promising source of energy. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2010, vol. 2, no. 1, pp. 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2009.12.004>
4. Dong H., Wang J., Xie Z., Wang B., Zhang L., Shi Q. Potential applications based on the formation and dissociation of gas hydrates. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, vol. 143, pp. 110928. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110928>
5. Thakre N., Jana A.K. Physical and molecular insights to Clathrate hydrate thermodynamics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, vol. 135, pp. 110150. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110150>
6. Yakutseni V.P. Gas hydrates — unconventional gas sources, their formation, properties, distribution and geological resources. *Petroleum Geology — Theoretical and Applied Studie*, 2013, vol. 8, no. 4, pp. 12. (in Russian)
7. Gritcishin D.N., Kvon V.G., Istomin V.A., Minigulov R.M. Technologies for the prevention of hydrate build-up in field-based systems: challenges and opportunities. *Gazohimiya*, 2009, no. 10, pp. 32–40. (in Russian)
8. Farhadian A., Kudbanov A., Varfolomeev M.A., Dalmazzone D. Waterborne polyurethanes as a new and promising class of kinetic inhibitors for methane hydrate formation. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, pp. 9797. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46274-w>
9. Farhadian A., Varfolomeev M.A., Kudbanov A., Rezaeisadat M., Nurgaliev D.K. Waterborne polymers as kinetic/anti-agglomerant methane hydrate and corrosion inhibitors: A new and promising

- strategy for flow assurance // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2020. V. 77. P. 103235. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103235>
10. Farhadian A., Varfolomeev M.A., Kudbanov A., Gallyamova S.R. A new class of promising biodegradable kinetic/anti-agglomerant methane hydrate inhibitors based on castor oil // *Chemical Engineering Science*. 2019. V. 206. P. 507–517. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.05.055>
  11. Farhadian A., Varfolomeev M.A., Shaabani A., Zaripova Y.F., Yarkovoi V.V., Khayarov K.R. Inhibition performance of chitosan-graft-polyacrylamide as an environmentally friendly and high-cloud-point inhibitor of nucleation and growth of methane hydrate // *Crystal Growth & Design*. 2020. V. 20. N 3. P. 1771–1778. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01500>
  12. Farhadian A., Varfolomeev M.A., Shaabani A., Nasiri S., Vakhitov I., Zaripova Y.F., Yarkovoi V.V., Sukhov A.V. Sulfonated chitosan as green and high cloud point kinetic methane hydrate and corrosion inhibitor: Experimental and theoretical studies // *Carbohydrate Polymers*. 2020. V. 236. P. 116035. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116035>
  13. Фаресов А.В., Пономарев А.И. Исследование эффективности ингибиторов гидратообразования кинетического типа // Нефтегазовое дело. 2013. Т. 11. № 4. С. 86–95.
  14. Kunakova A.M., Usmanova F.G., Vorozhtsova I.S., Lanchuk I.V. Approaches to the selection of effective inhibitors of gas hydrate formation // *Proc. of the SPE Russian Petroleum Technology Conference*. 2019. P. SPE-196781-MS. <https://doi.org/10.2118/196781-MS>
  15. Perez P., Gurnon K., Chichak K., McDermott J., de Paulo J., Peng W., Xie X. Mitigating wax deposition from crude oils: correlations between physical-chemical properties of crude oils and the performance of wax inhibitors // *Proc. of the Offshore Technology Conference*. 2016. P. OTC-27255-MS. <https://doi.org/10.4043/27255-MS>
  16. Meléndez L.V., Lache A., Orrego-Ruiz J.A., Pachón Z., Mejía-Ospino E. Prediction of the SARA analysis of colombian crude oils using ATR-FTIR Spectroscopy and chemometric methods // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2012. V. 90–91. P. 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.04.016>
  17. Келланд М. Промысловая химия в нефтегазовой отрасли. СПб.: ЦОП «Профессия», 2015. 608 с.
  18. Wold S., Esbensen K., Geladi P. Principal component analysis // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 1987. V. 2. N 1-3. P. 37–52. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(87\)80084-9](https://doi.org/10.1016/0169-7439(87)80084-9)
  19. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Хемометрика: достижения и перспективы // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 4. С. 302–321.
  20. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии. М., 2012. 54 с.
  - strategy for flow assurance. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, vol. 77, pp. 103235. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103235>
  10. Farhadian A., Varfolomeev M.A., Kudbanov A., Gallyamova S.R. A new class of promising biodegradable kinetic/anti-agglomerant methane hydrate inhibitors based on castor oil. *Chemical Engineering Science*, 2019, vol. 206, pp. 507–517. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.05.055>
  11. Farhadian A., Varfolomeev M.A., Shaabani A., Zaripova Y.F., Yarkovoi V.V., Khayarov K.R. Inhibition performance of chitosan-graft-polyacrylamide as an environmentally friendly and high-cloud-point inhibitor of nucleation and growth of methane hydrate. *Crystal Growth & Design*, 2020, vol. 20, no. 3, pp. 1771–1778. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01500>
  12. Farhadian A., Varfolomeev M.A., Shaabani A., Nasiri S., Vakhitov I., Zaripova Y.F., Yarkovoi V.V., Sukhov A.V. Sulfonated chitosan as green and high cloud point kinetic methane hydrate and corrosion inhibitor: Experimental and theoretical studies. *Carbohydrate Polymers*, 2020, vol. 236, pp. 116035. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116035>
  13. Faresov A.V., Ponomarev A.I. Studies on the efficiency of kinetic hydrate inhibitors. *Petroleum Engineering*, 2013, vol. 11, no. 4, pp. 86–95. (in Russian)
  14. Kunakova A.M., Usmanova F.G., Vorozhtsova I.S., Lanchuk I.V. Approaches to the selection of effective inhibitors of gas hydrate formation. *Proc. of the SPE Russian Petroleum Technology Conference*, 2019, pp. SPE-196781-MS. <https://doi.org/10.2118/196781-MS>
  15. Perez P., Gurnon K., Chichak K., McDermott J., de Paulo J., Peng W., Xie X. Mitigating wax deposition from crude oils: correlations between physical-chemical properties of crude oils and the performance of wax inhibitors. *Proc. of the Offshore Technology Conference*, 2016, pp. OTC-27255-MS. <https://doi.org/10.4043/27255-MS>
  16. Meléndez L.V., Lache A., Orrego-Ruiz J.A., Pachón Z., Mejía-Ospino E. Prediction of the SARA analysis of colombian crude oils using ATR-FTIR Spectroscopy and chemometric methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, vol. 90–91, pp. 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.04.016>
  17. Kelland M.A. *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*. Taylor & Francis, 2014, 454 p.
  18. Wold S., Esbensen K., Geladi P. Principal component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1987, vol. 2, no. 1-3, pp. 37–52. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(87\)80084-9](https://doi.org/10.1016/0169-7439(87)80084-9)
  19. Rodionova O.Ye., Pomerantsev A.L. Chemometrics: achievements and prospects. *Russian Chemical Reviews*, 2006, vol. 75, no. 4, pp. 271–287. <https://doi.org/10.1070/rc2006v075n04beh003599>
  20. Tarasevich B.N. *IR Spectra of Major Classes of Organic Compounds*. Reference Source. Moscow, Lomonosov Moscow State University, 2012, 54 p. (in Russian)

### Авторы

**Ворожцова Юлия Сергеевна** — аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57215118092](https://orcid.org/0009-0006-1359-1235), <https://orcid.org/0009-0006-1359-1235>, [leta-x@mail.ru](mailto:leta-x@mail.ru)

**Носенко Татьяна Николаевна** — кандидат технических наук, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57190940294](https://orcid.org/0000-0003-4159-133X), <https://orcid.org/0000-0003-4159-133X>, [tata-nostra@yandex.ru](mailto:tata-nostra@yandex.ru)

**Успенская Майя Валерьевна** — доктор технических наук, профессор, директор центра химической инженерии, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 6602189454](https://orcid.org/0000-0003-2510-2639), <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>, [mv\\_uspenskaya@itmo.ru](mailto:mv_uspenskaya@itmo.ru)

### Authors

**Iuliia S. Vorozhtsova** — PhD Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57215118092](https://orcid.org/0009-0006-1359-1235), <https://orcid.org/0009-0006-1359-1235>, [leta-x@mail.ru](mailto:leta-x@mail.ru)

**Tatiana N. Nosenko** — PhD, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57190940294](https://orcid.org/0000-0003-4159-133X), <https://orcid.org/0000-0003-4159-133X>, [tata-nostra@yandex.ru](mailto:tata-nostra@yandex.ru)

**Mayya V. Uspenskaya** — D.Sc., Professor, Head of Chemical Engineering Center, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 6602189454](https://orcid.org/0000-0003-2510-2639), <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>, [mv\\_uspenskaya@itmo.ru](mailto:mv_uspenskaya@itmo.ru)

Статья поступила в редакцию 06.04.2023  
Одобрена после рецензирования 21.05.2023  
Принята к печати 16.07.2023

Received 06.04.2023  
Approved after reviewing 21.05.2023  
Accepted 16.07.2023



Работа доступна по лицензии  
Creative Commons  
«Attribution-NonCommercial»