天然气水合物形成促进技术实验研究 *

孙志高[1]　郭开华[2]　樊栓狮[2]
(1.扬州大学　2.广州能源研究所)

孙志高等.天然气水合物形成促进技术实验研究.天然气工业,2004;24(12):41～43

摘　要　文章利用新建立的实验台研究了十二烷基硫酸钠(SDS)和烷基多糖苷(APG)对天然气水合物形成过程的影响。表面活性剂可促进天然气在水中的溶解,从而提高水合物的形成速度。根据表面活性剂对天然气水合物形成耗气量的影响,实验表明十二烷基硫酸钠和烷基多糖苷在水合物形成体系中的临界胶束浓度分别为 300 ppm 和 500 ppm。在临界胶束浓度表面活性剂溶液体系中,实验结果表明微量的表面活性剂减少了水合物形成诱导时间,提高了水合物形成速度和水合物形成的耗气量,并使水合物在静止系统中快速生长。混合表面活性剂可进一步提高水合物的形成速度,但不利于提高水合物形成的耗气量。

主题词　气体水合物　天然气　表面活性剂　促进

天然气水合物是天然气与水作用形成的一种笼形晶体化合物,气体分子填充水分子形成的晶格[1]。水合物的形成过程包括气体分子在水(或水溶液)中的溶解过程、晶核形成和水合物生长过程,它包括诱导区和生长区[1]。水合物的形成一般在过冷或过饱和条件下才能进行,所以水合物一般首先在气—液界面形成。形成的水合物覆盖在气—液界面上,阻碍了水合物的进一步形成,使得大量的液态水包含在水合物中或在水合物的下面。水合物形成促进技术的研究是水合物应用技术(水合物储存天然气、小型天然气田的开采、油气生产中伴生气的收集和基于水合物的分离技术等)的关键和基础,为促进水合物的形成和减少形成的水合物中含液态水量,一般通过提高搅拌速度(增加气—水接触面积),添加促进剂等措施[2～5]。Saito 等人[2]实验结果表明四氢呋喃可提高水合物的形成速度,但不能降低水合物的含水率;Khokhar 等人[3]研究了乙稀基吡咯烷酮(PVP)对水合物形成的影响,表明 PVP 可提高 H 型水合物的储气量。本文测量了含表面活性剂体系天然气水合物的形成过程,主要研究了表面活性剂对水合物形成速度和填充密度的影响,为水合物应用技术的开发利用提供了基础理论和技术数据。

一、实 验 装 置

图 1 为实验装置示意图。高压反应器的有效容积约为 1000 cm^3,最高工作压力 20 MPa,工作温度范围－20～100 ℃。恒温水浴的控温范围为－15～95 ℃,控温精度为±0.01 ℃。质量流量计的流量范围为 0～1 L/min,测量精度为±2%。压力调节器进口压力≤15 MPa,输出压力为 2～8 MPa。反应釜中的压力由 0.25 级精密压力表测定,量程为 10 MPa。实验温度由两个安装在反应釜内的 Pt100 铂电阻温度器测量,其中一个铂电阻在反应釜的下端,测量液相(或水合物相)温度,另一铂电阻在反应釜的上端,测量气相温度。

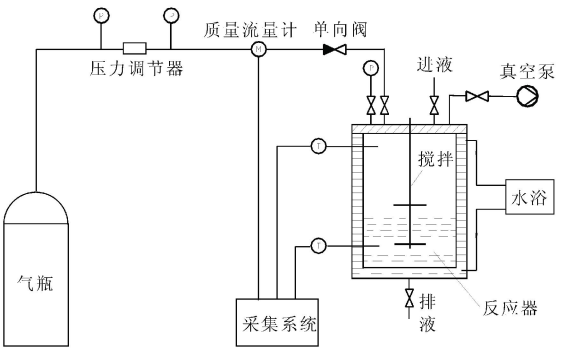

图 1　实验装置示意图

二、实 验 过 程

水合物形成实验一般有定压和定容两种情况,本文气体水合物形成过程实验在定压条件下进行。

* 本文属国家自然科学基金项目(50176051)和江苏省教育厅指导计划项目(G0109199)研究成果。

作者简介:孙志高,1967 年生,2002 年毕业于上海交通大学,获博士学位;研究方向是能源及气体水合物利用技术。地址:(225009)江苏省扬州市扬州大学江阳路南校区环境学院。电话:(0514)7863852。E-mail:szg.yzu@163.com

用真空泵对已清洗干净的反应釜及管路抽真空，将 300 g 左右的水或水溶液通过进液阀加入到反应釜中。打开进气阀门，向反应釜中充天然气，使反应釜内压力达到 0.5 MPa 左右，低于实验时水合物形成温度[6]。启动循环水进行冷却，使反应釜温度达到设定的实验温度。当反应釜温度稳定后，打开进气阀，将气瓶中气体引入到反应釜中。调节压力调节器使反应釜中压力达到实验压力，并在实验过程中保持恒定，同时进行数据采集。

本实验过程中选用表面活性剂作为水合物形成促进剂。表面活性剂的种类有阴离子、阳离子、两性离子和非离子表面活性剂，其在水溶液中能产生润湿、乳化分散、洗涤和增溶等作用。实验发现阳离子和两性离子表面活性剂对水合物形成影响不明显，而阴离子和非离子表面活性剂均促进水合物的形成。阴离子表面活性剂在促进水合物形成耗气量方面的作用比非离子表面活性剂强，而非离子表面活性剂在提高水合物形成速度和降低水合物形成诱导时间方面具有优势。本文的实验体系选用阴离子表面活性剂和阴离子＋非离子表面活性剂作为水合物形成促进剂。

合成天然气的成分为甲烷 92.05%、乙烷 4.96%、丙烷 2.99%。活性剂十二烷基硫酸钠和烷基多糖苷的纯度均大于 98%，用精度为 0.1 mg 的电子天平称重。实验中使用的蒸馏水用精度为 0.01 g 的电子天平称重。

三、结果与讨论

首先在 4.54 MPa、275.15 K 条件下比较了天然气在纯水中和十二烷基硫酸钠水溶液中水合物的形成过程。在静止的纯水系统中 28 h 内无水合物形成；在搅拌的纯水系统中 5～10 min 水合物开始形成；而在静止的含表面活性剂系统中 1～1.5 h 可形成水合物。说明表面活性剂促进水合物的形成，减少了水合物形成的诱导时间。实验还表明在纯水搅拌体系中水合物形成的储气能力不超过 60 V/V（表示每体积水合物中天然气所占体积之比例），而在 300 ppm SDS 表面活性剂溶液中水合物形成的储气能力达到 154 V/V。在 300 ppm SDS 水溶液（压力和温度分别为 4.54 MPa、275.15 K）中我们进行了三次水合物形成实验测试，结果表明水合物形成储气能力在 154～148 V/V 之间，偏差不超过 4%，说明实验结果的可靠性。

当表面活性剂溶液的浓度达到临界胶束浓度时，表面活性剂在溶液中形成胶束，表面活性剂的功能才能充分发挥。天然气水合物形成的储气能力开始随活性剂溶液浓度的增大而急剧增大，当溶液的浓度达到某一数值时，水合物形成储气能力达到最大值，随着浓度的继续增大，水合物形成的储气能力反而有一点下降。实验测定天然气水合物形成体系中的 SDS 和 APG 的临界胶束浓度分别为 300 ppm 和 500 ppm。本文的水合物形成实验均在此浓度下静止的系统中进行。

图 2 为 274.05 K 时天然气水合物在静止的 SDS 水溶液系统中的形成过程。实验结果表明压力越高，水合物形成速度越快，水合物的储气能力也越大。274.05 K、3.86 MPa 时天然气水合物形成的储气能力为 159 V/V。图 3 是 SDS＋APG 混合体系中水合物的形成过程。SDS＋APG 体系中压力对水合物形成过程的影响与 SDS 体系中现象一致。

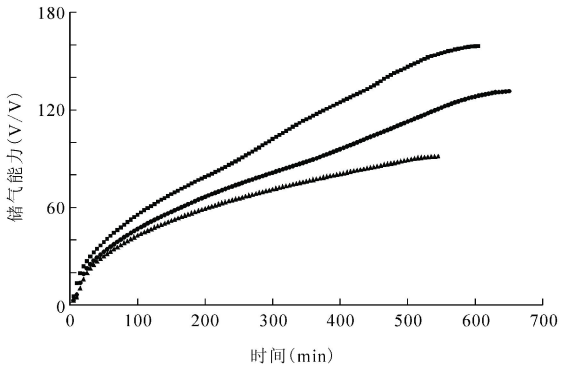

图 2　300 ppm SDS 水溶液中水合物形成过程

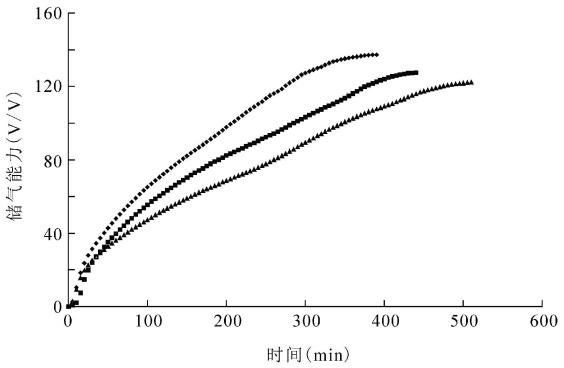

图 3　SDS 和 APG 水溶液中水合物形成过程

图 2 和 3 表明水合物的形成过程分为两个阶段：水合物快速生长阶段（约 30 min）；水合物形成速度逐渐降低阶段，该阶段时间长。在水合物快速生长阶段，两个体系的水合物生长速度相近，压力对水合物形成速度影响不大。在水合物形成的第二阶段混合活性剂体系的水合物形成速度更高，但水合物

生长时间短,储气能力小。274.05 K、3.61 MPa 时天然气水合物在 SDS 体系和 SDS 与 APG 混合体系中形成的储气能力分别为 131 *V*/*V* 和 122 *V*/*V*。

四、结　论

天然气水合物形成实验结果表明,表面活性剂降低了水合物形成诱导时间,使水合物在静止的系统中快速生长,并提高了水合物形成过程中的储气能力,是水合物应用技术研究的一大突破。通过添加微量表面活性剂作为水合物形成促进剂,减少了常规水合物形成系统中的搅拌装置,提高了水合物形成系统的可靠性,降低了水合物形成过程中能耗,提高了水合物技术应用的可行性。表面活性剂对水合物形成的促进现象和测试结果为水合物形成模型研究提供了可靠的基础,对拓宽和丰富水合物理论研究具有重要意义。

实验结果表明水合物形成体系中 SDS 和 APG 的临界胶束浓度分别为 300 ppm 和 500 ppm。混合表面活性剂(SDS+APG)水溶液中水合物的形成速度比单一活性剂(SDS)中水合物生长速度大,但储气能力小。274.05 K 条件下,压力分别为 3.86 MPa 和 3.61 MPa 时 SDS 水溶液中天然气水合物形成的储气能力分别为 159 *V*/*V* 和 131 *V*/*V*;压力为 3.97 MPa 和 3.61 MPa 时 SDS 和 APG 混合水溶液中天然气水合物形成的储气能力分别为 128 *V*/*V* 和 122 *V*/*V*。

参 考 文 献

1 Sloan E D. Clathrate hydrates of natural gases. New York: Marcel Dekker, 1998

2 Saito Y, Kawasaki T, Okui T *et al*. Methane storage in hydrate phase with water soluble guests. 2nd International Conference on Nature Gas Hydrate, Toulouse, 1996; 459—465

3 Khokhar A A, Gudmundsson J S, Sloan E D. Gas storage in structure H hydrates. Fluid Phase Equilibria, 1998;150－151,383—391

4 Karaaslan U, Parlaktuna M. Surfactants as hydrate promoters. Energy & Fuels, 2000;14(5):1103—1107

5 孙志高,樊栓狮,郭开华等.气体水合物储存天然气技术.天然气工业,2002;22(5):102～105

6 Sun Z G, Fan S S, Shi L *et al*. Equilibrium conditions hydrate dissociation for a ternary mixture of methane, ethane, and propane in aqueous solutions of ethylene glycol and electrolytes. J Chem Eng, 2001;46(4):927—929

(收稿日期　2004-10-29　编辑　**黄君权**)