天然气水合物及其生成促进与抑制研究进展 *

赵 义　丁 静　杨晓西　叶国兴
（华南理工大学强化传热与过程节能教育部重点实验室）

赵义等.天然气水合物及其生成促进与抑制研究进展.天然气工业,2004;24(12):132～134

摘　要　天然气水合物在能源勘探、海底灾害分析、全球气候变暖研究以及油气工业、天然气储运和分离技术发展等方面都具有重要的应用前景,被认为是21世纪潜力巨大的、化石燃料的重要替代资源,日益引起世界各国研究者的高度重视。文章在参考国内外相关文献的基础上,简述了天然气水合物组成、结构和性质;阐述了天然气水合物在能源利用、环境保护与防治等方面的重要意义,以及其在相平衡研究方面的最新进展;重点介绍了在含表面活性剂体系中有关天然气水合物生成促进与抑制作用研究方面的进展,并对未来的研究方向做出了展望。

主题词　天然气水合物　温室效应　相平衡　表面活性剂　促进　抑制

天然气水合物是一种主要由水和碳氢分子在特定条件下形成的外观像雪或松散的冰的非计量型简单化合物,在自然界主要赋存于极地永冻区以及大洋海底等区域[1]。目前已确定的水合物结构主要有三种,即Ⅰ、Ⅱ、H型。对它的研究将涉及到对用于取代或者部分取代传统能源的新一代能源的探查开发、温室效应、全球碳循环和气候变化、海洋地质灾害、天然气运输、油气管道堵塞等许多领域,因而具有重要的意义。

一、天然气水合物的资源和环境意义

天然气水合物在世界范围内广泛存在,地球上大约有27%的陆地,90%的大洋水域属于天然气水合物矿藏的潜在赋存区域,因此其资源量巨大——据估计,大概是所有已知化石燃料资源量的2倍多,被视为是重要的后续能源;并且还具有埋藏浅、分布广、能源密度大的优点[2]。目前认为,通过热激法、降压法和化学试剂法[3]等可对其进行资源开发。同时天然气分解后所产生大量淡水,也可以缓解越来越严峻的水危机问题。因此天然气水合物被誉为"未来的能源"、"21世纪的能源"等。

甲烷的温室效应是二氧化碳的21倍,对全球温室效应的贡献率是15%。全球气候变暖将引起某些海底或地层中天然气水合物的分解,使大量甲烷气体被释放出来,加剧温室效应,使全球气温进一步升高,从而形成恶性循环。目前,各国正着手减少或防止温室气体的排放,手段之一便是通过水合物技术,如利用水合物生成原理,将大气中的二氧化碳分离出来,并以水合物形式将其贮存于海洋深处。日本的Ohgaki等还认为,在一定的条件下天然气水合物中的甲烷可以被二氧化碳选择性置换,首次用实验证实了将大气中的二氧化碳的分离和天然气水合物的开发结合起来的可能性[1,4]。

目前,如何防止和消除管道中天然气水合物的生成已成为天然气传输过程中亟待解决的关键技术问题。我国和俄罗斯合作敷设的输气管道、从澳洲引进的海底输气管道以及"西气东输"管道工程等都需要研究天然气水合物生成与抑制问题。为此,要开展天然气水合物理化性质、复杂系统相平衡、水合物形成和分解动力学、生成模型和模拟方法等研究,开发防止水合物形成的高效抑制剂,从而抑制输气管道中天然气水合物的生成。

二、天然气水合物相平衡研究现状

天然气水合物相平衡研究是水合物及其相关领域研究的最基本也是最核心的问题之一。目前的研究模型基本上都是通过对建立在Langmuir气体吸附理论基础上的Van der Waals-Platteeuw模型

* 本成果受到国家重点基础发展规划项目(G20000263)和教育部重点项目资助。

作者简介:赵义,1979年生;华南理工大学强化传热与过程节能教育部重点实验室硕士研究生,研究方向为天然气水合物。地址:(510640)广东省广州市华南理工大学化工与能源学院02级硕士。电话:(020)33302980。E-mail:hnzpzhao@tom.com

(1959)中的假设条件进行修订或简化得到的。郭天民、陈光进等(1996)则基于水合物生成动力学的机理,采用统计热力学的方法提出了一个完全不同于Van Der Waals的模型,该模型具有更广泛的适应性和更高的精确度[5]。

近年来,有关非纯水体系中水合物的相平衡问题研究报道较多,主要包括:①含醇类或电解质体系,主要有Robinson、Song&Kobayashi、Bishnoe、Breland&Englezos等;②含醇类和电解质体系,这是目前研究的一个热点,也接近于油气生产、输送的实际情况,Dholan(1996)、梅东海(1998)、Majumdar&Bishnoi(2000)等在此方面做了大量的工作;③H型水合物,Lederhos&Sloan(1992)首次实验测量了甲烷和金刚烷H型水合物的相平衡数据,Beche(1992)、Mehta(1993)、Thomas(1994)、Makogon(1996)也从事了这方面的研究,测定了不同体系中H型水合物相平衡的实验数据;④含原油、表面活性剂和水溶性聚合物等体系,这是近年研究的热点,尤其是含表面活性剂体系因其在水合物生成的促进与抑制方面的巨大潜力,引起了广泛关注,如Sloan等研究了加入适量的表面活性剂形成反胶团或微乳以抑制天然气水合物生成的方法[6,9]。

三、有关天然气水合物生成抑制与促进的研究进展

天然气水合物研究已在天然气固化储运、海水淡化、气体混合物分离、有机溶液浓缩、二氧化碳深海储存、生物酶活性控制、纳米级半导体微晶合成、空调水合物蓄冷、近临界和超临界萃取以及汽车驱动等领域取得了重大进展,而这些方面的应用跟天然气水合物生成的抑制与促进作用息息相关。尤其当前水合物应用技术面临的最大技术障碍就是如何提高水合物的生成速率和效率。所以,天然气水合物生成的促进与抑制研究具有重要的理论和应用价值。

1.天然气水合物生成的抑制研究进展

自从发现堵塞输气管道的原因之一是天然气水合物以来,人们提出了许多基于相平衡的热力学模型来预测一定条件下水合物的生成条件及其抑制途径,如通过改变其生成条件来达到抑制目的的物理方法,包括干燥脱除法、加热保温法、降压法和加入非水合物形成气体法等。

化学抑制法主要有热力学抑制剂和动力学抑制剂两种。前者普遍采取在生产设备和运输管线中注入甲醇、乙醇、乙二醇和氯化钠、氯化钙等来改变水合物热力学稳定条件来抑制或避免水合物生成。后者从降低水合物生成速度以抑制水合物晶粒聚结和堵塞出发,通过加入一定量的化学添加剂,改变水合物形成的热力学条件,显著降低水合物的成核速率、延缓乃至阻止临界晶核的生成、干扰水合物晶体的优先生长方向及影响水合物晶体定向稳定性等方式抑制水合物的生成,具有用量少、效率高等优点,已成为了目前研究的热点[7]。

根据分子作用的不同机理,动力学抑制剂分为水合物生长抑制剂、水合物聚集抑制剂和具有双重功能的抑制剂,主要包括酰胺类聚合物、酮类聚合物、亚胺类聚合物二胺类聚合物、共聚物类等,其中酰胺类聚合物是最主要的一类。Duncum等(1993)首次在其专利中阐述了酪氨酸及其衍生物的抑制机理。随后,Anselme等确认了多种聚合物对四氢呋喃水合物晶体在冰晶晶种上的生长速率的抑制作用。Sloan(1994)、Kelland等(1995)也作了这个方面的研究。John等研究了在反胶团或微乳中生成水合物的情形,发现水合物可增溶在由表面活性剂形成的微乳中而难以聚结成固体,从而提供了一条通过加入适当的表面活性剂来抑制水合物形成的潜在途径。

水合物防聚剂是通过加入一些浓度很低的表面活性剂或聚合物使水相和油相在水合物形成之前就发生乳化作用来防止水合物晶体的聚结,其最大的优点是不受温度的影响。Behar和Sugier等最先对此进行了系统的研究。此后,大量可用作防聚剂的表面活性剂被发现,其中大多是一些酰胺类的化合物,特别是羟基羧酸酰胺、烷氧基二羟基羧酸酰胺和N,N-二羟基羧酸酰胺等。Reijhout(1993)的专利中提出了烷基聚甘、Urdahl(1995)等提出的烷基乙氧苯基化物、Baley等提出的一种非离子型两亲类防聚剂,还有Z.Huo(2001)等提出一系列商品非离子表面活性剂,都对水合物形成具有良好的防聚抑制效果。但由于表面活性剂价格昂贵,因此一般把它和热力学抑制剂如甲醇或动力学抑制剂混合起来使用,既经济又有效。Pierrot研究了这类混合型的抑制剂,认为当表面活性剂的质量比为0.5%～2%时效果最好。Behar对此也做了研究。

目前动力学抑制剂的开发工作还远不成熟,主要是分子结构不理想、溶解度和作用效果易受温度的影响等。通过计算机分子模拟技术研究抑制剂的作用机理(Ruoff和Lekvm等已进行了此项工作),

指导开发组成和结构更合理、性能更好的抑制剂，改善和提高其在油气井流物中的溶解性以及油气体系和抑制剂的相互选择问题，减少或解决温度变化对溶解性的影响，降低成本，是当前研究的主要方向。

2.天然气水合物生成的促进研究现状

针对目前研究亟待解决的关键技术——水合物的生成速率和效率问题，主要有以下两种研究方法。①热力学方法，即向反应体系中加入其它气体添加剂，让气体添加剂占据水合物结构中没有被占据的空腔，来降低水合物簇之间的转换活化能，提高水合物的晶体空腔填充率，从而达到促进水合物生成和提高水合物稳定性的目的。如向甲烷的水合物生成体系中加入少量的丙烷就可以大大降低甲烷水合物的生成条件，并且生成的结构更稳定。②动力学方法，目前还仅限于表面活性剂及助溶剂（hydrotropes）的研究。对此有两种假说：一是 Sloan 的观点，认为表面活性剂之所以促进水合物的生成，主要是因为它降低了气液界面张力，增大了扩散传质速率，使气体更容易进入液相；二是 Zhong Y 的观点[8]，他提出了一个4步骤的反应历程来解释观察到的现象，但是却没有得到充分的验证。

含表面活性剂体系中水合物生成研究始于20世纪70年代，最初主要是用于水合物的抑制研究。但 Kalogerakis、Jamalluddin 等（1993）却发现，在一定条件下表面活性剂同样能提高水合物生成速率。随后很多人对这种促进作用进行了研究。Zhong Y 等[8]（2000）研究发现表面活性剂不仅可大幅度提高乙烷等天然气水合物的生成速率，而且还能改变其生成机理。Ugur Karaaslan 等研究阴离子表面活性剂对生成速率的影响，认为其促进作用与水合物结构密切相关，对Ⅰ型的促进作用更加明显。章春笋等[10]（2003）研究了不同类型的表面活性剂对水合物生成速度、储气密度、诱导时间以及虚拟水合数的影响，结果发现不同类型的表面活性剂都不同程度地提高了水合物生长速度和储气密度，缩短了形成的诱导时间，并可使虚拟水合数接近于理论值。Dirk D.Link 等（2003）则研究了 SDS（十二烷基硫酸钠）对水合物促进作用，认为 SDS 使反应速度加快很多，晶格空隙率填充达97%，从而为工业提供一种安全、经济有竞争力的天然气储存方法。

这些研究表明，相对于工业中常用的以增加搅拌速率来提高反应速率的方法来说，通过添加表面活性剂等能使整个反应在静态体系中高速进行，并且还可以使水合物自动沉积在反应器壁上从而实现生成物和反应物的自动分离，降低水合物中静态水（间隙水）的含量，提高储气密度，同时使反应条件更加温和平稳等，能解决水合物工业化生产中的许多弊端，是水合物应用技术工业化的一个重大突破。但是由于对于天然气水合物生成促进作用的研究起步较晚，目前发现的促进剂不是很多，有关其作用机理方面的研究也很少，还需要做大量的工作。

四、结束语

无论从寻找战略储备能源的角度看，还是从灾害防治和维护人类生存环境来看，天然气水合物研究均具有重要意义。而其抑制与促进方面的研究不但对油气工业的生产具有重要意义，更对实现天然气水合物的工业化生产有重要影响。因此，不但要加强新型水合物促进与抑制剂的开发，深入研究其作用机理，还要根据水合物成核、结晶机理考虑影响水合物生成的因素，探索外场（如超声波、微波、磁场等）存在时化学添加剂的作用效果，开发更有效的动力学促进与抑制剂，提出新的理论和实验数据来指导实际的工业生产。

参 考 文 献

1 樊栓狮，郭天民.天然气水合物资源利用和环境保护与危害.石油与天然气化工，1999；28(2)：144～147

2 石森等.气体水合物的基本特征、形成条件及成因探讨.矿物岩石，1999；19(3)：100～104

3 李岩等.气体水合物及其研究现状.地质评论，1999；4(3)

4 孙志高等.天然气水合物研究进展.天然气工业，2001；21(1)：93～96

5 廖健等.天然气水合物相平衡研究进展.天然气工业，1998；18(3)：75～82

6 喻西崇等.天然气水合物生成条件预测模型的比较.油气储运，2002；21(1)：20～24

7 吴德娟等.天然气水合物新型抑制剂的研究进展.天然气工业，2000；20(6)：95～97

8 Y Zhong，Rogers R E.Surfactant effects on gas hydrate formation.Chemical Engineering Science. 2000；(55)：4175—4187

9 邱奎.天然气水合物的预测与防治措施.重庆石油高等专科学校学报，2001；3(4)：17～18

10 章春笋等.不同类型表面活性剂对天然气水合物形成过程的影响.工程建设，2002；23(1)：91～95

11 徐勇军，杨晓西等.表面活性剂对天然气水合物生成的影响.天然气工业，2002；22(1)：85～87

（修改回稿日期 2004-10-15 编辑 居维清）