

表面活性剂用于促进气体水合物生成研究的进展

张琳 王树立* 周诗崇 蔡道飞 王蕾

(常州大学石油工程学院, 江苏省油气储运技术重点实验室 常州 213016)

摘要 天然气水合物被誉为21世纪最具商业开发前景的战略资源,其特殊的笼形晶体结构具有巨大的储气能力,被认为是高效的气体储存器,为气体储运技术提供了一种新思路。本文汇总了通过添加表面活性剂促进气体水合物生成的研究报道,总结了不同表面活性剂如:十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等对水合物生成促进的具体影响,阐述了表面活性剂作用于水合物生成的机理,认为采用多种添加剂复合的方式可弥补现有的不足,建立含有表面活性剂参数的水合物动力学模型是今后研究的重点。

关键词 气体水合物,生成促进,表面活性剂,储运

中图分类号:O626

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)05-0505-08

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30247

天然气水合物(Natural Gas Hydrate)是由甲烷、乙烷等烃类气体分子和水分子在低温、高压下形成的不具有固定的化学计量的笼形晶体化合物。水分子通过氢键相互连接形成发散的晶格网络,气体分子受到范德华力约束填充在网络孔穴中,气体分子的填充度决定了水合物的稳定性。空的水合物晶格是一个高效的分子水平的气体储存器,1 m³的水合物可储存160~180 m³天然气。利用水合物特殊的储气能力,可以储存运输天然气等气体,还能进行CO₂、CH₄等温室气体的捕集,缓解温室效应。相比于液化天然气(LNG)、压缩天然气(CNG),天然气水合物储运技术的投资成本及运行耗费低,安全性能好。常压下大规模储存和运输天然气水合物时,不必冷却到平衡温度以下,并且操作简单,稳定性好。早在1990年,Gudmundsson等^[1]就提出了水合物法储存天然气的概念,随后他证实,在常压下,水合物可以在-15℃以上长时间储存甲烷气体,而LNG储存则需要在-162℃的条件下,并且储存天然气水合物装置的价格只有LNG的25%。可见,水合物法储存运输天然气具有广阔的应用前景^[2]。此外,一些新兴的气体水合物工业应用技术如:水合物法气体分离技术、水合物法海水淡化技术和水合物法蓄冷^[3]等也得到了世界各国的高度关注与认可。

当前水合物应用技术面临的重大技术难题就是如何提高水合物的生成速率,增大储气密度,连续高效地生成。欲扫除这一障碍,国内外学者正进行大量实验,期望实现以固态水合物的形式储存运输天然气^[4]。目前,促进水合物生成的方法主要有机械促进法和化学促进法,机械促进即通过搅拌、喷淋和鼓泡等方式增加气液接触面积,以实现水合物快速生成。化学促进则是向水合物反应体系中加入化学添加剂,比如表面活性剂,改变液体的胶束形成情况或降低气液界面张力等微观层面来强化水合物生成。化学方法一般分为2种:1)热力学方法,即向反应体系中加入其它气体添加剂;2)动力学方法,目前主要是表面活性剂及助溶剂(hydrotropes)的研究。以下综述了通过添加表面活性剂强化水合物生成的研究现状,总结了表面活性剂对水合物诱导时间、生成速率和储气能力等方面的影响及取得的成果。

1 水合物促进剂的种类和作用原理

气体水合物促进剂可分为热力学促进剂和动力学促进剂,用于降低水合物相平衡条件的热力学促

2013-05-17 收稿,2013-07-01 修回,2013-09-29 接受

国家自然科学基金资助项目(51176015)

通讯联系人:王树立,教授; Tel:0519-83293890; Fax:0519-8329064; E-mail:wsl@cczu.edu.cn; 研究方向:天然气水合物储运技术和油气管道输送技术

进剂主要包括:环戊烷、丙烷、四氢呋喃、四丁基溴化铵(TBAB)、四丁基氟化铵(TBAF)和十二烷基-三甲基氯化铵(DTAC)等,气体添加剂可以占据水合物结构中未被占据的空腔,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,从而促进水合物生成和提高水合物稳定性。用于提高水合物生成速率和储气量的动力学促进剂以表面活性剂为主,表面活性剂的种类繁多,大致可分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂和非离子表面活性剂。目前,用于水合物生成促进研究的表面活性剂,以阴离子或非离子表面活性剂居多,其中研究较广泛的有十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、烷基多苷(APG)和线性烷基磺酸钠(LABSA)等。最近,一种新型的 Gemini 型表面活性剂也开始用于水合物研究,它的特点是具有两个亲水基和疏水基,在亲水头基或靠近亲水头基附近用联接基团将这两亲成份联接在一起,比普通阳离子表面活性剂具有更高的催化效率。

加入表面活性剂,使气-水界面张力降低,减小水合物反应体系中气体分子进入液相的扩散阻力,气体分子在溶液中的溶解度增加,增加了气液接触面积,使其更充分的结合生成水合物晶核,加快了水合物的成核,缩短了诱导时间,提高了水合物生成效率。

罗虎^[5]利用悬浮气泡法测定了甲烷水合物在不同浓度的 SDS 溶液中水合物膜的生长速率,认为在浓度较低时(50 mg/L 或 100 mg/L),SDS 对水合物促进作用中,降低界面张力和“界面增容”占主导因素。Englegos^[6]及孙长宇等^[7]提出水合物晶核临界尺寸,见式(1)。水合物形成通常发生在气-液界面,界面处的成核 Gibbs 自由能比较小,而且由于吸附作用在界面处主体、客体分子浓度均非常高,利于分子簇的生长。界面处的水合物结构为气体和液体的组合提供了模板,气液混合引起界面的晶体结构向液体内部扩散,形成大量水合物。

$$r_h = -\frac{2\sigma}{\Delta g} \quad (1)$$

式中, r_h 为水合物成核半径, σ 为水合物生成溶液的表面张力, Δg 为形成水合物的单位面积 Gibbs 自由能,可由下式计算:

$$-\Delta g = \frac{RT}{v_k} \left[\sum_i \theta_i \ln \frac{f_{b,i}}{f_{\infty,j}} + \frac{n_w v_w (p - p_\infty)}{RT} \right] \quad (2)$$

式中, v_k 、 v_w 分别表示水合物和水的偏摩尔体积, θ_i 为水合物空穴的填充率, $f_{b,i}$ 、 $f_{\infty,j}$ 分别为温度 T 时组分 j 在实验条件下的逸度与平衡条件下的逸度, p 、 p_∞ 分别为实验压力与平衡压力。

水合物的形成类似于结晶过程^[8-9],分子大量聚集达到临界晶核尺寸,此时体系进入平衡状态,相平衡时水合物的生成速率等于分解速率。之后,分子簇继续结合,尺寸不断增大,当增大至超越晶核尺寸后,相平衡被打破,生成速率大于分解速率,水合物从晶核开始快速生长。结晶的晶核尺寸越小,分子簇突破相平衡的时间就越短,水合物就能更快速的生成。由式(1)可知,加入表面活性剂降低了水合物表面张力,减小临界成核半径,分子簇更容易达到临界尺寸成为晶核,继而自发生长成水合物晶体。

关于水合物成核动力学理论,很多学者持有不同观点,Rogers 课题组^[10]利用 SDS 促进水合物的生成,研究发现 SDS 的临界胶束浓度(CMC)为 242×10^{-6} mg/L,此浓度下水合物生成速率发生突变,超过此浓度时体系中水合物的生成速率急剧加快。他们认为,表面活性剂溶解在水中,当浓度达到临界胶束浓度时,会形成大量胶束,胶束的憎水基聚集在一起,亲水基分布在周围形成一个中间含有孔隙的空腔结构,难溶于水的烃类气体被包裹在胶团里,胶团均匀的分布在水中,这样就增加了气体在水中的溶解,起到良好的增溶作用,为水合物的生成创造了良好的条件,缩短了诱导时间,提高了储气量。

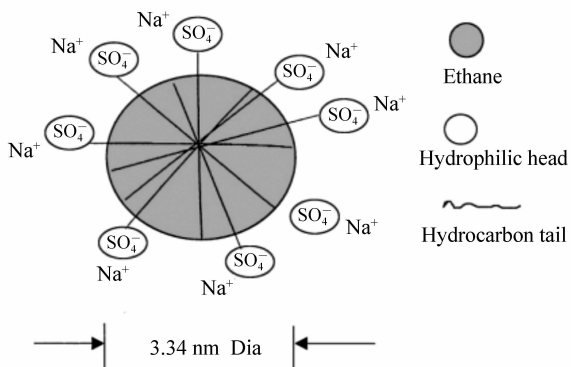


图 1 水合物生成体系的 SDS 的胶束模型

Fig. 1 SDS micelle models for the formation of gas hydrate

同时提出一个水合物生成体系下 SDS 的胶束模型^[11],如图 1 所示。

气体水合物有多种晶体结构,目前已发现 I、II 和 H 型晶体结构,每种类型的晶体结构由不同尺寸的晶胞构成。客体分子的大小和形状是决定形成水合物结构的重要因素^[12]。小气体分子如: N₂ 气、O₂ 气等能进入 II 型水合物晶胞的小空穴,形成 II 型水合物,中等大小的气体分子如: 甲烷、二氧化碳等较容易形成 I 型晶体,较大的气体分子如: 丙烷、异丁烷等只能进入 II 型晶胞的大空穴,形成稳定的 II 型水合物,环烷烃类气体分子则易形成 H 型水合物^[13]。另外,水合物形成的物理条件(压力和温度)也是影响水合物生成的影响因素,随着压力的升高,水合物晶体结构会发生转变^[14],例如: 当 $p = 0.1\text{ GPa}$ 时,甲烷水合物会从 I 型变为 II 型^[15]。澎宝仔等^[16]研究了含 SDS 的水溶液中甲烷水合物膜生长速率,发现高压时温度对水合物的影响更明显,低温时压力对水合物膜生长速率有很大影响,压力越高,水合物膜生长速率越快,实验环境的压力会发生变化,但在高压和高浓度的溶液中,压力对表面活性剂的促进效果没有规律性的影响。

由于水合物晶体结构多样,影响其成核生成的因素众多,添加表面活性剂的水合物生成体系更为复杂,至今表面活性剂作用于水合物成核和生长的原理还没有完整的结论,仍需要进一步探索。

2 表面活性剂对水合物影响

2.1 单一表面活性剂对水合物生成的影响

含表面活性剂体系的水合物研究始于 20 世纪 70 年代,由于低温环境下,石油天然气运输管道尤其是长距离输送管道内容易形成水合物,造成阻塞管道,严重时可能导致管道胀裂使整段管路报废,因此,最初关于水合物的研究主要是抑制方面的。直到 1993 年 Kalogerakis 等^[12]首次发现表面活性剂对甲烷水合物的生成有促进作用,并研究了表面活性剂对甲烷水合物的生成动力学影响,发现中低浓度的表面活性剂不具有热力学影响,但提高了气体的溶解度并加快了生成速率。从此,掀起一场表面活性剂促进水合物生成的研究热潮。

2.1.1 SDS 对气体水合物生成的影响 Kang 等^[18]研究了 SDS 对 CO₂ 水合物的动力学促进作用,发现较大的驱动力,如较高的压力或较低的温度,能显著提高水合物的生成速率,当过压超过 1.0 MPa 时生成速率最大。李玉星等^[19]在静态体系下对比研究了 SDS 和 SDBS 对 CO₂ 水合物的生成影响,发现二者的最佳用量分别为 0.5 和 0.3 g/L,认为由于水合物膜阻碍了气液分子的接触,故高剂量的表面活性剂会抑制水合物的生成。利用表面张力测定法, Watanabe 等^[20]实验发现, 279 K 左右的溶液内不会形成 SDS 胶束来促进 HFC-32 水合物形成,认为 SDS 的浓度接近溶解度的一半时水合物储气密度最大,略小于溶解度时水合物生成速率最大,之后再增加 SDS 的用量不会提高生成速率。Jeffry 等^[21]发现相较于纯水体系,在浓度 $242 \times 10^{-6} \sim 2200 \times 10^{-6}\text{ mg/L}$ 的 SDS 体系下,摩尔耗气量提高了 14 倍,认为这是由水合物形态改变引起的,多孔水合物形态增加了气液接触面积。

然而 SDS 也有不尽如人意的影响效果, Sun 等^[22]发现含 SDS 的水合物促进体系中存在添加剂的最优浓度,在没有多孔介质的体系下,当 SDS 浓度超过某一值后会抑制水合物生成。除了浓度,温度也是影响 SDS 促进效果的因素, Gan 等^[23]发现,当体系温度处于冰点以下,含 SDS 的甲烷水合物体系中水合物的分解速率增大,在一定程度上阻碍水合物的生成(图 2)。

以上研究表明,虽然 SDS 能一定程度的加速水合物生成,提高储气量,但当体系处于冰点以下,水合物生成后,达到气、液、水合物三相平衡时, SDS 会

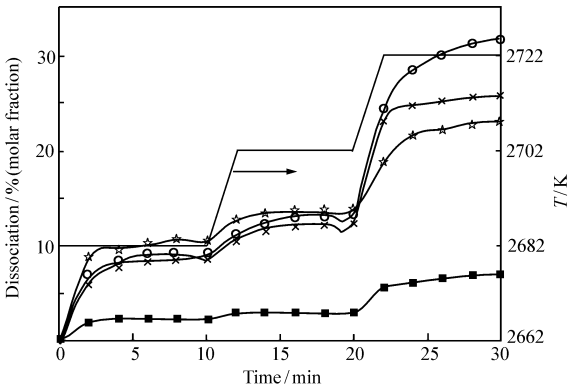


图 2 含 SDS 体系中水合物分解摩尔百分比

Fig. 2 Hydrate decomposition in SDS

a. pure water; b. SDS (0.03%); c. SDS (0.05%); d. SDS (0.1%); e. temperature

促使水合物分解,这是我们不希望看到的,为了解决上述问题,一些新型的表面活性剂已用于实验。

2.1.2 其它表面活性剂对气体水合物生成的影响 Naoki 等^[24]研究发现,十二烷基苯磺酸(DBSA)是包括十二烷基硫酸锂(LDS)、油酸钠(SO)和 DBSA 中促进甲烷水合物生成效果最好的,在提高水合物生成速率方面,DBSA 超过 SDS 约 45%。这是由于它们有足够低的克拉夫特点,可以在约 275 K、3.9 ~ 4.0 MPa 条件下形成胶束,胶束的形成能很好地促进水合物成簇成核。随后,Naoki 等^[25]测定了三者的表面张力,认为 LDS、SO 和 DBSA 的临界胶束浓度分别为 3.2、0.12 和 0.39 g/kg。郝文峰等^[26]选用草酸钾(PO)和乙醇分别研究了其对甲烷水合物生成的促进作用,虽然效果不如 SDS 明显,但在一定程度上也促进了水合物的生成。陈卫东等^[27]研究了卵磷脂对钻井液中水合物的影响,发现卵磷脂的质量浓度大于 0.003 g/g 时,有良好的动力学促进效果。Zhang 等^[28]采用 SDBS 和 Tween 系列表面活性剂(T40、T40/T80(1:1)和 T40/T80(4:1))促进甲烷水合物生成,研究发现,在 SDBS 中水合物诱导时间为 60 min,Tween 系列中 T40 缩短诱导时间的效果最好为 185 min。他们研究了不同添加剂对 CO₂ 水合物的相平衡条件的影响^[29-33]。

Karaaslan 等^[34-35]研究了线性烷基磺酸钠对 I 型、II 型水合物生成速率的影响,表明少量线性烷基磺酸钠(浓度 0.01%、0.05%)可大大加快水合物生成速率,且对 I 型水合物的影响更大。Kwon 等^[36]合成了含有硫酸钠基团和不同长度碳链(C₈、C₁₀、C₁₂)的阴离子表面活性剂,发现各种表面活性剂对甲烷水合物生成均有促进作用,碳链越短的表面活性剂具有越强的促进能力。由于多链硫酸盐表面活性剂有更低 CMC 和特有的表面张力,即使在较低的浓度下,与 SDS 相比仍可以得到更大水合物储气量。于永涛等^[37]实验发现,降低相平衡压力最好的[HMIPS]Ots 溶液(基于 HMIPS 基团的对甲苯磺酸盐)反而增加了诱导时间,起到抑制作用。

水合物储运技术的优势之一即为储气量大,要想实现水合物法储运天然气技术的工业应用,提高水合物的储气密度是前提。所以,研究表面活性剂提高水合物生成速率的同时,人们也希望表面活性剂能提高水合物的储气密度。Ganji 等^[38]研究了 CTAB 对甲烷气体水合物储气密度的影响,发现浓度 100×10^{-6} mg/L 的 CTAB 溶液中储气密度达到 160(体积比)。章春笋等^[39]首次采用 APG 研究其对甲烷水合物生长速率和储气密度的影响,实验结果显示甲烷水合物在 1200×10^{-6} mg/L 的 APG 中生长速度最快,储气能力最强达到 143.83(体积比)。在静态反应体系中,Okutani 等^[40-41]研究 SDS、十四烷基硫酸钠(STS)和六烷基硫酸钠(SHS)对甲烷水合物的影响,发现具有最短烷基链和最大溶解度的 SDS 能很好的提高甲烷气体水合物的生成速率。

综合以上研究,表面活性剂对气体水合物的促进效果与表面活性剂中碳链长度有关,SDS 能提高水合物生成速率和储气量,但当温度在冰点以下或浓度过高时还会抑制水合物生成。SDBS 对缩短诱导时间有明显效果,APG 和 CTAB 的显著优势在于提高水合物储气量,并需要控制使用浓度。STS、SHS、LDS、SO 和 Tween 系列等表面活性剂均能提高水合物生成速率,但只有 DBSA 提高生成速率的效果好于 SDS。

单一表面活性剂可以有效缩短诱导时间,提高水合物的生成速率,增大储气量,但表面活性剂种类繁多,效果不尽相同,且对不同种类气体不能同时发挥良好效果。鉴于以上问题,研究者采用复合的方法,将具有不同效果的表面活性剂按一定比例混合,取长补短,以达到同时缩短诱导时间,提高生成速率和增大储气量的效果。

2.2 复合添加剂对水合物生成的影响

单一表面活性剂能提高水合物的生成速率,增加储气能力,但作用效果单一,难于同时具备多种性能,所以寻找具有综合功能的复合表面活性剂十分重要。

孙肖媛等^[42]研究了复合添加剂四丁基氟化铵(TBAF)和甲醇对 CO₂ 水合物的影响,发现复合添加剂能有效促进 CO₂ 水合物的生成且反应时间大大缩短,当 TBAF 和甲醇浓度分别为摩尔分数 0.229% 和 1.26% 时反应效果最好。Li 等^[43]将水合物促进剂应用于水合物法分离烟气中 CO₂ 的工艺中,利用 TBAB + DTAC 复合促进剂促进 CO₂ 水合物生成从而脱去烟气中的 CO₂,取得良好效果。Ganji 等^[44]发现在冰点以下 SDS 会加速水合物的分解,即对甲烷水合物生成起到抑制作用,但是使用 SDS 和黄原胶,

SDS 和淀粉混合溶液后,这种加速分解的现象得到很好地控制, 100×10^{-6} mg/L 的黄原胶作用效果比 300×10^{-6} mg/L 的好。

Sun 等^[45-46]在静态系统中利用 SDS、二磷酸甘油酸(DPG)和环戊烷 3 种物质的混合物进行甲烷水合物存储能力和形成时间的研究,发现对比 SDS 单独存在而言,DPG 和 SDS 共同作用可以减少水合物形成时间。Torre 等^[47]在一个半连续反应装置中用 SDS 和有机化合物四氢呋喃(THF)的混合表面活性剂来促进 CO_2 水合物生成。发现 THF 的存在可使 CO_2 水合物在更高的温度和更低的压力下形成,THF 具有很好的热力学促进作用,而 SDS 却对 CO_2 水合物相平衡条件没有影响。在温度为 275 K,压力 3 MPa 条件下的动力学研究发现,只有 SDS 和 THF 同时使用才能实现高水合物转化率和高生成速率。

王树立等^[48]选用甲基环己烷(MCH)和 NaCl 分别与 SDBS 复合促进剂,发现 NaCl + SDBS 混合溶液在 SDBS 浓度为 0.255 g/kg 时甲烷水合物诱导时间最短,此时的溶液体系能很好地优化水合物形成过程,且比单一的 NaCl 溶液、MCH 溶液或 SDBS 溶液的诱导时间都有明显缩短。随后,余汇军等^[49]使用配比 1:2 的 SDS 和 SDBS 混合溶液,研究发现,当采用质量浓度为 0.255 g/L 的 SDS 和 SDBS 复合添加剂溶液时, CO_2 水合物最易生成且相平衡压力最低,促进效果比单一的 SDS 溶液或 SDBS 好。

目前,研究主要集中在甲烷水合物和 CO_2 水合物,一般甲烷水合物生成压力较高,诱导期长,添加表面活性剂对诱导时间和生成速率的影响均比较明显, CO_2 水合物诱导时间较短,促进剂对诱导时间影响不明显,对于储气量有明显提高。表面活性剂种类繁多,性能各异,不同的浓度和复比对水合物生成诱导时间均产生不同的影响,樊栓狮等^[39]研究发现水合物诱导时间会随表面活性剂浓度增加而缩短,但当浓度超过一定数值后,诱导时间不再缩短。所以,研究时尽量控制表面活性剂浓度,选择合适的复配比例使水合物溶液浓度小于临界胶束浓度,以最大限度的缩短诱导时间,也减少成本。

3 结论和展望

天然气水合物作为 21 世纪的重要后续能源,它的开发利用正日益引起科学家和世界各国政府的关注。基于天然气水合物的高新技术——水合物法混合气体分离技术、水合物法污水处理及海水淡化、水合物蓄冷技术、水合物临界萃取技术、水合物法浓缩水溶液技术成为重要的研究方向。实现这些应用技术的前提在于连续高效的促进水合物生成。目前的实验研究已经在缩短诱导时间、提高生成速率,改善储气能力等方面取得一定成果,但是离水合物工业应用仍有一定距离。由于实验设备和实验条件不同,研究结果存在差异,同种表面活性剂在不同实验装置里表现的促进效果不尽相同。此外,气体分子的种类、生成环境的温度和压力以及气体组分等均是影响水合物生成的重要因素,在添加表面活性剂的体系下问题更加复杂。因此,建议对以下方面深入研究:

1) 由于表面活性剂种类繁多,性能也不同,单一表面活性剂的优势比较单一,难于同时具备多种性能,采用多种表面活性剂复合的方式,可以取长补短,兼顾多种促进效果,并控制复配比例使浓度在 CMC 范围内,达到经济上的最优。

2) 水合物的晶体结构很不稳定,会受到温度和压力的影响,并且温压条件也会影响表面活性剂的促进效果,因此在含表面活性剂的体系中应把温度和压力考虑其中,作为需要控制的参数。

3) 气体水合物的生成过程不只伴随热力学的变化,还是一个多相间作用的动力学过程,深入研究表面活性剂促进水合物生成的动力学机理,建立含有表面活性剂参数的水合物动力学模型,对预测水合物生长、控制水合物生成速率和改善储气密度等具有重要的理论价值和指导意义。

参 考 文 献

- [1] Gudmundsson J S, Khokhar A A, Parlaktuna M. Gas Storage and Transport Using Hydrates[C]. Proceedings of 67th Annual Technical Conference and Exhibition of SPE, 1990.
- [2] FAN Shuanshi, CHEN Yong. Major Science and Technology Issues in Energy Utilization with Natural Gas Hydrates[J]. CAS Bull, 2001, 16(2): 106-110 (in Chinese).
- 樊栓狮, 陈勇. 天然气水合物的研究现状与发展趋势[J]. 中国科学院院刊, 2001, 16(2): 106-110.
- [3] GUO Tianhua, FU Bifen, MENG Zongxin, et al. Direct Contact Gas Hydrate Cool Storage Groove and Cool Storage Air

- Conditioning System;CN,201140248[P],1997-01-15(in Chinese).
- 郭天华,舒碧芬,蒙宗信,等. 直接接触气体水合物蓄冷槽及蓄冷空调系统:中国,201140248[P],1997-01-15.
- [4] ZHANG Lin,LI Changjun. Hydratation Technology for the Storage and Transportation of Natural Gas[J]. *Nat Gas Chem Ind*,2006,**31**(3):46-49(in Chinese).
- 张琳,李长俊. 水合物法储运天然气技术[J]. 天然气化工,2006,**31**(3):46-49.
- [5] LUO Hu. SDS Promote Hydrate Formation Mechanism and Kinetics of Hydrate Film Growth Research[D]. Beijing:China University of Petroleum,2006(in Chinese).
- 罗虎. SDS 促进水合物生成的机理及水合物膜生长动力学研究[D]. 北京:中国石油大学,2006.
- [6] Englezos P,Kalogerakis N,Dholabhai P D,*et al.* Kinetics of Formation of Methane and Ethane Gas Hydrates[J]. *Chem Eng Sci*,1987,**42**(1):2647-2658.
- [7] SUN Changyu,CHEN Guangjin,GUO Tianmin. Nuclear Dynamics of Hydrate Research Status[J]. *Acta Pet Sin*,2001,**22**(4):82-87(in Chinese).
- 孙长宇,陈光进,郭天民. 水合物成核动力学研究现状[J]. 石油学报,2001,**22**(4):82-87.
- [8] Englezos P,Bishnoi P R. Gibbs Free Energy Analysis for the Supper Saturation Limits of Methane in Liquid Water and the Hydrate Gas Liquid Water Phase Behavior[J]. *Fluid Phase Equil*,1988,**42**:129-140.
- [9] SUN Changyu,HUANG Qiang,CHEN Guangjin. Progress of Thermodynamics and Kinetics of Gas Hydrate Formation[J]. *J Chem Ind Eng*,2006,**57**(5):1031-1039(in Chinese).
- 孙长宇,黄强,陈光进. 气体水合物形成的热力学与动力学研究进展[J]. 化工学报,2006,**57**(5):1031-1039.
- [10] Zhong Y,Rogers R E. Surfactant Effects on Gas Hydrate Formation[J]. *Chem Eng Sci*,2000,**55**:4175-4187.
- [11] Subramanian S,Kini R A,Dec S F,*et al.* Evidence of Structure: II. Hydrate Formation From Methane + ethane Mixtures [J]. *Chem Eng Sci*,2000,**55**:1981-1999.
- [12] Englezos P. Clathrate Hydrates[J]. *Ind Eng Chem Res*,1993,**32**(7):1251-1274.
- [13] Ripmeester J A,Ratcliffe C I. ¹²⁹Xe NMR Studies of Clathrate Hydrates;New Guests for Structure II and Structure H[J]. *J Phys Chem*,1990,**94**(25):8773-8716.
- [14] Hirai H,Tanaka T,Kawamura T,*et al.* Structural Changes in Gas Hydrates and Existence of a Filled Ice Structure of Methane Hydrate above 40 GPa[J]. *J Phys Chem Solids*,2004,**65**(8):1555-1559.
- [15] Chou I M,Anurag S,Robert C B,*et al.* Transformations in Methane Hydrates[J]. *Proc Nat Acad Sci USA*,2000,**97**(25):13484-13492.
- [16] PENG Baozai,LUO Hu,SUN Changyu. Research of Methane Hydrate Film Growth Dynamics[J]. *Acta Chim Sin*,2007,**65**(2):95-99(in Chinese).
- 彭宝仔,罗虎,孙长宇,等. 甲烷水合物膜生长动力学研究[J]. 化学学报,2007,**65**(2):95-99.
- [17] Kalogerakis N,Jamaluddin A K M,Dholabhai P D,*et al.* Effect of Surfactants on Hydrate Formation Kinetics[C]. The SPE International Symposium on Oilfield Chemistry,1993.
- [18] Kang S P,Lee J W. Kinetic Behaviors of CO₂ Hydrates in Porous Media and Effect of Kinetic Promoter on the Formation Kinetics[J]. *Chem Eng Sci*,2010,**65**(5):1840-1845.
- [19] LI Yuxing,ZHU Chao,WANG Wuchang. Promoting Effects of Surfactants on Carbon Dioxide Hydrate Formation and the Kinetics[J]. *Petrochem Technol*,2012,**41**(6):699-703(in Chinese).
- 李玉星,朱超,王武昌. 表面活性剂促进 CO₂ 水合物生成的实验及动力学模型[J]. 石油化工,2012,**41**(6):699-703.
- [20] Watanabe K,Imai S,Mori Y H. Surfactant Effects on Hydrate Formation in an Unstirred Gas/Liquid System: An Experimental Study Using HFC-32 and Sodium Dodecyl Sulfate[J]. *Chem Eng Sci*,2005,**60**:4846-4857.
- [21] Jeffry Y,Praveen L,Peter E. Enhanced Growth of Methane Propane Clathrate Hydrate Crystals with Sodium Dodecyl Sulfate, Sodium Tetradecyl Sulfate and Sodium Hexadecyl Sulfate Surfactants[J]. *J Cryst Growth*,2010,**313**:68-80.
- [22] Sun C Y,Chen G J,Ma C F,*et al.* The Growth Kinetics of Hydrate Film on the Surface of Gas Bubble Suspended in Water or Aqueous Surfactant Solution[J]. *J Cryst Growth*,2007,**306**(2):491-499.
- [23] Ganji H,Man M,Sadagh K,*et al.* Effect of Different Surfactants on Methane Hydrate Formation Rate Stability and Storage Capacity[J]. *Fuel*,2007,**86**(3):434-441.
- [24] Naoki Ando,Yui Kuwabara,Yasuhiko H Mori. Surfactant Effects on Hydrate Formation in an Unstirred Gas/Liquid System: An Experimental Study Using Methane and Micelle-forming Surfactants[J]. *Chem Eng Sci*,2012,**73**(7):79-85.
- [25] Naoki Ando,Yui Kuwabara,Takehide Kodama,*et al.* Surface Tensions of Aqueous Solutions of Lithium Dodecyl Sulfate, Sodium Oleate and Dodecylbenzene Sulfonic Acid in Contact with Methane Under Hydrate-forming Conditions[J]. *Fluid Phase Equilib*,2012,(314):146-151.
- [26] HAO Wenfeng,HOU Dongming,YUAN Zhaozhong. Effect of Additive with Different Component on Methane Hydrate

- Formation[J]. *J Shenyang Inst Eng*,2007,**3**(2):105-107(in Chinese).
- 郝文峰,侯东明,袁肇中. 不同组成添加剂对甲烷水合物生成的影响[J]. 沈阳工程学院学报,2007,**3**(2):105-107.
- [27] CHEN Weidong,Patil S L,Kamath V A,*et al.* Effect of Lecithin on Methane Hydrate Formation[J]. *J Chem Ind Eng*,2007,**58**(11):2895-2900(in Chinese).
- 陈卫东,Patil S L,Kamath V A,等. 卵磷脂对甲烷水合物的影响[J]. 化工学报,2007,**58**(11):2895-2900.
- [28] Zhang B Y,Wu Q,Sun D L. Effect of Surfactant Tween on Induction Time of Gas Hydrate Formation[J]. *J China Univ Mining Tech*,2008,(18):18-21.
- [29] Hashimoto S,Murayama S,Sugahara,*et al.* Phase Equilibria for H₂ Plus CO₂ Plus Tetrahydrofuran Plus Water Mixtures Containing Gas Hydrates[J]. *J Chem Eng Data*,2006,**51**(5):1884-1886.
- [30] Li X S,Xia Z M,Chen Z Y,*et al.* Equilibrium Hydrate Formation Conditions for the Mixtures of CO₂ + H₂ + Tetrabutyl Ammonium Bromide[J]. *J Chem Eng Data*,2010,**55**(6):2180-2184.
- [31] Lee H J,Lee J D,Linga P,*et al.* Gas Hydrate Formation Process for Pre-combustion Capture of Carbon Dioxide[J]. *Energy*,2010,**35**(6):2729-2733.
- [32] Linga P, Kumar R, Englezos P. The Clathrate Hydrate Process for Post and Pre-combustion Capture of Carbon Dioxide [J]. *J Hazard Mater*,2007,149(3):625-629.
- [33] Zhang J S,Yedlapalli P,Lee J W. Thermodynamic Analysis of Hydrate-based Pre-combustion Capture of CO₂[J]. *Chem Eng Sci*,2009,**64**(22):4732-4736.
- [34] Karaaslan U,Parlaktuna M. Effect of Surfactants on Hydrate Formation Rate[J]. *Ann New York Acad Sci*,2000,**9**(12):735-743.
- [35] Karaaslan U,Uluneye E,Parlaktuna M. Effect of An Anionic Surfactant on Different Type of Hydrate Structures[J]. *J Pet Sci Eng*,2002,**35**(1/2):49-57.
- [36] Kwon Young-Ah,Park Jong-Mok,Jeong Kwang-Eun,*et al.* Synthesis of Anionic Multichain Type Surfactant and Its Effect on Methane Gas Hydrate Formation[J]. *J Ind Eng Chem*,2011,**17**:120-124.
- [37] YU Yongtao,XU Heng,WANG Shuli,*et al.* Study on Promotion of Several New Types of Additives on Gas Hydrate Formation[J]. *Nat Gas Chem Ind*,2011,**36**(6):15-20(in Chinese).
- 于永涛,徐恒,王树立,等. 几类新型添加剂对气体水合物生成促进的研究[J]. 天然气化工,2011,**36**(6):15-20.
- [38] Ganji H,Manteghian M,Sadaghiani Z K,*et al.* Effect of Different Surfactants on Methane Hydrate Formation Rate, Stability and Storage Capacity[J]. *Fuel*,2007,**86**(1):434-441.
- [39] ZHANG Chunsun,FAN Shuanshi,ZHENG Xin. Nonionic Surfactant Effects on Gas Hydrate Formation[J]. *Nat Gas Oil*,2003,**21**(3):31-34(in Chinese).
- 章春笋,樊栓狮,郑新. 非离子表面活性剂对天然气水合物形成过程的影响[J]. 天然气与石油,2003,**21**(3):31-34.
- [40] Okutani K,Kuwabara Y,Mori Y H. Surfactant Effects on Hydrate Formation in an Unstirred Gas/Liquid System: An Experimental Study Using Methane and Sodium Alkyl Sulfates[J]. *Chem Eng Sci*,2008,**63**(1):183-194.
- [41] Okutani K,Kuwabara Y,Mori Y H. Surfactant Effects on Hydrate Formation in an Unstirred Gas/Liquid System: Amendments to the Previous Study Using HFC-32 and Sodium Dodecyl Sulfate[J]. *Chem Eng Sci*,2007,**62**(14):3858-3860.
- [42] SUN Xiaoyuan,WANG Jinqu,LU Jinming. Effect of Mixed Additives on CO₂ Capture by Forming Hydrate Inporous Membrane[J]. *Membr Sci Technol*,2012,**32**(6):44-49(in Chinese).
- 孙肖媛,王金渠,鲁金明,等. 混合添加剂对水合物膜法捕集 CO₂的影响[J]. 膜科学与技术,2012,**32**(6):44-49.
- [43] Li X S,Xu C G,Chen Z Y,*et al.* Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide Semi-clathrate Hydrate Process for Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide in the Presence of Dodecyl Trimethyl Ammonium Chloride[J]. *Energy*,2010,**35**(9):3902-3908.
- [44] Ganji H,Manteghian M H,Rahimi Mofrad. Effect of Mixed Compounds on Methane Hydrate Formationand Dissociation Rates and Storage Capacity[J]. *Fuel Process Technol*,2007,**88**(1):891-895
- [45] Sun Z G,Ma R S,Wang R Z,*et al.* Experimental Study in Additives Effects on Gas Storage in Hydrate[J]. *Energy Fuels*,2003,**17**(1/2):1180-1185.
- [46] Sun Z G,Wang R Z ,Ma R S,*et al.* Effect of Surfactants and Liquid Hydrocarbons on Gas Hydrate Formation Rate and Storage Capacity[J]. *Int J Energy Res*,2003,**27**:747-756.
- [47] Torr  J P,Ricaurte M,Dicharry C,*et al.* CO₂ Enclathration in the Presence of Water-Soluble Hydrate Promoters:Hydrate Phase Equilibria and Kinetic Studies in Quiescent Conditions[J]. *Chem Eng Sci*,2012,**82**(12):1-13.
- [48] WANG Shuli,SONG Qi,ZHENG Zhi,*et al.* Effect of Compound Additives on Natural Gas Hydrate Formation in Different Systems[J]. *Nat Gas Chem Ind*,2009,**34**(6):44-48(in Chinese).

- 王树立,宋琦,郑志,等. 不同类型体系下复合型添加剂对水合物生成的影响[J]. 天然气化工,2009,34(6):44-48.
- [49] YU Huijun, WANG Shuli, JANG Guangshi, *et al.* Experimental Study of the Impact of Compound Additives on CO₂ Hydrate Formation Conditions[J]. *J Changzhou Univ*(Nat Sci Edn), 2011, 23(2):55-59(in Chinese).
- 余汇军,王树立,江光世,等. 表面活性剂对 CO₂ 水合物生成影响的实验研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2011, 23(2):55-59.

Research Progress in Surfactant Effects on Promoting Gas Hydrate Formation

ZHANG Lin, WANG Shuli*, ZHOU Shidong, CAI Daofei, WANG Lei
(*Jiangsu Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology, School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Jiangsu 213016, China*)

Abstract Natural gas hydrate is honored as the most commercially valuable strategic resources in 21st century. It is also considered to be a highly efficient gas reservoir for its special cage crystal structure with great gas storage capacity. This provides a new way to gas storage and transportation technology. Domestic and abroad researches concerning about gas hydrate formation in surfactant were summarized. The effects of surfactant on the hydrate were analyzed. The effects of various types surfactant namely sodium dodecylsulfate (SDS), sodium dodecyl benzene sulfate (SDBS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) were analyzed. The dynamics mechanism on gas hydrate was expounded. Composite surfactants are believed to be effective on overcoming the existing inadequacy. The future research direction will include establishment of the hydrate kinetic model containing surfactant parameters.

Keywords gas hydrate, promoting formation, surfactant, storage and transportation

Received 2013-05-17; Revised 2013-07-01; Accepted 2013-09-29

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 51176015)

Corresponding author: WANG Shuli, professor; Tel: 0519-83293890; Fax: 0519-8329064; E-mail: wsl@cczu.edu.cn; Research interests: natural gas hydrate storage and transportation technology; technology of oil and gas pipeline transportation