

气体水合物储存天然气技术 *

孙志高 * * 樊栓狮 郭开华 王如竹 马荣生
(上海交通大学) (中国科学院广州能源研究所) (上海交通大学) (扬州大学)

孙志高等. 气体水合物储存天然气技术. 天然气工业, 2002; 22(5): 87 ~ 90

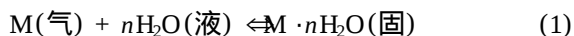
摘 要 利用气体水合物储运天然气是目前世界上正在研究和开发的一项新技术, 它可以降低天然气储运的费用, 提高天然气储运的经济性和安全性。气体水合物是一种包络状晶体化合物, 在标准状况下 1 m^3 的水合物可包含 $150 \sim 180 \text{ m}^3$ 的天然气, 其巨大的储气能力和相对温和的储气条件备受重视。水合物储运天然气除了储气量大外, 在安全性方面还有其无比的优越性: 水合物不易燃烧, 可防止燃烧和爆炸事故发生; 储存压力相对较低 (4 MPa 左右); 发生储罐破裂等方面事故时天然气泄露速度慢。研究了气体水合物形成过程中的影响因素, 讨论了水合物储运天然气的研究方向和推广应用水合物储气技术需解决的问题。

主题词 气体 水合物 天然气 储存 天然气输送 相平衡

利用气体水合物储运天然气是目前世界上正在研究和开发的一项新技术, 水合物储存天然气技术的研究是水合物应用研究的一个热点^[1~4]。其巨大的储气能力和相对温和的储气条件备受重视^[2~3]。水合物储运天然气除了储气量大外, 在安全性方面还有其无比的优越性^[4~6]: 水合物不易燃烧, 可防止燃烧和爆炸事故发生; 储存压力相对较低 (4 MPa 左右); 发生储罐破裂等方面事故时天然气泄露速度慢 (因为水合物分解后才能释放出天然气, 而水合物的分解需一定的时间)。水合物储运天然气的特点使该技术的应用具有广阔的前景, 但目前该技术还处在实验研究阶段, 水合物储存天然气技术的推广应用还需解决一系列问题, 以提高储运过程的可靠性和经济性。

水合物形成过程影响因素

水合物的形成过程是气体分子填充水分子形成晶穴的传热、传质过程:



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 (图 1), 它包括诱导区和生长区。一旦晶核形成进入水合物生长期, 水合物可很快形成^[7]。在低温、高压条件下水和天然气在搅拌混合时可形成水合物, 影响这一过程的因素有: 气体组成、水合物形成的推动力 (压力、温度)、水与天然气的接触面积、水合物形成反应釜的形式、化学添加剂和水的状态等。气体成分对水合物形成影响很大, 一般来说大分子烃类物质使水合物的相平衡压力降低 (图 2), 形成水合物的类型也

- J. Chem. Eng., Data, 1978: 301 ~ 305
- 4 Al-Sahhaf T A, Kidnay A J *et al.* Vapor-liquid Equilibria in the $\text{N}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ system. Ind. Eng. Chem. Fundam, 1983: 372 ~ 380
- 5 Trappehl G *et al.* Vapor-liquid equilibria in the ternary mixtures $\text{N}_2 - \text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6$ and $\text{N}_2 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_3\text{H}_8$. Cryogenics, 1987
- 6 Al-Sahhaf T A. Vapor-liquid equilibria for the ternary system $\text{N}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ at 230 and 250 K. Fluid Phase Equilibria, 1990: 159 ~ 172
- 7 董军航. 高压流体相平衡及状态方程的若干研究和应用. 南京化工学院博士生毕业论文, 1995

(收稿日期 2002 - 03 - 03 编辑 申红涛)

* 本成果得到国家自然科学基金 (50176051)、广东省科技攻关项目 (2KB06301S) 的资助, 并被列入江苏省教育厅指导性计划 (G0109199)。

* * 作者简介请见本刊 2001 年第 1 期。电话: (020) 87305777。E-mail: szg.yzu@263.net

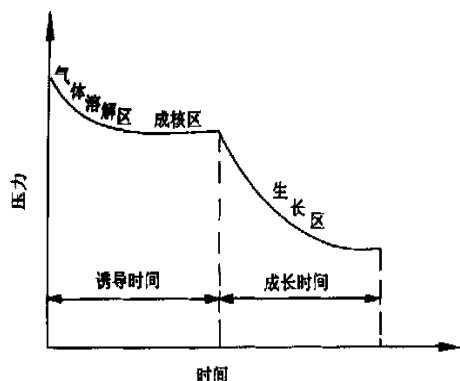


图1 水合物形成过程示意图

可能发生转变(如纯甲烷形成 I 型水合物,而甲烷和丙烷混合气体形成 II 型水合物)。有选择地在水合物形成体系中添加少量的化学物质可降低水合物的相平衡压力,如含量低于0.05摩尔浓度的四氢呋喃或丙酮可降低水合物的形成压力,提高水合物的形成速度。

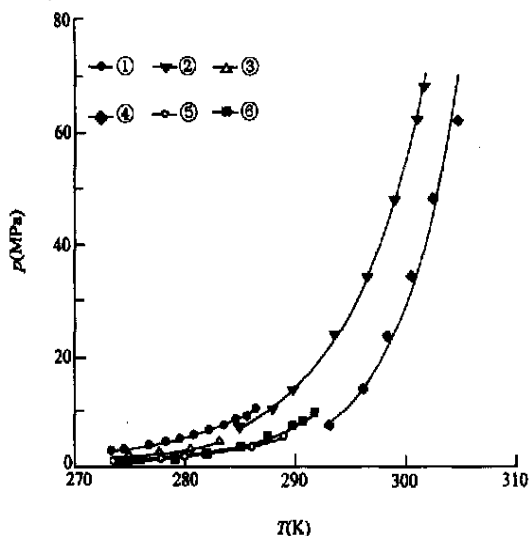


图2 气体水合物形成条件

注: 甲烷(Adisasmito *et al*, 1991); 94.6 %C₁ + 5.4 %C₂ (McLeod and Campbell, 1961); 99 %C₁ + 1 %C₃ (Deaton and Frost, 1946); 94.5 %C₁ + 5.5 %C₃ (McLeod and Campbell, 1961); 91.96 %C₁ + 5.13 %C₂ + 2.91 %C₃ (Sun *et al*, 2001); C₁ + 环己烷

影响水合物形成的推动力有压力、温度两个参数,从能量的角度看推动力可看作水在水合物相中化学势与水在富水相中的化学势之差:

$$\frac{\mu}{RT} = \sum x_i \ln \left(\frac{f_i^{eq}}{f_i^{exp}} \right) \quad (2)$$

式中: R 为气体常数; T 为实验体系温度; f_i^{eq} 、 f_i^{exp} 分别为气体 i 在相平衡压力和实验压力时的逸度。

提高水合物形成体系的压力和过冷度会缩短水合物的诱导时间,提高水合物的形成速度和单位水

合物的储气量(图3、4)。

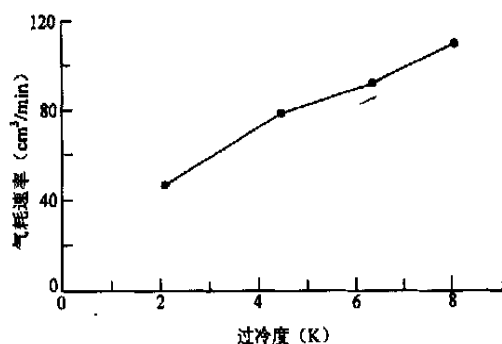


图3 甲烷体系水合物在不同过冷度时的耗气速度^[9]

(天然气成分 96.353 %C₁、1.220 %C₂、2.400 %C₃、0.027 %C₄, $T = 277.05 \text{ K}$, $p = 7 \text{ MPa}$)

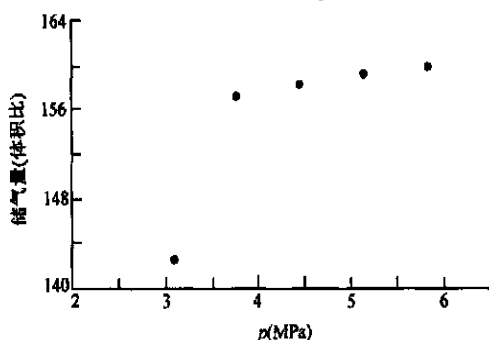


图4 水合物储气量与压力的关系^[10]

在水合物形成实验中,我们发现实验流体的混合(如搅拌)对水合物的形成速度和水合物的含气量有很大的影响^[4,10]。一般来说增加搅拌速度可缩短水合物形成的诱导时间,提高水合物形成速度和质量。这主要是由于烃类物质在水中的溶解度小,水合物形成过程中可通过搅拌混合的方法增加天然气与水的接触,而混合强度的增加使天然气与水的接触面积增加,提高了水合物的形成速率,但搅拌速度的增加也会使得水合物形成的能耗增加。

水合物形成体系中水的状态主要影响诱导时间而对水合物的生长过程没有影响。实验表明立即用水合物完全分解后的水来合成水合物可缩短水合物诱导时间,这可能是水合物分解后在一定的时间内体系中的水分子排列还具有某种规律,这样在条件(压力、温度)许可时水合物成核更容易。

水合物储气技术研究

由于天然气水合物储气量大,储存条件(压力、温度)相对温和,使得水合物储气技术受到重视。水合物储气的应用研究包括以下几个方面:利用水合物储运天然气,可替代液化天然气或压缩天然气;用于天然气汽车;小型天然气田的开采和回收油气生

产中的伴生气等。虽然水合物储气技术具有广阔的应用前景,但其推广应用还需解决一系列技术问题:研究高效的水合物生产工艺;单位体积水合物储气量的确定;优化水合物储气压力、温度条件,提高水合物储气的经济性;水合物的有效分离手段;水合物的高效分解方法等。水合物储气技术的研究主要就集中在这几个方面。

在实验室的可视化高压流体测试装置上,笔者对压力为 5 MPa、温度为 1 ℃、搅拌速度为 500 rpm 时甲烷水合物的储气过程进行了研究(图 5),水合物形成过程表明水合物在诱导期后可快速生成,然后形成速度降低。化学添加剂是提高储气速度的有效手段,Saito 等人^[6]的实验表明在甲烷体系中加入少

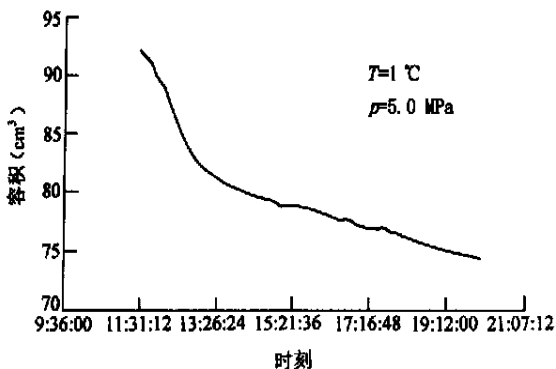


图 5 甲烷气体水合物定压形成过程

量的四氢呋喃或丙酮可提高水合物的形成速度,但水合物的储气量并没有增加,这可能是这类添加剂虽然降低了水合物的相平衡压力,但添加剂溶于水中也妨碍了天然气与水的接触,使得形成的水合物中有许多空的晶穴。在合成天然气(甲烷、乙烷和丙烷的混合物)水合物形成体系中,添加 0.5 %左右的卵磷脂(LT)可显著提高水合物晶穴的填充率(图 6),其对水合物形成过程的影响机理还有待进一步

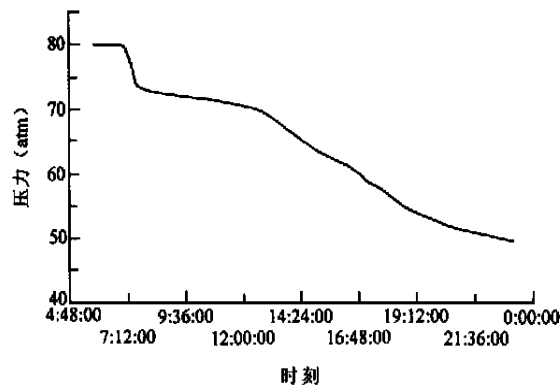


图 6 合成天然气(91.96 %C₁、5.13 %C₂、2.91 %C₃)水合物定容形成过程

注: T = 4 ℃, V = 110 cm³, LT = 0.5 %, 500 rpm

研究。在水合物形成体系中添加表面活性剂是提高水合物储气速度的一个有效方法,初步的实验表明少量的表面活性剂在无搅拌条件下可快速形成水合物,而且可提高单位体积水合物的实际储气量。表面活性剂对水合物形成影响的研究对水合物储气技术的应用具有重要的现实意义,这是因为它减少了水合物储气工艺中的转动装置(搅拌),提高了水合物生产工艺的可靠性,并提高了水合物生产的经济性(减少了能耗)^[11]。

水合物储气条件的优化也是该技术研究的主要内容。在不同的温度、压力条件下水合物晶穴的填充率(即储气量)变化很大,压力越高、温度越低水合物储气密度越大,但水合物形成的能耗也越大。图 4 表明了不同压力条件下水合物的储气量,压力达到一定值后再提高压力对水合物储气量影响不大。因此如何确定水合物的储气条件,优化储气量与能耗的关系,提高水合物储气经济性是该技术推广应用的关键之一。

结 束 语

气体水合物储运天然气技术的压力、温度条件比较温和,避免了液化天然气的超低温和压缩天然气的高压环节,在技术上容易实现。Gudmundsson 等人模拟了挪威北部海上天然气输运投资,对比研究表明利用水合物储运天然气比用液化天然气储运节省投资 24 %左右。但水合物储气技术的研究开始于 90 年代,远没有液化天然气和管道输运技术研究得深入和成熟,该技术离实际应用还有较大距离,尚需解决一系列问题。今后要加强对水合物形成动力学的研究,深入研究水合物的形成机理;研究水合物储运天然气工艺上的技术问题,为气体水合物储运天然气技术在中国的推广应用提供技术支持。

参 考 文 献

- 1 孙志高,樊栓狮,郭开华等.天然气水合物研究进展.天然气工业,2001;(1):93~96
- 2 Makogon Y F. Hydrates of hydrocarbons. PennWell Publishing Company, Oklahoma, 1997
- 3 Sloan E D. Clathrate hydrate of natural gases. Marcel Dekker, New York, 1998
- 4 Khokhar A A. Storage properties of natural gas hydrates. Ph D Thesis, Norwegian University of Science and Technology, 1998
- 5 Saito Y, Kawasaki T, Okui T et al. Methane Storage in hydrate phase with water soluble guests. 2 nd International

表面活性剂加速天然气水合物生成实验研究^{*}

韩小辉^{* *} 王胜杰 陈孝彦 郝妙莉 刘芙蓉

(西安交通大学环境与化学工程学院)

韩小辉等. 表面活性剂加速天然气水合物生成实验研究. 天然气工业, 2002; 22(5): 90 ~ 93

摘 要 通过实验研究了表面活性剂对水—天然气体系生成天然气水合物的影响情况。得出的结论是: 表面活性剂能有效降低水气界面的界面张力, 增快气体分子进入水气界面层的速率, 极大地提高水合物生成速率; 在一定的温度和压力下, 当表面活性剂 SDS 的浓度为 300 ppm 时, 水气界面的界面张力最小, 进入水气界面层的分子速率最大、数量最多; 在水气界面层生成的水合物会向反应器壁移动, 产生新的水气界面层, 继续水合物的生成, 当生成的水合物逐渐增多时, 水合物将覆盖整个水气界面层, 从而阻止水合物的生成。

主题词 天然气 水合物 表面活性剂 水 天然气 界面 表面张力 氢键

理论上 1 体积天然气水合物可以容纳 180 体积左右的天然气(标准状态下)。天然气水合物的巨大储气特性和方便、安全的存储方式使其具有了极大的工业应用前景^[1], 因此研究水合物快速高效生成的促进剂是当前的重点之一。而影响水合物生成速率的因素主要是水分子之间氢键的强弱, 增强水分子在体系中的氢键力将加速水合物的生长速率。在水体系中, 水分子氢键力的强弱与水中各离子的离子强度有关, 因此通过在水中加入合适的电解质将改变氢键的强弱。

考虑到水中表面活性剂各离子的存在可以增强水分子之间的氢键力, 可选择工业上较常用的几种

表面活性剂: 十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基磺酸钠(SAS)、十二烷基硫酸二乙醇胺(DLS)、癸基磺酸钠、4, 8 - 二丁基萘磺酸钠、苄基萘磺酸钠, 它们都不含电负性很强的氧原子, 并且还要考虑直链烷氢型、非直链烷氢型与含苯环型、不含苯环型表面活性剂对水合物生成的影响。本文主要以表面活性剂 SDS 为例, 研究表面活性剂对加速天然气水合物(NGH)生成的影响。

实 验 部 分

1. 实验装置

实验装置由不锈钢环形强磁力偶合静密封反应

- Conference on Nature Gas Hydrate, 1996: 459 ~ 465
- 6 Gudmundsson J S, Brehaug A. Nature gas hydrate an alternative to liquified natural gas. Petroleum Review, 1996; (5): 232 ~ 239
- 7 孙志高, 石磊, 樊栓狮等. 气体水合物相平衡测定方法研究. 石油与天然气化工, 2001; (4): 164 ~ 166
- 8 Narita H, Uchida T. Studies on formation/ dissociation rates of methane hydrates. 2nd International Conference on Nature Gas Hydrate, 1996: 191 ~ 197
- 9 Rogers R, Yevi G, Swalm M. Hydrates for storage of natural gas. 2nd International Conference on Natural Gas Hydrate, 1996: 423 ~ 429

- 10 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. Journal of Chemical & Engineering Data, 2001; 46: 927 ~ 929
- 11 Karaaslan U, Parlaktuna M. Surfactants as hydrate promoters. Energy & Fuels, 2000; 5: 1103 ~ 1107

(收稿日期 2001 - 11 - 27 编辑 居维清)

^{*} 本成果为国家教委“行动计划”基金支持项目。

^{*} * 韩小辉, 1976 年生, 硕士生; 现在西安交通大学环境与化学工程学院化学工程系工作。地址: (710049) 陕西省西安市咸宁西路 28 号。电话: (029) 2668569。

liquefying natural gas is not economic. For this reason, CO_2 should be eliminated before liquefying natural gas. Phase-change separation is a method for eliminating CO_2 . In this paper, the phase equilibrium data of N_2 , CH_4 and CO_2 at the temperature of 227.15 K and the pressure of 2.0 MPa, 2.5 MPa and 3.0 MPa are measured. By using these data, the duality interaction coefficients— $\text{KN}_2\text{-CO}_2$ and $\text{KCH}_4\text{-CO}_2$ in the SRK and PR equations at the experimental temperature are calculated and the experiment data are correlated and verified. At last, the calculated value is compared with the experimented one.

SUBJECT HEADINGS: Vapor-liquid equilibrium, Methane, Nitrogen, Carbon dioxide

Shi Yumei, born in 1970, graduated from the Research Institute of Refrigeration and cryogenic Engineering, Shanghai Jiaotong University and received her Doctor's degree in 1998. Now She works as a teacher at the Research Institute of Refrigeration and Cryogenic Engineering, the College of Power and Energy Engineering, Shanghai Jiaotong University. She is mainly engaged in the research on the physical property and liquefying process of natural gas. She has published more than 20 theses. Add: No. 1954, Huashan Road, Shanghai (200030), China Tel: (021) 62932602

STORAGE TECHNOLOGY OF NATURAL GAS IN THE FORM OF HYDRATE

Sun Zhigao (Shanghai Jiaotong University), Fan Shuanshi and Guo Kaihua (Guangzhou Research Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences), Wang Ruzhu (Shanghai Jiaotong University) and Ma Rongshen (Yangzhou University). *NATUR. GAS IND.* v. 22, no. 5, pp. 87 ~ 90, 9/ 25/ 2002. (ISSN1000 - 0976 ; In Chinese)

ABSTRACT: The storage and transport of natural gas in the form of hydrate is a new technology which is being studied and developed at present in the world and which can reduce the storage and transport cost of natural gas and improve its economic effect and safety. Gas hydrate is an enveloping crystalline compound. One cubic meter of the hydrate can carry 150 ~ 180 m^3 of natural gas under standard state. The tremendous gas-storage capacity and relatively moderate gas-storage condition makes a wide attention. Besides great storage capacity, the storage and transport of natural gas in the form of hydrate is of incomparable superiority in the safety: the hydrate is

not easy to burn, so the burning and exploding accidents can be prevented and the storage pressure is relatively low (about 4 MPa), So the leakage rate is low when the storage tank is broken. In this paper, the factors affecting the formation of the gas hydrate is studied and the researching direction of the storage and transport of natural gas in the form of hydrate and the problems necessary to be solved in the application and dissemination of the storage technology of natural gas in the form of hydrate is discussed.

SUBJECT HEADINGS: Gas, Hydrate, Natural gas, Storage, Natural Gas transmission, Phase equilibrium

Sun Zhigao's introduction: See No. 1, V. 21, 2001. Add: Guangzhou Research Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, No. 81, Middle Xiaolie Road, Guangzhou city (510070), China Tel: (020) 87305777 E-mail: szg.yzu@263.net

EXPERIMENTAL RESEARCH ON THE SURFACTANT OF SPEEDING UP GAS HYDRATE FORMATION

Han Xiaohui, Wang Shengjie, Chen Xiaoyan, Hao Miaoli and Liu Furong (Xi'an Jiaotong University). *NATUR. GAS IND.* v. 22, no. 5, pp. 90 ~ 93, 9/ 25/ 2002. (ISSN1000 - 0976 ; In Chinese)

ABSTRACT: The influence of surfactant on gas hydrate formation in water-gas system was studied in laboratory. It is concluded that the surfactant can effectively reduce the interfacial tension of gas-water contact, accelerate the rate of gas molecules' entering into gas-water interfacial layer, and greatly raise the rate of gas hydrate formation; at a certain temperature and pressure, when the concentration of surfactant - sodium dodecyl sulfate (SDS) in water solution is 300 Ppm, the interfacial tension of gas-water contact will be minimum, the rate of gas molecules' entering into gas-water interfacial layer maximum and the amount of gas molecules in gas-water interfacial layer the most; the hydrates formed in gas-water interfacial layer will move toward the reactor wall, thus producing new gas-water contact to continue in the gas hydrate formation; and as the hydrates formed increase gradually, the whole gas-water contact will be covered by the hydrates, thus preventing the hydrates from being formed continuously.

SUBJECT HEADINGS: Natural gas, Hydrate, Surfactant, Water, Interface, Surface tension, Hydrogen bond