

高吸水性树脂—丙烷—水 三元共混体系稳定性初探

余喜理 张宝华 张剑秋

(上海大学环境化工学院化工系)

余喜理等. 高吸水性树脂—丙烷—水三元共混体系稳定性初探. 天然气工业, 2004; 24(2): 98~100

摘 要 高吸水性树脂—丙烷—水三元共混体系稳定性研究的目的是寻求一种在较低压力和较高温度下保持气体水合物的途径。通过研究网络高分子包裹下气体水合物的稳定性, 探索网络高分子对于作为气体水合物储运稳定剂的可行性和方式。在 $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 0.2 MPa 条件下由高吸水性树脂、丙烷、水三元共混体系生成了气体水合物, 研究该体系在常压下 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的稳定情况, 发现高吸水树脂提供了三维网络体系, 且其具有包裹气体水合物的作用, 使得已生成的气体水合物在同样条件下更稳定, 但却不利于气体水合物的生成, 即对水合物的生成有抑制作用。

主题词 天然气 水合物 形成 吸水能力 树脂 丙烷 稳定性

气体水合物是轻质气体(CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 CO_2 、 H_2S 等)与水在一定温度和压力下生成的非化学计量的固体结晶物质。作为主体的水分子通过氢键作用形成不同形状的笼, 客体分子则居于笼中, 主体分子和客体分子间通过范德华力相互作用, 客体分子的大小决定水合物的种类。到目前为止, 已发现的气体水合物结构有 I 型、II 型和 H 型 3 种。客体分子的饱和蒸气压的大小决定了生成水合物压力的大小, 例如部分气体在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 生成水合物的压力顺序如下: $\text{H}_2\text{S} < \text{C}_3\text{H}_8 < \text{C}_2\text{H}_6 < \text{CO}_2 < \text{CH}_4$ ^[1]。天然气水合物是天然气与水在一定条件下形成的类似冰的晶体水合物, 1 m^3 天然气水合物可释放出 164 m^3 甲烷气体^[2], 且极易燃烧, 俗称“可燃冰”。据专家估计, 全世界气体水合物的蕴藏量差不多是全世界已知煤、石油和天然气能源总量的 2 倍。因此, 气体水合物被称为 21 世纪的能源^[2]。但是, 天然气水合物是一种亚稳定的晶体水合物, 需在高压低温条件下保存, 储运成本太高。Gudmundsson(1990)提出在大规模储运中用绝热的方法在常压和 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下可以保持气体水合物的稳定性^[3]。但该条件仍然需要较高成本, 故没有得到推广应用。

由于丙烷气体水合物的形成条件不苛刻, 在 0

$^{\circ}\text{C}$ 、 0.174 MPa 下就可以形成^[4], 实验的设计和实现都较容易。作为探索性实验, 笔者采用了高吸水性树脂—丙烷—水三元共混体系来研究网络高分子对丙烷气体水合物的影响。高吸水性树脂是一种轻度交联的网络高分子, 它的吸水能力最高可达自身重量的上千倍, 吸水后立即溶胀为水凝胶, 有优良的保水性, 即使受压也不易被挤出来。吸收了水的树脂经干燥后, 吸收能力仍可恢复。已经有高吸水性树脂提高结晶水物质热稳定性的报告^[5], 它可以使芒硝(硫酸钠的结晶水合物)的热稳定性大大提高。目前, 利用网络高分子来研究气体水合物在国内外均未见有报道。在此, 对网络高分子束缚条件下的水合物进行了初步的研究, 这将对水合物的研究、水合物储运技术的开发利用等提供新的途径。

实验材料与方法

1. 试剂与仪器

高吸水性树脂 SAP1 和 SAP2(自制)、沸程 $60\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 石油醚(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、丙烯酸(工业级)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(分析纯)、过硫酸铵(分析纯); 95.5% (质量百分浓度)丙烷气体, 上海立新气体公司; 99.99% 高纯氮气, 上海 BOC 气体

作者简介: 余喜理, 1977 年生, 上海大学环境化工学院化工系在读硕士研究生。地址: (201800) 上海市嘉定区城中路 20 号 818 号。电话: (021) 69982829。E-mail: arlee@sohu.com

公司;DZF-6000 型低温真空干燥箱,上海博逊实业有限公司医疗设备厂;GC9800 气相色谱仪,上海科创色谱仪器公司;75 mL 的耐高压瓶,由上海大学科技园提供。

2. 高吸水性树脂的制备

在 26 g 水中加入 10 g 氢氧化钠,完全溶解后,加入 24 g 丙烯酸,适量 N,N-亚甲基双丙烯酰胺,降至室温,放入反应器中,升温至 40 ℃,加入过硫酸铵 0.012 g,溶解均匀,静置进行聚合,由白色浑浊凝胶状变成透明的凝胶。恒温水溶液温度保持在 55~60 ℃。从聚合开始后至 2~5 h,反应系统的温度由初始反应温度变为 60~75 ℃。取出生成的透明含水聚合物,用截断器切断成细片。在热风干燥器中,温度 100 ℃,干燥 2 h,得到高吸水性树脂 SAP。

3. 高吸水性树脂—丙烷—水三元体系的制备

量取 30.0 mL 的二次蒸馏水注入高压瓶,分别称取 0、0.2、0.5、0.8、1.0 g 的树脂放入高压瓶中。待树脂充分吸收二次蒸馏水后,封闭高压瓶,通过封盖上的活动滑门往高压瓶中注入丙烷气体使瓶中的压力达 0.2 MPa。在-22 ℃下冷冻,并在完全结晶前多次摇晃高压瓶,冷冻一定时间后即得丙烷气体水合物以及高吸水性树脂—丙烷—水三元共混体系。

4. 测定方法

(1)高吸水性树脂吸水倍率的测定

高吸水性树脂吸水能力采用重量倍率法测试。称取 m g 高吸水树脂,待吸水树脂充分吸水后称重为 M g,树脂的吸水倍率为: $(M - m)/m$ 。测得 SAP1、SAP2 吸水倍率分别为 200 和 100。

(2)三元体系丙烷组分的测定

取出气体水合物空白样及含 0.2、0.5、0.8、1.0 g 树脂的三元体系各一份,小心打开高压瓶盖使各个样品处于常压下。将它们放置于冰箱中在 0 ℃保持 3 d。再将样品在 0 ℃下移到 75 mL 的锥形瓶中,加入 40.0 mL 的石油醚。用橡皮塞迅速封住锥形瓶,把样品放在常温下 2 h 以上,摇晃锥形瓶,让石油醚充分吸收从样品中分解出来的丙烷气体。再静置分层,上层为石油醚溶液。同样将高压瓶盖打开后放置在 DZF-6000 型真空干燥箱中在 5 ℃保持 3 d,即得到 5 ℃的样品。用 5 μ L 微量进样器取上层溶液 5 μ L 用 GC9800 气相色谱仪分析样品中丙烷的含量。本实验中选用 25%角鲨烷/620/色谱柱和氢

火焰离子化检测器。气相色谱仪柱箱温度 48 ℃,气化室温度 90 ℃,检测器温度 105 ℃,载气(N₂)压力 0.04 MPa,氢气压力 0.02 MPa,空气压力 0.04 MPa。气相色谱测试中峰面积与丙烷浓度呈正比。故以下用峰面积讨论丙烷含量。

结果与讨论

1. 石油醚吸收丙烷的速率

取 0.1 μ L 丙烷气体用气相色谱仪测出丙烷气体出峰保留时间是 1046 s 左右。取一组 0 ℃条件下平衡 3 d 的 SAP1 三元体系样品,在常温下,用石油醚吸收丙烷 2 h、4 h 后分别测出峰面积。丙烷含量与高吸水性树脂含量的关系见表 1。

表 1 吸收平衡时间对体系中丙烷含量的影响

树脂含量(g)	0	0.2	0.5	0.8	1.0
2 h 后丙烷峰面积 (μ v · s)	98970	129468	158109	118439	35805
4 h 后丙烷峰面积 (μ v · s)	99001	129475	158188	118405	35876

从表 1 可以看出用石油醚吸收丙烷气体的时间分别为 2 h 和 4 h 时,所测得峰面积基本相同,即丙烷含量基本相同,因此可认为高吸水树脂—丙烷—水三元体系中丙烷在常温下用石油醚吸收 2 h 基本接近平衡。

2. 高吸水性树脂与水的比例对丙烷气体在水中稳定性的影响

从文献[4]中可以知道丙烷气体在 0 ℃,常压下气体水合物不能稳定存在。本实验中在 0 ℃、常压下空白液完全为液体,无结晶体存在。但同样的条件下,可很明显发现含有高吸水性树脂的样品以晶体的形式存在。

随着高吸水性树脂与水的比例增大,丙烷峰面积先迅速提高然后下降。空白样品在-22 ℃,0.2 MPa 下能够形成气体水合物。在体系处于 0 ℃,常压下空白样品气体水合物不能稳定存在,而高吸水性树脂提供的三维网络体系具有包裹气体水合物的作用,使得气体水合物在同样条件下更稳定,所以在此条件下三元体系中丙烷的含量比较高。但在树脂与水达到一定比例后,丙烷峰面积开始下降。在气体水合物生成阶段,由于高吸水性树脂含量的提高,

使气体水合物的生成条件改变,当树脂含量为 1.0 g 时,-22 ℃、0.2 MPa 下生成气体水合物变得困难,也就是说高吸水性树脂具有抑制气体水合物的生成的作用。因此可以说高吸水性树脂的存在有利于丙烷气体水合物的稳定,但却不利于气体水合物的生成。当树脂含量为 1.0 g 时,峰面积即丙烷含量比空白样低,这是由于空白样中残留的丙烷气体比较容易被石油醚吸收,而树脂中残留的丙烷气体被吸收时阻力较大,吸收量稍低。

3. 不同吸水倍率高吸水性树脂的影响

取 SAP1、SAP2 在 0 ℃条件下平衡 3 d 的三元体系样品,结果见表 2。

表 2 不同吸水能力的树脂对气体水合物的影响					
树脂含量(g)	0	0.2	0.5	0.8	1.0
SAP1 峰面积 ($\mu\text{V} \cdot \text{s}$)	98970	129468	158109	118439	35805
SAP2 峰面积 ($\mu\text{V} \cdot \text{s}$)	98970	39468	166299	119220	36026

从表 2 可以看出不同吸水能力的树脂都具有提高体气水合物的稳定性,同时又有阻碍气体水合物的生成的作用。

4. 温度的影响

将 SAP1 在 5 ℃条件下平衡 3 d 的三元体系样品与其在 0 ℃条件下平衡 3 d 的三元体系样品的测试结果进行比较,结果见表 3。

从表 3 可以看出:当温度提高到 5℃时,样品中丙烷的含量会明显降低。这是因为随着温度的提

高,气体水合物已经不存在,水中残留的丙烷气体越来越少。

表 3 不同温度的气体水合物中丙烷含量的影响比较					
树脂含量(g)	0	0.2	0.5	0.8	1.0
0 ℃丙烷峰面积 ($\mu\text{V} \cdot \text{s}$)	98970	129468	158109	118439	35805
5 ℃丙烷峰面积 ($\mu\text{V} \cdot \text{s}$)	535	3929	1094	620	247

结 论

高吸水性树脂—丙烷—水三元体系中,丙烷在常温下释放 2 h 基本接近平衡;不同吸水能力的高吸水性树脂的存在都有利于丙烷气体水合物的稳定,但却不利于其气体水合物的生成;当温度提高到 5 ℃时,三元体系中已无丙烷气体水合物存在。

致谢:感谢上海大学科技园区张晓亮高级工程师的大力支持与帮助!

参 考 文 献

1 樊栓狮,程宏远,陈光进等. 水合物法分离技术研究. 现代化工,1999;19(2):11~14

2 张立生. 气体水合物——未来的能源. 四川地质学报, 1999;19(1):32~37

3 张文玲,李海国,王胜杰等. 水合物储运天然气技术的研究进展. 天然气工业,2000;20(3):95~98

4 陈光进,程宏远,樊栓狮. 新型水合物分离技术研究进展. 现代化工,1999;19(7):12~14

5 田原博雅. 公开特许公报. 昭 56—143283,昭 56—143285

(收稿日期 2003-04-17 编辑 居维清)