

Span20 促进甲烷水合物生成的实验研究

杜建伟^{1,2,3}, 唐翠萍^{1,2,3}, 樊栓狮⁴, 梁德青^{1,2}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 510640, 广州; 2. 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 510640, 广州; 3. 中国科学院研究生院, 100039, 北京; 4. 华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室, 510640, 广州)

摘要: 在已有的天然气水合物储气实验台上, 利用带磁力搅拌的 141 mL 高压反应釜, 采用定压法, 在温度为 (274.15 ± 0.10) K、压力为 (8.30 ± 0.10) MPa 的条件下, 从诱导时间、生成速率和储气密度等方面研究了非离子表面活性剂失水山梨醇单月桂酸酯 (Span20) 的质量分数为 0~3% 范围内对甲烷水合物生成的影响。结果发现: Span20 的质量分数为 0.2% 时诱导时间最短, 为 53~167 min; 在 0.4% 时的生成速率最大, 是纯水的 10 倍以上, 同时其储气密度 V/V_0 最大, 达到 145.2。通过分析 Span20 的分子结构, 对表面活性剂促进甲烷水合物形成机理进行了研究, 认为可能是 Span20 分子中带有 2 个羟基的类四氢呋喃结构的诱导作用以及假六元环的模板作用共同促进了甲烷水合物的形成。

关键词: 甲烷水合物; 表面活性剂; 储气密度; 形成机理

中图分类号: TQ517.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)09-1165-04

Experimental Investigation on Span20 Promoting Effect on Methane Hydrate Formation

DU Jianwei^{1,2,3}, TANG Cuiping^{1,2,3}, FAN Shuanshi⁴, LIANG Deqing^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 2. Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 3. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 4. MOE Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Experiments on the effect of non-ionic surfactant sorbitan monododecanoate (Span 20) on induction time, formation rate and gas storage density were conducted during methane hydrate formation in a high pressure reactor with a magnetic stir at (274.15 ± 0.10) K, (8.30 ± 0.10) MPa and 0-3%. The results show that the induction time with 0.2% Span 20 was shortest, 53-167 minutes and a maximum formation rate was obtained with 0.4% Span 20, about 10 times the rate of pure water. Moreover, at 0.4% Span 20 also had the largest gas storage density of 145.2. On the basis of analysis on the Span 20 structure, the mechanism of surfactants promoting methane hydrate formation was investigated. It appears that the induction effect of tetrahydrofuranoid with two hydroxyls together with the template effect of the false hexahydroxy cycle may promote methane hydrate formation.

Keywords: methane hydrate; surfactant; formation kinetic; formation mechanism

天然气水合物是天然气和水在特定的温度和压力下形成的一种非化学计量的笼形晶体化合物^[1]。天然气的主要成分为甲烷, 因此天然气水合物又称为甲烷水合物。由于 1m^3 的天然气水合物最大可

以释放出 $150\sim 180\text{ m}^3$ 的天然气,因此天然气水合物在天然气的固态输送和储藏、作为车用燃料以及基于生成天然气水合物的新型分离技术等方面都有广泛的应用前景,但在这些领域的应用受到合成的水合物储气密度低、生成速度慢以及诱导时间长等因素的制约.为解决这些问题,已采用了多种方法促进水合物的生成,如喷淋、磁场磁化、超声波雾化以及添加表面活性剂等方法^[2],其中添加表面活性剂是一种比较有效的方法^[2-4]. Kalogerakis^[5]等人率先发现表面活性剂在水合物形成过程中可以“温和”反应条件,加快形成速率. Zhong 和 Rogers^[6]、Karaaslan^[7]、章春笋^[8]、H. Ganji^[9] 和林微^[10]等随后分别研究了十二烷基硫酸钠(SDS)、线性烷基苯磺酸(LABSA)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等表面活性剂对天然气水合物生成过程的影响,并从表面活性剂形成胶束增溶气体分子的角度对表面活性剂促进水合物的生成进行了机理分析.但是,到目前为止表面活性剂研究的重点主要集中在阴离子和阳离子表面活性剂上,而对天然、低毒、低刺激性的非离子表面活性剂研究较少.本文实验研究了非离子表面活性剂 Span20 对甲烷水合物生成的影响,并在实验的基础上通过对比 SDS 和 Span20 的结构,对表面活性剂促进甲烷水合物的生成机理进行了分析.

1 实验研究

1.1 实验装置

实验装置包括反应釜、恒温水浴、温度与压力测量仪和数据采集系统等(详见文献[8]).

1.2 实验用化学试剂

实验用化学试剂见表 1.

1.3 实验过程

具体实验过程参见文献[8],其中实验用化学试剂使用表 1 中的试剂,溶液质量为 $(50.00\pm 0.1)\text{ g}$,实验条件为: $T=274.15\text{ K}$, $p=8.30\text{ MPa}$.

2 实验结果与分析

表面活性剂对水合物生成的影响可以通过诱导

时间、生成速率(因为进气流量与水合物生成速率在定压条件下成正比关系,为简便起见,本文使用进气流量来表示水合物的生成速率)和储气密度等来衡量.下面即从这三方面研究 Span20 对水合物生成的促进效果.

2.1 表面活性剂对甲烷水合物诱导时间的影响

图 1 是 Span20 的质量分数为 0.2% 时水溶液的诱导时间图,从图中可以看出:温度突升和压力突降均发生在 106 min 处,此刻时间即为诱导时间.在此之前,温度曲线有一个小的波峰,这是因为实验用甲烷气体未经过预冷,使用的又是恒压定温装置,且反应釜内溶液温度保持在 $(274.15\pm 0.10)\text{ K}$,因此进气完成后甲烷带入的热量导致产生小的温升.水合物晶核的大量生成使得釜内大量的液体在几分钟之内迅速转化成固态水合物笼,瞬间放出大量的热,在图 1 中就表现为釜内温度在几分钟之内从 274.15 K 附近急速升至 283.40 K,温度上升大大减缓了釜内水合物的生成,同时热量通过釜壁由循环水逐渐带出,直至反应结束,其表现为图 1 中温度回落至初态.同时,水合物晶核的生成在短时间内消耗了大量的气体,缓冲罐中的甲烷来不及补充到反应釜中,就出现了图 1 中压力迅速从 8.30 MPa 降低到 4.10 MPa 的情形,随着反应速率的减缓和缓冲罐气体的补充,反应釜内压力又逐渐回复到 8.10 MPa 左右.

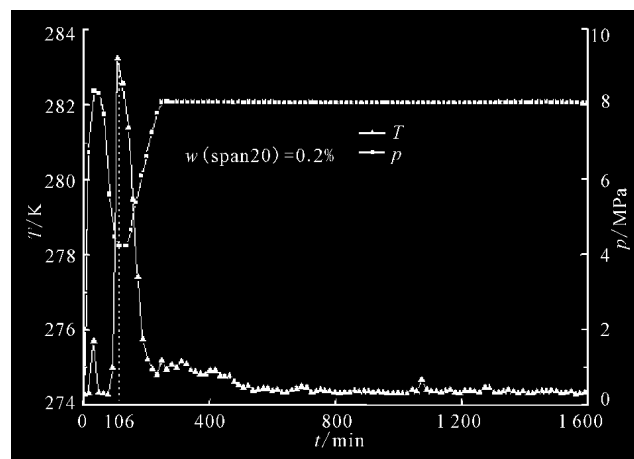


图 1 诱导时间与温度-压力随时间变化的关系

表 1 实验用化学试剂

实验用化学试剂	质量分数(纯度)/%	成份	厂商
甲烷	99.9	高纯	佛山南海豪文气体有限公司
十二烷基硫酸钠	99.8	分析纯	汕头市西陇化工厂
失水山梨醇单月桂酸酯	99.8	分析纯	天津科密欧化学试剂开发中心

2.2 Span20 对甲烷水合物生成速率的影响

为了进一步研究 Span20 水溶液对甲烷水合物生成速率的影响,对比了 Span20 的质量分数不同时的进气流量.实验结果表明:Span20 的质量分数为 0.2%~0.6% 时,可大大促进甲烷水合物的生成,其中 Span20 的质量分数为 0.4% 时,Span20 水溶液的气体消耗速率最大,是纯水耗气速率的 10 倍以上.图 2 中 Span20 的质量分数为 0.2%、0.4% 和 0.6% 时的流量曲线均为明显的“椅状”。“椅背”部分为甲烷气体溶解于水和甲烷水合物成核过程,进气开始后,由于反应釜为真空,气体大量进入反应釜并溶于水中,表现为流量迅速上升,此过程结束后流量开始迅速下降;“椅座”部分为水合物稳定生长时的耗气曲线. Span20 的质量分数为 0.8%、1.0%、2.0%、2.6% 和 3.0% 时进气流量没有出现水合物稳定生长的过程,实验结束后也未在反应釜内发现坚实的块状水合物晶体.

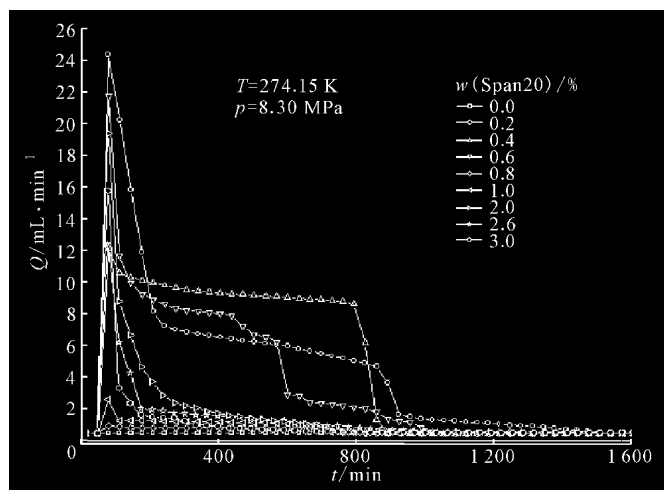


图2 Span20 水溶液的质量分数不同时甲烷水合物生成过程中的进气流量随时间变化的曲线

2.3 Span20 对甲烷水合物储气密度的影响

图 3 是储气密度 V/V_0 与 Span20 浓度的关系,其中 V 是本实验中生成的水合物所储存的甲烷在标准状态下的体积, V_0 是甲烷水合物的体积.在相同的实验条件下,对同一浓度的 Span20 进行了 3 次重复性实验.从图 3 中可看出:Span20 水溶液浓度影响了甲烷水合物的储气密度.在实验范围内,Span20 的质量分数为 0.4% 时,Span20 水溶液的储气密度最大,为 145.2,其次是质量分数为 0.2% 和 0.6% 时的 Span20 水溶液,储气密度分别为 135.6 和 104.8,其余浓度的 Span20 水溶液储气密度均未能超过 30.可见,在 Span20 水溶液中,所形成甲烷水合物的储气密度与 Span20 水溶液的浓度有关,

呈正态分布.此外,本文认为在质量分数为 2.0% 时,Span20 水溶液储气密度略有回升,这是浓度增加导致 Span20 在水合物生成中的作用发生变化所致,取样观测发现仅有少量分散的絮状水合物存在,这与 Sloan 先生所发现的 Span20 水溶液的质量分数在 3% 以上可作为动力学抑制剂的实验结果相吻合^[11].

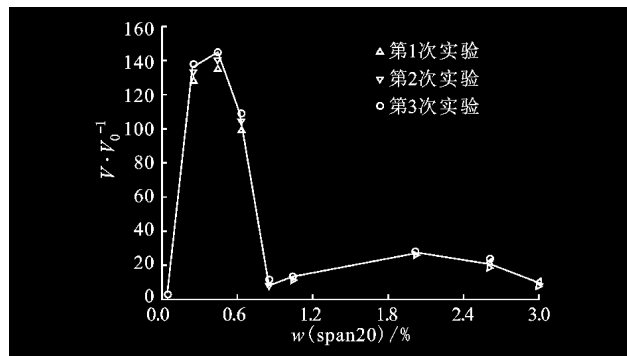


图3 储气密度与 Span20 水溶液浓度的关系

3 Span20 促进水合物形成的机理分析

纯水中水合物的形成机理到目前为止研究得不多并处于争论阶段^[1,4,12],对表面活性剂促进水合物形成机理的研究更少. Rogers^[6] 提出了表面活性剂的胶束增溶机理,但胶束增溶机理难以解释 Span20 水溶液在质量分数超过 0.6% 后生成速率急剧下降的现象,通过对比图 4 中 SDS 和 Span20 的分子结构可以认为,Span20 结构中带有 2 个羟基的类四氢呋喃结构以及假六元环,它们共同作用促进了甲烷水合物的形成.

假六元环起到构建水合物笼的模板作用,当甲烷溶于水时,部分气体分子进入假六元环中,水分子围绕着固定有气体分子的假六元环定向排列构建出水合物单笼,水合物单笼所具有的亚临界尺寸决定了它们必然要通过面的共享,聚集成亚稳态团聚体,而亚稳态团聚体是由几个单笼组成的,其大小仍未

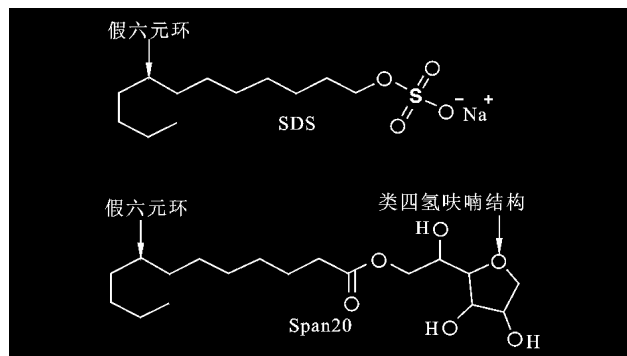


图4 SDS 和 Span20 的分子结构

超过形成晶核所必须的临界尺寸. 因此, 这些亚稳态团聚体在表面活性剂浓度较小时, 由于形成的亚稳态团聚体较少可能缩变成水合物单笼; 在表面活性剂浓度足够大时, 则可以保证生成的亚稳态团聚体足够多, 从而能够继续聚集成为稳定的晶核, 在形成稳定的晶核后, 水合物的生长便进入了自发的快速生长期. 宏观表现为质量分数在 0.2%~0.6% 时的 Span20 和 SDS 水溶液均促进了甲烷水合物的快速生成.

Span20 结构中带有 2 个羟基的类四氢呋喃结构通过羟基和水形成氢键, 促进水合物晶核的形成, 而且四氢呋喃水合物在常压下及温度为 273.15 K 时即可以生成, 故认为此结构先生成晶核并对甲烷水合物的形成起到诱导作用. 宏观表现为质量分数在 0.2%~0.6% 范围内的 Span20 水溶液促进甲烷水合物的形成. 当 Span20 水溶液的浓度过大(质量分数大于 0.6%) 时, 由于 Span20 的类四氢呋喃结构生成的水合物晶核过多, 从而生成了大量四氢呋喃水合物, 消耗了大量的甲烷水合物形成所必须的水, 并且占据了 I 型水合物单晶中的五角十二面体晶穴. 宏观表现为质量分数在 0.6% 以上时 Span20 水溶液的甲烷水合物耗气速率急剧下降, 并且储气密度也大大降低.

4 结 论

非离子表面活性剂 Span20 在一定的浓度区间(质量分数为 0.2%~0.6% 的范围内) 能有效促进甲烷水合物的形成, 将甲烷水合物的生长速率提高了 100 多倍, 同时也提高了甲烷水合物的储气密度, 生成的甲烷水合物最终储气密度最高可达理论值的 88.4%, 并使甲烷水合物的诱导时间从 10 000 min 以上缩短到 100 min 左右. 表面活性剂促进甲烷水合物生成的机理可能是表面活性剂分子结构对水分子的诱导作用或模板作用.

参考文献:

- [1] SLOAN E D. Clathrate hydrates of natural gases [M]. 2nd ed. New York, USA: Marcel Dekker Inc., 1998: 24-110.
- [2] 樊栓狮. 天然气水合物储存与运输技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] 孙志高, 马荣生, 郭开华, 等. 表面活性剂对甲烷水合物储气特性影响的实验研究 [J]. 西安交通大学学报, 2003, 37(7): 723-725.
- [4] SUN Zhigao, MA Rongsheng, GUO Kaihua, et al. Experimental investigation of the effect of surfactants on storage properties of methane hydrates [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2003, 37(7): 723-725.
- [5] 陈孝彦, 何小社, 何晓霞, 等. 天然气水合物生成动力学机理的研究 [J]. 西安交通大学学报, 2004, 38(1): 85-88.
- [6] CHEN Xiaoyan, HE Xiaoshe, HE Xiaoxia, et al. Study on kinetics of natural gas hydrate formation [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2004, 38(1): 85-88.
- [7] KALOGERAKIS N, JAMALUDDIN A K M, DHOLABHAI P D, et al. Effect of surfactants on hydrate formation kinetic: SPE paper, 25188 [R]. New Orleans, LA, USA: Society of Petroleum Engineers, 1993: 375-383.
- [8] ZHONG Yu, ROGERS R E. Surfactant effects on gas hydrate formation [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(19): 4174-4187.
- [9] KARAASLAN U, ULUNEYE E, PARLAKTUNA M. Effect of an anionic surfactant on different type of hydrate structures [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2002, 35(1/2): 49-57.
- [10] ZHANG Chunsun, FAN Shuanshi, LIANG Deqing, et al. Effect of additives on formation of natural gas hydrate [J]. Fuel, 2004, 83(16): 2115-2121.
- [11] GANJI H, MANTEGHIAN M, SADAGHIANI ZADEH K, et al. Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity [J]. Fuel, 2007, 86(3): 434-441.
- [12] 林微. 水合物储存气体技术的相关基础研究 [D]. 北京: 石油大学化工学院, 2005.
- [13] HUO Zhongxin, FREER E, LAMAR M, et al. Hydrate plug prevention by anti-agglomeration [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(13): 4979-4991.
- [14] CHRISTIANSEN R L, SLOAN E D. Mechanisms and kinetics of hydrate formation [C]// International Conference on Natural Gas Hydrates. New York, USA: Annals of New York Academy of Sciences, 1994, 715: 283-305.

(编辑 王焕雪)