

表面活性剂对天然气水合物生成促进的研究

王海秀, 王树立, 武雪红

(江苏工业学院江苏省油气储运技术重点实验室, 江苏 常州 213016)

摘 要: 天然气水合物又称“可燃冰”, 储气能力大, 其生成与压力、温度、气水接触面积以及添加剂等因素有关。概述了天然气水合物生成的促进研究现状, 介绍了不同类型的表面活性剂, 包括阴离子表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠 SDBS、十二烷基硫酸钠 SDS)、非离子表面活性剂(烷基多糖苷 APG)对天然气水合物生成的影响, 主要研究了不同类型表面活性剂对天然气水合物表观水合数、储气密度以及诱导时间的影响, 同时分析了表面活性剂加速天然气水合物生成的机理。结果表明: 不同类型的微量表面活性剂都不同程度地促进了天然气水合物的生成, 改变了水合物的形成机理; 探索研究新的添加剂, 有着重大意义。

关键词: 表面活性剂; 天然气水合物; 生成; 促进

文章编号: 1006-5539(2008)05-0038-04

文献标识码: A

天然气水合物是一种类似冰的笼型晶体水合物, 单位体积的水合物可包含标准状态下 164 体积的天然气^[1], 其储气能力大, 生成条件温和以及储存条件不苛刻引起人们极大的关注, 是一种具有广阔应用前景的天然气储运技术。水合物在该领域的应用跟天然气水合物生成的促进作用息息相关, 但受到其储气密度低、生成速度慢以及诱导时间长等因素的阻碍未能得到广泛应用, 尤其当前水合物应用技术面临的重大技术障碍就是如何提高水合物的生成速率和效率。为解决这些问题, 采用了多种方法促进水合物的形成: 通过搅拌提高水合物的生长速度, 但搅拌又会带来一些其他不利因素^[2] (能耗增大; 为了维持一定的搅拌速度, 反应器中水合物相和水相的质量比一般不超过 5%; 通过搅拌生成的水合物所含的静态水数量增加, 水合物储气密度降低); 虽然采用超声波雾化, 增大气-水接触面积, 可以提高水合物生成速度^[3], 但超声波雾化器使投资费用增大, 运行费用也增大。基于上述种种原因, 很多研究者在水合物形成体系中加入一些添加剂(如十二烷基苯磺酸钠 SDBS、十二烷基硫酸钠 SDS、烷基多糖苷 APG、次氯酸钙、四氢呋喃等^[2, 4])提高水合物的生长速度^[2, 5~7]。烷基多糖苷是一种非离子型、表面活性强、无毒性的活性剂, 具备阴离子型

和非离子型表面活性剂的双重特性, 被广泛应用于各行各业中, 被誉为“绿色环保表面活性剂”。然而, 四氢呋喃尽管能使水合物生成速度加快, 但是水合物储气密度不高。因此, 探索研究新的添加剂, 不仅能使水合物的生成速度提高, 而且能使水合物的储气密度有所增加, 这不仅具有理论价值而且还具有应用价值。下面从水合物形成的表观水合数、储气密度以及诱导时间三个方面来比较它们对水合物形成过程的影响。

1 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: a) 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。b) 动力学方法, 目前还仅限于表面活性剂及助溶剂的研究。对此有两种假说: 一是 Slocar 的观点, 认为表面活性剂

收稿日期: 2008-05-29

基金项目: 中石化总公司资助项目(2050534); 江苏省科技厅资助项目(BZ2007032)

作者简介: 王海秀(1982-), 女, 湖南资兴人, 在读研究生, 主要从事天然气水合物储运技术研究。电话:

13401330735

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

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^[2],他提出了一个四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论证。

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 Kapbergerakis Jamaluddin 等(1993 年)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^[2](2000 年)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 Karaslan 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^[8](2003 年)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。Dik D. Lin 等(2003 年)则研究了 SDS 对水合物的促进作用,认为 SDS 大大加快反应速度,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。

2 表面活性剂浓度对水合物形成的表观水合数、储气密度及诱导时间的影响

表面活性剂浓度对天然气水合物的储气性能有很大的影响,天然气水合物储气性能通常以一定条件下的储气密度或含气率(V_0/V)来表示,与储气密度相关的水合数 n 通常定义为水合物中水与气体的摩尔比率。对于 II 型水合物,其理论值为 136/24。在本文中,定义 n 为反应釜中水与生成水合物

所消耗气体的摩尔比率,称之为表观水合数:

$$n = \frac{m_w/M_w}{m_{NG}/M_{NG}} \quad (1)$$

式中 m_{NG} ——生成水合物所消耗气体的质量, g
天然气水合物的储气密度可以通过下式计算:

$$\frac{V_0}{V} = \frac{(m_{NG}/M_{NG}) \times 22.4 \times 1\,000}{V_H} \quad (2)$$

2.1 APG 和 SDBS 水溶液的浓度对表观水合数的影响比较

在温度 $T=275.35\text{ K}$ 压力 $P=4.50\text{ MPa}$ 条件下,实验研究了表观水合数分别与 APG 水溶液浓度以及 SDBS 水溶液浓度的关系(图 1)。从图 1^[8]可以看出:在实验浓度范围内,对于 APG 水溶液体系,表观水合数先随着浓度的增大而减小,然后又略微增大,在浓度为 100 mg/L 时,表观水合数高达 24.51,而在浓度为 $1\,200\text{ mg/L}$ 时,表观水合数仅为 6.92 理论值 5.67 仅为其 81.88%,也就是说,在浓度为 $1\,200\text{ mg/L}$ 时,约有 82% 的空穴被气体分子所占据形成水合物;对于 SDBS 水溶液体系,在低浓度($100 \sim 1\,000\text{ mg/L}$)区间,表观水合数变化不大,浓度为 100 mg/L 时,表观水合数为 7.75,浓度为 $1\,000\text{ mg/L}$ 时,表观水合数为 7.75,然后随着浓度的增大,表观水合数增大。从图 1 也可以看出:阴离子型表面活性剂 SDBS 在低浓度($100 \sim 1\,000\text{ mg/L}$)区间对水合物储气性能的改善效果比非离子型表面活性剂 APG 好,但在高浓度($1\,000 \sim 2\,000\text{ mg/L}$)之间,情况相反。

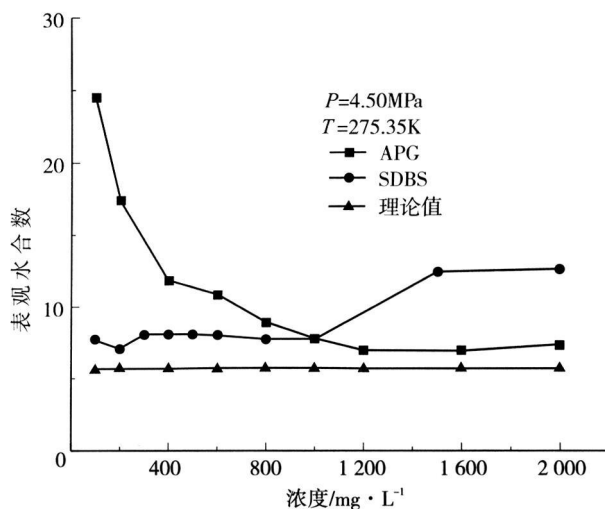


图 1 APG 以及 SDBS 的水溶液体系中表观水合数与浓度的关系

2.2 APG和 SDBS水溶液的浓度对水合物储气密度的影响比较

图 2反映温度 $T=275.35\text{ K}$ 压力 $P=4.50\text{ MPa}$ 的条件下,水合物的储气密度分别与 APG SDBS水溶液浓度的关系。从图 2^[8]可以看出:对于 APG体系,在实验范围内的低浓度 ($0\sim1\,200\text{ mg/L}$)时,水合物的储气密度随 APG浓度增大而增大,浓度为 200 mg/L 时水合物的储气密度仅为 61.64 到 $1\,200\text{ mg/L}$ 时出现峰值 143.83 然后随着 APG浓度的增大水合物的储气密度略微减少, $2\,000\text{ mg/L}$ 时储气密度为 132.36 而对于 SDBS体系,在实验范围的低浓度时水合物的储气密度较大,浓度为 200 mg/L 时水合物的储气密度达到峰值 135.10 然后随着浓度的增大,水合物的储气密度开始减少,当浓度为从 300 mg/L 变化到 $1\,000\text{ mg/L}$ 时,水合物的储气密度都在 120.00 左右,随着浓度的进一步增大,水合物的储气密度进一步减少。从图 2中还可以看出:在所采用的实验条件下,阴离子型表面活性剂 SDBS在低浓度 ($0\sim800\text{ mg/L}$)区间对水合物储气性能改善效果较非离子型表面活性剂 APG好,但在高浓度 ($800\sim2\,000\text{ mg/L}$)区间, SDBS对水合物储气性能改善效果没有 APG强。

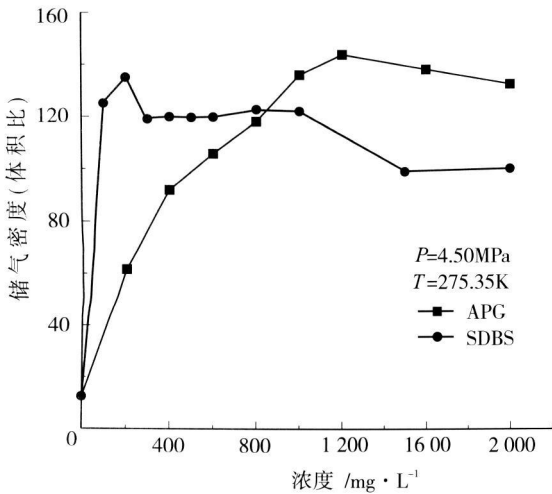


图 2 APG以及 SDBS的水溶液体系中储气密度与浓度的关系

2.3 表面活性剂 APG和 SDBS对水合物生成诱导时间的影响

图 3为水合物生成的诱导时间与 APG以及 SDBS溶液浓度的关系。从图 3^[8]可以看出:对于 APG水溶液体系,随着 APG溶液浓度的增加,水合物生成的诱导时间缩短,浓度为 100 mg/L 体系,水合物生成的诱导时间高达 $1\,620\text{ min}$ 而浓度为 $1\,200\text{ mg/L}$ 的体系,水合物生成的诱导时间只有 15 min 诱导

时间大大缩短;对于 SDBS水溶液体系,水合物生成的诱导时间随浓度的变化可以分为两个区间:第一区间为 $100\sim800\text{ mg/L}$ 之间,第二区间为 $800\sim2\,000\text{ mg/L}$ 之间。在第一区间,水合物生成的诱导时间大致随着浓度的增大先增加后减少,浓度为 100 mg/L 时,诱导时间为 25 min 浓度为 300 mg/L 时出现峰值 $1\,210\text{ min}$ 然后随着浓度的增大呈现减少趋势,当浓度为 800 mg/L 时,诱导时间为 255 min 在第二区间,水合物生成的诱导时间也随着浓度的增大先增加后减少,浓度为 $1\,500\text{ mg/L}$ 时,诱导时间出现峰值 720 min 而浓度为 $2\,000\text{ mg/L}$ 时,诱导时间仅为 170 min 总的情况看来,APG水溶液体系的水合物生成诱导时间较 SDBS水溶液体系短,而且规律性也较强一些。

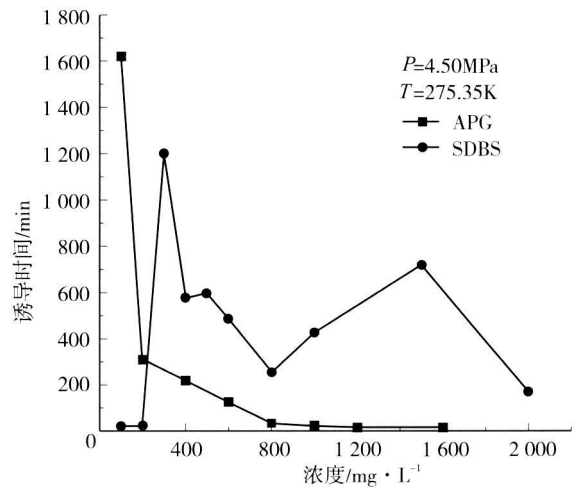


图 3 APG以及 SDBS水溶液浓度对水合物生成诱导时间的影响

3 表面活性剂加速天然气水合物生成机理分析

在表面活性剂存在条件下,由于表面活性剂的表面增溶作用,使得水气界面层的界面张力极大的减小,气体分子进入水气界面层的阻力变小,从而加速了气体进入水气界面层的速率,气体分子很快会在水气界面层达到饱和状态。达到饱和状态的气体分子在表面活性剂的存在下则更容易形成气泡,为水合物的形成奠定基础,因此表面活性剂的存在降低水气界面层的界面张力,加速气体分子在水气界面层达到饱和状态并快速形成气泡是其加速水合物快速形成的一个因素。

水气界面层气泡形成后,气泡与周围的水分子结合形成水合物晶核。在这个晶核的基础上,水分子与气体分子在晶核表面逐渐形成薄层水合物,气

体分子和水分子通过薄层水合物在气体—水合物和水合物—水两个界面继续形成水合物,直至气泡的气体被消耗殆尽。因此气体分子和水分子在这两个界面层的浓度决定了水合物晶体形成的速率,而气体分子和水分子的浓度受其传质速率的影响,所以影响水合物形成速率的真正因素是气体分子和水分子的传质速率。在表面活性剂存在下,它附着在水合物层,会大大减小水分子与水合物晶体之间的吸附及界面作用力,从而促进水分子在水合物层的传输;同样地,它也减小了气体分子与水分子和水合物晶体之间的吸附及界面作用力,从而使气体分子能够加速向水—水合物界面移动。一般地,表面活性剂分子会在水中形成胶束,这些胶束具有特殊作用。对于含有长碳链的表面活性剂,其形成的胶束会容纳较多的表面活性剂分子而形成球状体,每个单体末端的甲基会伸到球面的相对位置,这样就形成了具有较强作用力的球面体。这些胶束分布在水合物层的两个表面(水—水合物表面和水合物—气体表面),水分子容易与其胶束头部的甲基结合形成胶联状,这些与胶束结合的水分子会随着表面活性剂分子快速扩散到达水合物—气体表面,这样就提高了水分子在此界面的浓度,加速了水合物晶体的生成;另一方面,水分子与胶束结合的这种构型也为水合物的形成提供了一定的帮助。表面活性剂胶束通常具有溶剂化作用,气泡中的气体容易被溶剂化而与胶束结合,与水分子相似,它会通过表面活性剂的快速扩散而到达水—水合物表面,提高了该界面的气体浓度,扩大了水合物晶体的生成速率,另一方面,这种溶剂化作用时的气体性质较活泼,从而对水合物晶体的形成产生了一定影响。

最后,当表面活性剂存在时,特别是离子型表面活性剂存在时,水中部分离子会增强水中的氢键,从而促使水中环形水分子构型的存在,对于水合物的形成,这些环形的水分子形成速率和数量具有较大的影响。例如,十二烷基硫酸钠(SDS),它在水中以十二烷基硫酸离子和钠离子存在,在长碳链的一端是甲基,甲基的碳原子只有两层电子结构,具有较强的正电性,而水分子所含的氧原子则具有较强的负电性,这样达到一定的距离,碳原子容易与氧原子作用,诱导了氧原子的电负性,而使氧原子与水分子的氢原子之间的作用力增强,加强了氢键,从而加速水中五元环和六元环的水分子构型的产生,从而在水合物的生成过程中加速了水合物单晶的形成,进而加速水合物生成速率,因此可以认为表面活性剂通过增强水中的氢键是加速水合物生成的又一个因

素。

4 结论

a 在纯水体系也就是无表面活性剂的情况下,水合物生成的诱导时间很长,长达四十多个小时。

b 表面活性剂 APG 以及 SDBS 都能促进水合物生成,提高水合物生长速度和储气密度,缩短水合物生成诱导时间。

c 阴离子型表面活性剂与非离子型表面活性剂对水合物储存密度改善效果不一样,在低浓度区间, SDBS 好,高浓度区间正好相反。

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。而其生成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] Rogers R E, Zhong Y. Feasibility of Storing Natural Gas in Hydrates Commercially [J]. Third International Conference on Gas Hydrate, Tapir Academic Press, 1999: 843-850.
- [2] Zhong Y, Rogers R E. Surfactant Effects on Gas Hydrate Formation [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55 (19): 4175-4187.
- [3] Rogers R E, Yev G, Swain M. Hydrates for Storage of Natural Gas [J]. Second International Conference on Natural Gas Hydrate, Toulouse, Tapir Academic Press, 423-429.
- [4] Xiaohu i Hap, Shengjie wang, Furong Liu, et al. Surfactant Accelerates Gas Hydrate Formation [J]. Fourth International Conference on Gas Hydrate, Tapir Academic Press, 2002: 1036-1039.
- [5] 韩小辉, 王胜杰, 陈孝彦, 等. 表面活性剂加速天然气水合物生成实验研究 [J]. 天然气工业, 2002, 22 (5): 90-93.
- [6] 徐勇平, 叶国兴, 杨晓西, 等. 表面活性剂对水合物生成的影响及其应用前景 [J]. 天然气工业, 2002, 22 (1): 85-87.
- [7] Guo Yankun, Fan Shuanshi, Guo Kaihua, et al. Methane Storage via Hydrate Formation Using Calcium Hypochlorite as Additive [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2002, 53 (5): 450-451.
- [8] 章春笋, 樊栓狮, 郭彦坤, 等. 不同类型表面活性剂对天然气水合物形成过程的影响 [J]. 天然气工业, 2002, 22 (1): 91-95.