

介观尺度下甲烷水合物合成特性研究

赵小晨¹, 赵建忠^{1,2*}, 高 强¹, 王亚东¹

(1. 太原理工大学原位改性采矿教育部重点实验室, 山西 太原 030000;

2. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510000)

摘要:为研究介观尺度下甲烷水合物的生成速率及储气量等特性, 选用介孔分子筛 SBA-15 为多孔介质, 并添加热力学促进剂 THF、TBAB 和表面活性剂 SDS 以提高水合反应速率。水合物生成实验在定容恒温条件下进行, 压力选取 2.0 MPa 和 1.8 MPa, 温度选取 282.15 K 和 279.15 K。实验结果表明, 在添加剂的共同作用下, 介观尺度下水合物合成速率得到显著提高; 反应过程中温度波动较小, 最大为 0.6 K, 表明其具有良好的传热性; 在水合物储气量方面, 实验中最大储气量达到 45.826 mmol (10 mL 水), 降温、增压能够提高水合物储气量; 同时高压和低温能够有效地提高介观尺度下水合反应速率, 最高生成速率达到 2.335 mmol/min; 在促进水合物生成、提高水合物储气能力、加快水合物反应速率方面 THF 均优于 TBAB。

关键词: 甲烷水合物; 介观尺度; 促进剂; 合成速率; 储气量

中图分类号: TQ016

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)03-0157-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.034

Study on synthesis characteristics of methane hydrate at mesoscopic scale

ZHAO Xiao-chen¹, ZHAO Jian-zhong^{1,2*}, GAO Qiang¹, WANG Ya-dong¹

(1. Key Laboratory of In-situ Property Improving Mining of Ministry of Education, Taiyuan University of

Technology, Taiyuan 030000, China; 2. Key Laboratory of Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences,

Guangzhou 510000, China)

Abstract: In order to study the formation speed and gas storage capacity of methane hydrate at mesoscopic scale, mesoporous molecular sieve SBA-15 is selected as porous medium in the experiment, and thermodynamic promoters THF and TBAB as well as surfactant SDS are added to improve the hydration reaction speed. The hydrates formation experiments are carried out under constant volume and constant temperature, with pressure at 2.0 MPa and 1.8 MPa, and the temperature at 282.15 K and 279.15 K. The experimental results show that under the joint action of the additives, the synthesis speed of hydrate in mesoscopic scale increases significantly. During the reaction process, the temperature fluctuates in a small range, up to 0.6 K, indicating its good heat transfer performance. In terms of hydrate's gas storage capacity, the maximum gas storage value reaches 45.826 mmol (10 mL water) in the experiment. At the same time, higher pressure and lower temperature can effectively improve the hydration reaction speed at mesoscopic scale, and the maximum generation rate reaches 2.335 mmol per minute. THF is superior to TBAB in promoting hydrate formation, improving gas storage capacity of hydrate and accelerating hydrate reaction speed.

Key words: methane hydrate; mesoscale; accelerator; synthesis speed; gas storage capacity

天然气水合物资源储量巨大, 主要为甲烷水合物^[1]。气体水合物是一种非化学计量的固体混合物^[2], 外型似冰, 由气体分子和水分子组成, 具有稳定的晶体结构。目前已经发现的水合物结构有 I 型、II 型和 H 型^[3]。其通常形成于低温高压条件下, 水分子间通过氢键连接形成笼型结构并将气体分子吸收于内, 从而形成气体水合物^[4]。

自然条件下水合物生成速度缓慢, 为了强化水合物合成过程, 众多学者使用不同类型水合物添加剂来提高水合物合成速度、降低反应压力和增加储

气量, 并取得了良好的实验结果。

Yang 等^[5]将 THF、SDS 复配溶液应用于水合物分离混合气体 ($H_2 + CO_2$) 中, 研究表明 THF 使水合物生成压力显著下降并缩短了水合物诱导时间。吴强等^[6]研究了 3 种浓度 SDS 与 THF 复配溶液对水合物分离煤层气过程的影响, 结果表明 THF+SDS 溶液有效缩短了水合物生成的诱导时间。Sun 等^[7]添加促进剂 TBAB 于 $CH_4 + N_2$ 混合气体水合物合成中, 实验结果表明, 加入 TBAB 后水合物更容易形成, 水合物中甲烷摩尔分数从 46.25% 增加到 67.86%, 而

收稿日期: 2019-05-11; 修回日期: 2020-01-04

基金项目: 山西省基础研究计划项目(201701D121135); 山西省重点研发计划项目(国际科技合作)(201803D421100)

作者简介: 赵小晨(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为水合物合成, 18235692461@163.com; 赵建忠(1976-), 男, 工学博士, 副教授, 研究方向为水合物分离提纯煤层气技术研究, 通讯联系人, zjz1104@163.com。

TBAB+SDS 体系中水合物生成时间大大缩短,且甲烷的摩尔分数达到 68.66%。水合物添加剂能够有效地降低水合物生成压力、加快生成速率;THF+SDS 或 TBAB+SDS 的复配溶液都能够有效地提高水合物合成速率。但添加剂分子不可避免的会占据一部分水合物孔穴^[8],对水合物的实际储气量有一定的影响。

因此,进一步提高水合物实际储气量是重点研究方向。Gholipour Zanjani 等^[9]研究了硅基多孔介质对水合物吸收甲烷气体能力的促进作用,结果表明加入少量二氧化硅胶体介质大大提高了水合物的储气能力,添加 1% 的 SIPM 使得原体系储气量提高了 44%。钟栋梁等^[10]将煤粉颗粒应用于水合法回收混合气中的甲烷,结果表明,煤粉颗粒的添加使水合物对甲烷气体的吸收量显著增加,277 K、3.6 MPa 条件下,40% 水饱和度的煤粉颗粒使 CH₄ 回收率达到了 33.5%。Veluswamy 等^[11]研究了空心二氧化硅中甲烷水合物的生成过程,结果表明,空心二氧化硅可以有效地增加气液接触面积,甲烷水合物的生成速率得到提高。

由此可知,高比表面积多孔材料的添加能够有效地提高水合物储气能力及其合成速率。目前所知的水合物结构中,尺寸最大的 II 型水合物是一种边长为 1.731 nm 的金刚石晶格结构。因此,选择适宜孔径的多孔介质作为水合物分离的促进媒介,既要满足气体分子与水分子在孔道内充分分散与接触,从而加快反应速度、提高水合物饱和度,又要避免进一步的水合反应被孔道内先前生成的水合物阻塞而中断,而介观尺度(2~50 nm)孔径结构完全能够满足这方面要求。

鉴于以上研究方法的科学性,笔者选取高比表面积有序介孔材料 SBA-15 作为添加介质进行介观尺度下甲烷气体水合物的合成实验,以研究其对水合物合成的促进效果,并添加动力学促进剂 TBAB、THF 和表面活性剂 SDS,以提高水合物合成速率。

1 实验部分

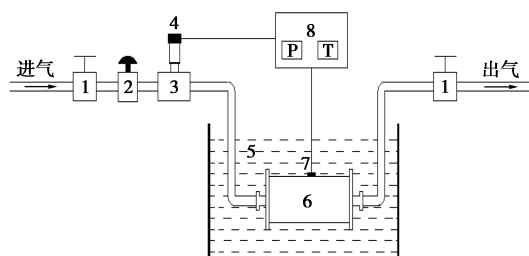
1.1 实验材料

甲烷气体,纯度 99.9%;四氢呋喃(THF),质量分数 ≥99%,与蒸馏水按摩尔比 1:17 混溶,形成摩尔分数 5.56% 的 THF 溶液;四丁基溴化铵(TBAB),纯度 ≥99%,与蒸馏水按摩尔比 1:38 溶解,形成摩尔分数 2.56% 的 TBAB 溶液;十二烷基硫酸钠(SDS),纯度 ≥99%,每 10 mL 水添加 3 mg;SBA-

15,比表面积为 816 m²/g,粒度为 100 目,孔径为 9.7 nm,孔容积为 1.19 cm³/g。将 THF、TBAB 溶液分别加入到 SBA-15 中,通过机械混合方法制备湿样品(6.0 g SBA-15 粉体,溶液中水的有效用量为 10 mL)。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示,管线式反应器内径为 11 mm,管线采用螺纹卡套进行连接。管线压力通过调压阀调节,以满足实验要求。反应器放置在恒温水浴槽中,以保证恒温条件。压力测量采用压阻式传感器,温度测量采用贴片式热电阻,通过记录仪记录实验数据。



1—截止阀;2—调压阀;3—三通接头;4—压力传感器;
5—水浴槽;6—反应器;7—温度传感器;8—记录仪

图 1 水合物合成实验装置示意图

1.3 实验步骤

(1)采用 NaCl+NaHCO₃ 混合溶液清洗实验管线,再用蒸馏水冲洗,随后使用氮气吹扫,干燥管线。

(2)关闭尾部截止阀,用氮气进行气路高压气密性检查。

(3)打开尾部截止阀排出氮气,取下反应器,装入 SBA-15 湿样品,重新连接。

(4)用甲烷气体进行吹扫,去除 SBA-15 湿样品中残余气体,打开记录仪。

(5)关闭尾部截止阀,注入甲烷气体并调节压力至实验设定值,关闭进气阀,稳压一段时间,确保不漏气。

(6)水浴槽温度设定至 25℃,将反应器放入水浴槽中静置片刻,观察记录仪数据变动情况,确保实验的可靠性。

(7)温度压力稳定后,将水浴槽温度调整至实验设定温度,开始记录温度、压力变化。

1.4 数据处理

水合物合成实验中,计算水合物储气量:

$$\Delta n_t = n_0 - n_t = P_0 V / (Z_0 R T_0) - P_t V / (Z_t R T_t) \quad (1)$$

式中: Δn_t 为 t 时水合物储气量; n_0 为初始管线中气体含量; n_t 为 t 时管线气体含量; P_0 为初始管线气

体压力; V 为管线气体所占据体积; Z_0 为初始管线中气体压缩因子; T_0 为初始反应器温度; P_t 为 t 时管线气体压力; Z_t 为 t 时气体压缩因子; T_t 为 t 时反应器温度; R 为理想气体常数。

压缩因子通过 REFPROP 软件查询。水合物生成速率采用离散正向差分法计算:

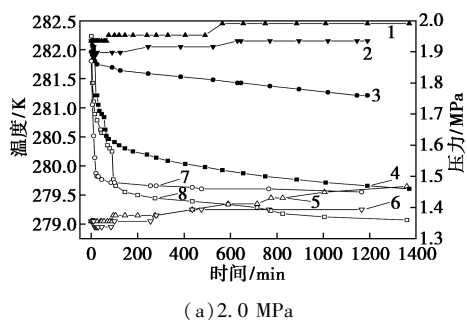
$$v_{\text{int}} = d\Delta n_i / dt = (\Delta n_{i+\Delta t} - \Delta n_i) / \Delta t \quad (2)$$

式中: Δn 为气体吸收摩尔值; Δt 为相邻观测值的时间差。

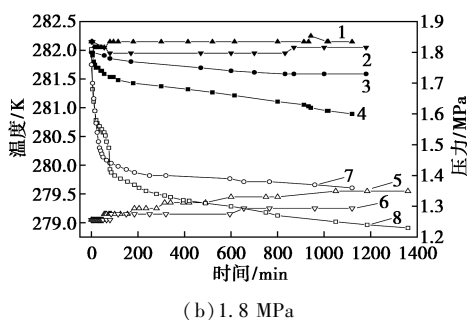
2 结果与讨论

2.1 温度、压力变化

水合物生成会消耗气体,导致管线压力降低,同时释放热量。反应器中温度、压力变化情况如图2所示。



(a) 2.0 MPa



(b) 1.8 MPa

1—282.15 K, THF 体系温度变化; 2—282.15 K, TBAB 体系温度变化;
3—282.15 K, TBAB 体系压力变化; 4—282.15 K, THF 体系压力变化;
5—279.15 K, THF 体系温度变化; 6—279.15 K, TBAB 体系温度变化;
7—279.15 K, TBAB 体系压力变化; 8—279.15 K, THF 体系压力变化

图2 反应器中温度、压力变化

由图2可以看出,实验中添加的促进剂不同,但温度和压力变化趋势相似。水合物生成过程温度变化比较均匀,呈现出阶梯上升的特点,最大温度变化为0.6 K,出现在高压、低温 THF 体系中,表明介观尺度下,水合物合成释放的热量能够及时移除,有利于水合物进一步合成。

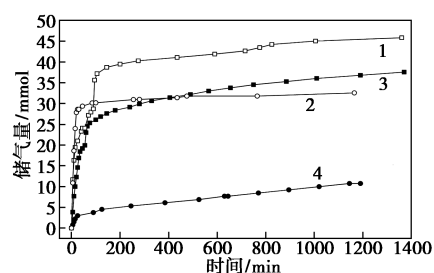
温度为282.15 K时,体系温度整体上升幅度较小,压力2.0 MPa条件下分别上升了0.3 K(THF体

系)和0.2 K(TBAB),1.8 MPa条件下分别为0.2 K(THF体系)和0.1 K(TBAB体系);温度为279.15 K时,温度上升幅度明显增加,2.0 MPa条件下分别为0.6 K(THF体系)和0.3 K(TBAB体系),1.8 MPa条件下分别为0.5 K(THF体系)和0.2 K(TBAB体系)。由此可知,相同温度时,2.0 MPa条件下水合物合成放出的热量更多,反应更剧烈,因而体系温度上升幅度更大;而相同压力时,279.15 K条件下水合物合成更剧烈。

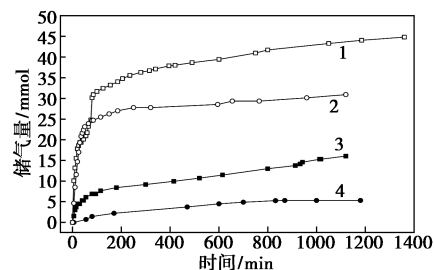
压力变化图显示,反应初期压力快速下降,这是由于水合物合成消耗了大量的气体所致;随后压力变化趋于平缓,表明水合物合成速率减缓。体系压力整体下降幅度对比发现,在其他条件相同时,279.15 K多于282.15 K;2.0 MPa多于1.8 MPa,这是因为水合物合成驱动力越大,水合物合成消耗气体量越多,从而压力下降幅度越大;相同温度、压力时,THF体系压力降幅比TBAB体系更大;而282.15 K、2.0 MPa时,THF体系压力下降幅度仍较大,说明在高温条件下该体系水合物合成仍然十分有效。

2.2 水合物储气量变化

不同温度、压力下 THF 和 TBAB 体系水合物生成过程中储气量的变化趋势和最终储气量分别如图3和表1所示。



(a) 2.0 MPa



(b) 1.8 MPa

1—279.15 K, THF 体系储气量变化; 2—279.15 K, TBAB 体系储气量变化; 3—282.15 K, THF 体系储气量变化; 4—282.15 K, TBAB 体系储气量变化

图3 不同温度、压力下水合物储气量变化

表 1 甲烷水合物最终储气量对比

实验条件	储气量/mm ³	
	THF	TBAB
2.0 MPa、279.15 K	45.826	32.550
2.0 MPa、282.15 K	37.548	10.736
1.8 MPa、279.15 K	44.823	30.903
1.8 MPa、282.15 K	16.043	5.312

由图 3 和表 1 中可以看出,不同实验条件下水合物储气量变化具有相似的趋势。在开始 100 min 内,伴随着系统压力的快速降低,水合物储气量快速升高,表明此阶段甲烷水合物大量生成;之后,系统压力变化趋势减缓,储气量的增长趋势也相应减缓,直到实验结束。

其他条件相同时,279.15 K 条件下水合物储气量均多于 282.15 K 时的储气量,其中 1.8 MPa 压力储气量差值分别为 28.780 mmol (THF)、25.591 mmol (TBAB),而 2.0 MPa 压力差值分别为 8.278 mmol (THF)、21.814 mmol (TBAB),由此可见,降低温度能够增加水合物储气量,在低压条件下这种促进效果更大。

其他条件相同时,2.0 MPa 条件下水合物储气量均多于 1.8 MPa 时的储气量,其中 279.15 K 的储气量差值分别为 1.003 mmol (THF)、1.647 mmol (TBAB),而 282.15 K 温度差值分别为 21.505 mmol (THF)、5.424 mmol (TBAB),由此可见,升高压力能够增加水合物储气量,在高温条件下这种促进效果更大。

在相同温度、压力条件下,THF 体系水合物储气量均高于 TBAB。

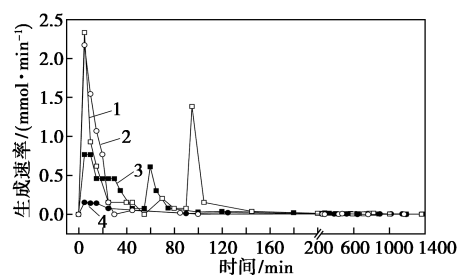
2.3 水合物生成速率

不同温度、压力下水合物生成速率如图 4 所示。

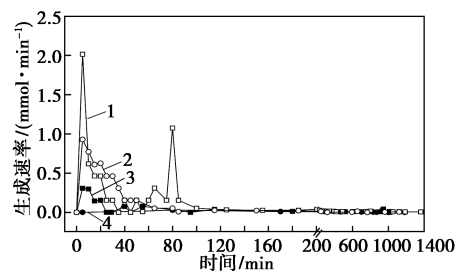
由图 4 可以看出,不同初始条件下水合物生成速率明显不同,其初始生成速率随着压力的增大而增大,随温度的升高而降低,THF 体系均高于 TBAB 体系。

在 5 min 时,2.0 MPa、279.15 K 条件下 THF 与 TBAB 体系水合物生成速率均达到最大值,分别为 2.335、2.174 mmol/min;1.8 MPa、279.15 K 条件下 THF 体系则达到 2.016 mmol/min, TBAB 体系为 0.929 mmol/min,仅为 THF 体系的 46.1%。

这是由于初始时刻体系压力最大,水合物合成具有较高的驱动力,且介观尺度结构拥有极高的比表面积和良好的导热性,能够使气体分子与水分子



(a) 2.0 MPa



(b) 1.8 MPa

1—279.15 K, THF 体系水合物生成速率变化;2—279.15 K, TBAB 体系水合物生成速率变化;3—282.15 K, THF 体系水合物生成速率变化;4—282.15 K, TBAB 体系水合物生成速率变化

图 4 不同温度、压力下水合物生成速率

充分接触,且维持体系较低的合成温度,因而水合速率迅速达到最大值。随后,生成速率逐渐下降,这是由于体系压力逐渐降低,水合驱动力随之减弱。200 min 后水合物生成速率保持较低水平,表明水合物生长缓慢。

温度为 279.15 K 时,THF 体系水合物生成速率达到峰值后下降较快,这是由于受到了成核期的影响,水合物生成速率放缓;TBAB 体系生成速率略高于 THF 体系,表明此阶段能够形成更多的水合物。在 80~110 min 范围内,THF 体系水合物生成速率图中出现第 2 个峰值,2.0 MPa 体系中达到 1.386 mmol/min,1.8 MPa 体系中为 1.075 mmol/min,这标志着水合物的大量生成。

温度为 282.15 K 时,THF 体系水合物生成速率仍然较高,5 min 时达到最大值 0.769 mmol/min (2.0 MPa) 和 0.306 mmol/min (1.8 MPa);50~70 min 范围内,2.0 MPa 体系中出现明显的峰值,达到 0.611 mmol/min,而在 1.8 MPa 下没有明显的变化。TBAB 体系中没有明显峰值,5 min 时仅为 0.154 mmol/min (2.0 MPa) 和 0.018 mmol/min (1.8 MPa),整体处于较低水平,说明高温条件对 TBAB 体系水合物合成影响较大。

200 min 后,水合物生成速率基本保持极低的数值,实验组在 200 min 内的平均生成速率如表 2

所示。

表2 200 min内水合物平均生成速率及储气百分比

实验条件	平均生成速率/ (mmol·min ⁻¹)		200 min 储气量 占比/%	
	THF	TBAB	THF	TBAB
2.0 MPa, 279.15 K	0.197	0.153	86.14	94.20
2.0 MPa, 282.15 K	0.143	0.025	76.20	46.75
1.8 MPa, 279.15 K	0.173	0.136	77.17	87.95
1.8 MPa, 282.15 K	0.043	0.012	53.25	44.37

由表2可知,2.0 MPa、279.15 K时,THF实验组平均反应速率最高,且在200 min左右即可达到最大储气量的86.14%,为所有水合物合成实验组中的最优方案。

3 结论

(1)介观尺度下,实验过程温度变化很小,只有略微上升;管线中压力在水合反应初期快速下降,随后趋于平缓;温度越低、压力越高,压力下降幅度越大;THF体系的压力下降幅度均大于TBAB体系。

(2)介观尺度能够有效地提高水合物储气量,最终储气量大小随初始压力的增大而增大,随初始温度的增大而降低,相同温度、压力下,THF体系储气量均多于TBAB体系;实验中水合物储气量最多达到45.826 mmol。

(3)介观尺度下,甲烷水合物合成速率得到显著提高;相同温度、压力下,THF对水合物成速率的

促进效果优于TBAB;最优实验组的压力为2.0 MPa、279.15 K、THF组。

参考文献

- [1] 宋海斌,江为为,张文生,等.天然气水合物的海洋地球物理研究进展[J].地球物理学进展,2002,17(2):224-229.
- [2] 孙志高,石磊,樊栓狮,等.气体水合物相平衡测定方法研究[J].石油与天然气化工,2001,(4):164-166,157.
- [3] 林微,陈光进.气体水合物分解动力学研究现状[J].过程工程学报,2004,4(1):69-74.
- [4] 李长俊,杨宇.天然气水合物形成条件预测及防止技术[J].管道技术与设备,2002,(1):8-10.
- [5] Yang M J, Liu W G, Song Y C, *et al.* Effects of additive mixture (THF/SDS) on the thermodynamic and kinetic properties of CO₂/H₂ hydrate in porous media[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(13): 4911-4918.
- [6] 吴强,张保勇.THF-SDS对矿井瓦斯水合分离影响研究[J].中国矿业大学学报,2010,39(4):484-489.
- [7] Sun Q, Guo X Q, Liu A X, *et al.* Experimental study on the separation of CH₄ and N₂ via hydrate formation in TBAB solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 50(4): 177-181.
- [8] 曾大龙,王传磊,唐建峰,等.水合物法气体分离添加剂研究进展[J].油气储运,2013,32(2):115-120.
- [9] Gholipour Zanjani N, Zarringhalam Moghaddam A, Nazari K, *et al.* Increasing the storage capacity and selectivity in the formation of natural gas hydrates using porous media[J]. Chemical Engineering & Technology, 2012, 35(11): 1973-1980.
- [10] Zhong D L, Sun D J, Lu Y Y, *et al.* Adsorption-hydrate hybrid process for methane separation from a CH₄/N₂/O₂ gas mixture using pulverized coal particles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(40): 15738-15746.
- [11] Veluswamy H P, Prasad P S R, Linga P. Mechanism of methane hydrate formation in the presence of hollow silica[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(7): 2050-2062. ■
- [12] Sun Zhixia, Zhao Mingliang, Li Fengyan, *et al.* Nanocomposite film of TiO₂ nanotube and polyoxometalate towards photocatalytic degradation of nitrobenzene[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 60: 524-529.
- [13] 孙文会,岳琳,段二红,等.酵母菌生物模板法制备TiO₂[J].实验技术与管理,2017,34(3):68-72.
- [14] 王婷,严孝清,赵士舜,等.三维有序介孔/大孔TiO₂微球的制备、表征及光催化性能[J].分子催化,2014,28(4):359-366.
- [15] Ji Y, Shen L, Wang A, *et al.* Electrocatalytic performance of carbon supported Pd catalyst modified with Keggin type of Sn-substituted polyoxometalate for formic acid oxidation[J]. Journal of Power Sources, 2014, 260: 82-88.
- [16] Mahmoodi N M, Rezvani M A, Oveisi M, *et al.* Immobilized polyoxometalate onto the modified magnetic nanoparticle as a photocatalyst for dye degradation[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 84: 422-428.
- [17] Wang Q, Liu E, Zhang C, *et al.* Synthesis of Cs₃PMo₁₂O₄₀/Bi₂O₃ composite with highly enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2018, 516(15): 304-311. ■

(上接第156页)

- [2] Jung K W, Choi B H, Dao C M, *et al.* Aluminum carboxylate-based metal organic frameworks for effective adsorption of anionic azo dyes from aqueous media[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 59: 149-159.
- [3] 陈文华,李刚,许方程,等.染料废水污染现状及处理方法研究进展[J].浙江农业科学,2014,1(2):1-5.
- [4] Ying X, Mo Y, Jing T, *et al.* The synergistic effect of graphitic N and pyrrolic N for the enhanced photocatalytic performance of nitrogen-doped graphene/TiO₂ nanocomposites[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 181: 810-817.
- [5] 尚海茹,冯长根,孙良,等.复合催化剂H₄SiW₁₂O₄₀/TiO₂的制备及其光催化降解TNT研究[J].安全与环境学报,2016,16(4):288-292.
- [6] Huo Y, Chen X, Zhang J, *et al.* Ordered macroporous Bi₂O₃/TiO₂ film coated on a rotating disk with enhanced photocatalytic activity under visible irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148-149: 550-556.
- [7] Pope M T, Miller A. Polyoxometalate chemistry: An old field with new dimensions in several disciplines[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 30(1): 34-48.