

# 置换法开采天然气水合物的实验研究

王乐, 祁影霞, 邢艳青, 喻志广, 张华  
(上海理工大学制冷技术研究所, 上海 200093)

**摘要:**在模拟海底多孔介质的实验条件下,研究了质量分数同为0.05%的不同种类的添加剂 SDS、THF、TBAB 对 CO<sub>2</sub> 置换天然气水合物的影响,与纯水体系的对比发现,在此质量分数下 TBAB 置换率最高,SDS 次之,THF 置换率低于纯水。同时研究了质量分数分别为0.05%和0.03%的 SDS 添加剂对置换速率的影响。研究了在模拟海底盐度的情况下,置换反应受到阻碍的原因。

**关键词:**天然气水合物;CO<sub>2</sub>水合物;置换;添加剂

中图分类号:TE37

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)04-0089-04

## Experimental study on exploitation of natural gas hydrate by replacement with CO<sub>2</sub>

WANG Le, QI Ying-xia, XING Yan-qing, YU Zhi-guang, ZHANG Hua

(Institute of Refrigeration Technology, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** Under the simulated condition of porous media on the sea bed, the influences of different kinds of additives such as SDS, THF and TBAB with 0.05% concentration, on the exploitation of natural gas hydrate by replacement with CO<sub>2</sub> are studied. Compared with the pure water system, the replacement order is shown as follows: TBAB > SDS > THF. The effects of 0.05% and 0.03% of SDS on the replacement efficiency are also investigated. Under the simulated salt water condition, the reasons why the replacements are blocked by salt water are studied as well.

**Key words:** natural gas hydrates; CO<sub>2</sub> hydrate; replacement; additives

天然气水合物是由天然气分子和水分子在低温高压的条件下形成的非化学计量固体笼形结晶化合物。纯净的天然气水合物色白且可燃,很像致密的冰雪,故俗称可燃冰。其结构是由水分子构成点阵结构,气体分子则填充于结构的笼状空穴中。现已发现的气体水合物结构有3种,分别为I型、II型和H型,天然气水合物和CO<sub>2</sub>水合物同属I型水合物<sup>[1-2]</sup>。

1986年,Ebinuma<sup>[3]</sup>及Ohgaki等<sup>[4]</sup>首次提出用CO<sub>2</sub>置换水合物中甲烷的设想,并研究了置换反应平衡组成。这种方法不仅解决了天然气气体开采的问题,同时可以将CO<sub>2</sub>气体以固体水合物的形式永久贮存在深海海底,成为了解决全球变暖、温室效应等重大课题的新思路。在置换过程中,CO<sub>2</sub>水合物的形成与天然气水合物的分解同时进行,CH<sub>4</sub>水合物分解热为54.49 kJ/mol,CO<sub>2</sub>水合物分解热为57.98 kJ/mol,水合物生成产生的热量可以供给分解过程,减少了能源的供给,新合成的CO<sub>2</sub>水合物也稳定了海底底层,维护了生态平衡。因此这种开采方法是一种节能环保的开采方法。

2001年,Smith等<sup>[5]</sup>研究了CO<sub>2</sub>在多孔介质中置换甲烷水合物的可行性。同年,Uchida等<sup>[6]</sup>利用

拉曼光谱等方法对CO<sub>2</sub>置换水合物中CH<sub>4</sub>的微观机理进行研究。Zhong等<sup>[7]</sup>发现十二烷基硫酸钠(SDS)可大大提高天然气水合物生成速率。Kang等<sup>[8]</sup>发现添加剂THF可以大大降低水合物形成的相平衡条件,而且扩大了水合物的稳定存在区域。Duc等<sup>[9]</sup>以TBAB为添加剂进行了测定气体水合物的平衡压力的实验。

笔者在已有的实验基础上进行改进优化,搭建了以多孔介质环境模拟海底环境进行天然气水合物置换的实验台。并引入SDS、THF、TBAB等多种添加剂,进行了同种添加剂不同用量的纵向比对,以及同浓度的不同添加剂与纯水和盐水的横向比对。

## 1 实验部分

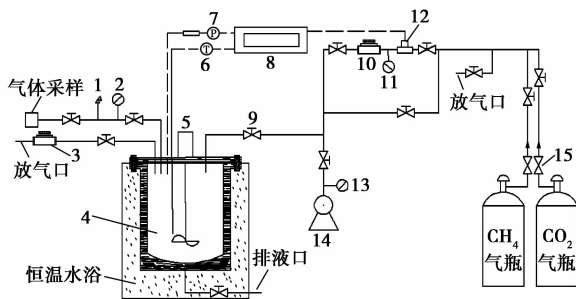
### 1.1 实验系统及材料

CO<sub>2</sub>置换天然气水合物实验装置如图1所示,实验装置主要包括反应釜釜体、恒温水浴系统、磁力搅拌系统、气瓶、压力及温度测量系统、真空系统、数据采集系统、气体采样分析系统等。反应釜为高压搅拌式反应釜,最高工作压力为15 MPa,有效容积为577.5 mL,径高比为0.66。恒温水浴内胆为30 mL,工作温度范围为-19.99~99.99℃,采用稀

释的乙二醇溶液作为保证低温的循环冷却介质。磁力搅拌系统分内外 2 部分,外部置于釜体端盖上,靠直流电机进行调速,内部与外部靠磁力耦合联系。温度传感器采用 PT100 铂热电阻传感器。为了提高精度,采用四线制接法。压力传感器最大工作压力为 10 MPa,精度等级为 0.3%。数据采集系统包括 Agilent -34970A 数据采集及相应软件。实验材料需用到石英砂、去离子水、甲烷气体、CO<sub>2</sub> 气体、四丁基溴化铵、十二烷基硫酸钠、四氢呋喃等。实验材料及明细见表 1。

表 1 实验材料规格及来源

名称	规格	来源
CH <sub>4</sub> 气体	99.99%	上海伟创标准气体有限公司
CO <sub>2</sub> 气体	99.99%	上海伟创标准气体有限公司
蒸馏水		自制
石英砂	粒径 0.5 ~ 1 mm 有效孔隙率 43.31%	自制
SDS	CP	上海凌峰化学试剂有限公司
THF	AR	宜兴市达华化工有限公司
TBAB	AR	天津市精细化工研究所
乙二醇	AR	上海凌峰化学试剂有限公司



1—安全阀;2—压力表;3—背压阀;4—反应釜;5—磁力搅拌器;  
6—温度传感器;7—压力传感器;8—数据采集仪;9—阀门;  
10—背压阀;11—压力表;12—流量计;13—真空表;  
14—真空泵;15—减压阀

图 1 CO<sub>2</sub> 置换法开采天然气水合物系统

## 1.2 实验方案

为了保证实验的科学性和可比性,天然气水合物置换实验共分为 6 组,6 组实验的天然气水合物合成部分必须在相同的条件下合成,即石英砂均为 200 g,恒温水浴温度均为 272.15 K,合成初始压力均为 7 MPa,磁力搅拌转速均为 270 r/min,并与其他操作步骤相同。具体的分组实施方案如表 2 所示。

(上接第 88 页)

- [2] Bell B M, Briggs J R, Campbell R M, *et al.* Glycerin as a renewable feedstock for epichlorohydrin production. the GTE process [J]. CLEAN-Soil Air Water, 2008, 36(8): 657 - 661.
- [3] Hill J A, Fischer J E. A synthesis of beta-chloro-allyl chloride [J]. Journal of the American Chemical Society, 1922, 44(11): 2582 - 2595.
- [4] 伊凡·德安多兰科, 克里斯蒂安·弗兰克, 罗杰·韦拉克, 等. 通过甘油的氯化制备二氯丙醇的方法: 中国, 201110205196. 4 [P]. 2011 - 10 - 19.
- [5] Kubicek P, Sladek P, Buricova I. Method of preparing dichloropropanols from glycerine: WO, 2005021476 [P]. 2005 - 03 - 10.
- [6] 许玉梅, 丁克鸿, 田宇, 等. 一种甘油催化氢氯化制备二氯丙醇的方法: 中国, 200710098343. 6 [P]. 2007 - 09 - 05.
- [7] Lee S H, Park D R, Kim H, *et al.* Effect of reaction conditions on the catalytic performance of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> heteropolyacid catalyst in the direct preparation of dichloropropanol from glycerol in a liquid-phase batch reactor [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2008, 25(5): 1018 - 1021.
- [8] Lee S H, Park D R, Kim H, *et al.* Direct preparation of dichloropropanol (DCP) from glycerol using heteropolyacid (HPA) catalysts: A catalyst screen study [J]. Catalysis Communications, 2008, 9(9): 1920 - 1923.
- [9] Fiorilli S, Onida B, Bonelli B, *et al.* In situ infrared study of SBA-15 functionalized with carboxylic groups incorporated by a co-conden-

sation route [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(35): 16725 - 16729.

- [10] Margolese D, Melero J A, Christiansen S C, *et al.* Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(8): 2448 - 2459.
- [11] Yang C M, Wang Y Q, Zibrowius B, *et al.* Formation of cyanide-functionalized SBA-15 and its transformation to carboxylate-functionalized SBA-15 [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004, 6(9): 2461 - 2467.
- [12] Shen J, Herman R G, Klier K. Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica: synthesis, characterization, and catalytic reaction of alcohol coupling to ethers [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(39): 9975 - 9978.
- [13] 马晶, 强亮生, 薛娟琴. 改性 SBA-15 介孔分子筛的催化研究进展 [J]. 现代化工, 2012, 32(1): 9 - 13.
- [14] Bruzzoniti M C, Prella A, Sarzanini C, *et al.* Retention of heavy metal ions on SBA-15 mesoporous silica functionalised with carboxylic groups [J]. Journal of Separation Science, 2007, 30(15): 2414 - 2420.
- [15] 吴宝虎, 张书翠, 唐涛, 等. 羧基官能化 SBA-15 型介孔分子筛的小角 X 射线散射研究 [J]. 物理化学学报, 2010, (8): 2217 - 2223.
- [16] 乔旭, 汤吉海, 陈献, 等. 一种甘油与氯化氢自催化反应制备二氯丙醇的工艺及系统: 中国, 200810196436. 7 [P]. 2009 - 02 - 04. ■

表2 实验分组情况

组数	溶液
第1小组	加入不含任何添加剂的纯水(作为对照组)
第2小组	加入质量分数为0.03%的十二烷基硫酸钠(SDS)
第3小组	加入质量分数为0.05%的十二烷基硫酸钠(SDS)
第4小组	加入质量分数为0.05%的四丁基溴化铵(TBAB)
第5小组	加入质量分数为0.05%的四氢呋喃(THF)
第6小组	加入质量分数为3.5%的盐水

### 1.3 实验步骤

CO<sub>2</sub> 置换天然气水合物实验具体步骤如下:

(1) 用去离子水清洗反应釜, 晾干后加入石英砂 200 g 以及相应组分的溶液, 盖好反应釜端盖, 务必拧紧以保证密封性。

(2) 打开 CH<sub>4</sub> 气瓶及相应阀门, 向反应釜内扫气 2~3 次, 关闭气瓶及阀门, 打开反应釜的放气阀, 放尽气体后关闭阀门并打开真空系统, 抽真空后迅速关闭相应阀门保证真空度。

(3) 调节恒温水浴温度至 272.15 K, 打开数据采集系统, 待温度恒定打开 CH<sub>4</sub> 气瓶, 调节背压阀, 由流量计监测进气速度, 向反应釜内充气至 7 MPa, 打开磁力搅拌系统, 使 CH<sub>4</sub> 气体合成水合物, 反应时间为 20 h。

(4) 合成反应完成后, 迅速降低恒温水浴温度至 267.15 K, 防止水合物分解, 待釜内温度压力平稳后, 打开放气阀门放出残余的甲烷气体至零表压。

(5) 打开 CO<sub>2</sub> 气瓶, 用气体向釜内扫气 2~3 次, 关闭阀门, 再次抽真空, 关闭相应阀门后调节背压阀及减压阀, 向釜内缓慢充注 CO<sub>2</sub> 使釜内等温加压, 达到实验压力 2.5 MPa 后迅速提高恒温水浴温度至反应温度为 276.15 K, 再次调节背压阀及减压阀至压力稳定在试验温度, 关闭阀门进行置换反应, 反应时间为 24 h。

(6) 置换反应结束后, 对反应釜内的混合气体进行采样, 然后降温放气, 再次抽真空后, 迅速调节恒温水浴温度, 将反应釜内石英砂中的水合物都在恒温水浴温度 301.15 K 条件下密封分解, 待压力温度恒定后再次对釜内气体取样。

(7) 用气相色谱仪对 2 次取样的气体进行组分分析, 并计算出气体体积分数, 根据实验的温度、压力和气样组成体积分数, 采用 PR 状态方程计算气样组成成分的物质的量, 得出 CH<sub>4</sub> 水合物的置换效率。

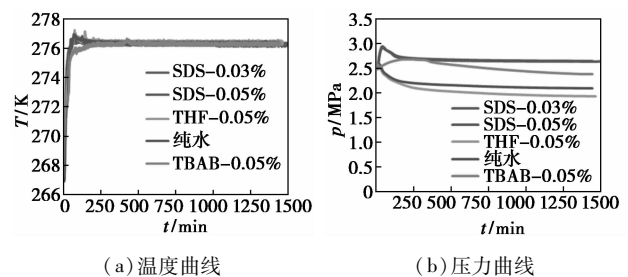
## 2 实验结果及讨论

### 2.1 不同添加剂的比较

在同等的置换初始压力(2.5 MPa)和同等的置换恒温水浴温度(276.15 K)的条件下, 不同种类的添加剂对反应速率的影响如表 3 所示, 从表 3 中可以看出, 在化学添加剂分别为纯水、0.05% THF、0.05% TBAB、0.03% SDS、0.05% SDS、3.5% NaCl 条件下, 置换率分别为 6.05%、4.08%、40.52%、24.35%、30.33%、0%。不同化学添加剂条件下置换反应的温度和压力曲线如图 2 所示。

表3 六组实验 CO<sub>2</sub> 置换天然气水合物的置换率 %

纯水	THF- 0.05%	TBAB- 0.05%	SDS- 0.03%	SDS- 0.05%	NaCl- 3.5%
6.05	4.08	40.52	24.35	30.33	0



(a) 温度曲线

(b) 压力曲线

图2 CO<sub>2</sub> 在不同化学添加剂条件下置换天然气水合物的温度和压力曲线

在纯水体系中, CO<sub>2</sub> 水合物的形成很容易造成铠甲效应<sup>[10]</sup>, 即新形成的 CO<sub>2</sub> 水合物会覆盖在 CH<sub>4</sub> 水合物的表面, 形成铠甲, 造成后续的 CO<sub>2</sub> 气体难以进入铠甲内部进行置换反应, 降低了置换反应的置换速率, 也降低了 CH<sub>4</sub> 气体的置换效率。并且 CO<sub>2</sub> 分子可以占据中晶穴, 而 CH<sub>4</sub> 能占据小晶穴和中晶穴, 所以纯水体系下, 在置换过程中, 小晶穴中的 CH<sub>4</sub> 气体分解速率远小于中晶穴中的分解速率。

其次在有添加剂的同等实验条件和添加剂浓度相同的情况下, TBAB 的置换效率最高, 其次是 SDS, 再次是 THF。在这 3 种添加剂中, TBAB 和 THF 的作用类型相似, 都属于热力学促进剂<sup>[11]</sup>。TBAB 在适当的温度和压力条件下与 CO<sub>2</sub> 气体分子形成半笼状结构, 他能提供十二面体的小晶穴供 CO<sub>2</sub> 等小分子进入, 从而降低水合物的生成压力。THF 促进剂也能降低水合物生成压力, 且与水可任

意比例形成 II 型水合物, THF 分子能稳定水合物晶体结构, 可提高分解温度和降低压力。但 THF 会降低水合物生成速率和总体消耗量, 所以使得在 THF 溶液下置换率低于纯水。而 SDS 是一种动力学促进剂, 不仅加快了水合物的生成, 还具有表面活性性, 可以大幅度降低水溶液的表面张力, 改变了水合物外层界面的状态, 降低了铠甲效应的影响。SDS 体系生成的水合物呈颗粒状, 具有晶粒小, 水合物颗粒不容易聚集等特点, 从而使气体分子更容易扩散进入水相, 进一步提升了置换反应的速率。实验同时表明, SDS 质量分数的增长有利于置换率的促进, 本次实验当中 0.05% SDS 比 0.03% SDS 的置换率提高了近四分之一。

## 2.2 盐水体系的影响

在最后一组 3.5% 盐水的实验当中,  $\text{CO}_2$  气体对  $\text{CH}_4$  水合物的置换率为 0%, 如图 4 所示。在置换反应结束时, 反应釜内基本无气体放出。说明在此实验条件下,  $\text{CH}_4$  水合物完全分解, 而  $\text{CO}_2$  水合物并没有合成, 置换反应无法进行, 相当于减压法开采天然气水合物。这组实验数据说明盐水的加入, 甲烷及  $\text{CO}_2$  形成水合物的相平衡曲线左移。这也证明了在实际开采当中, 海水中的盐分会增加  $\text{CO}_2$  置换法开采天然气水合物的难度。

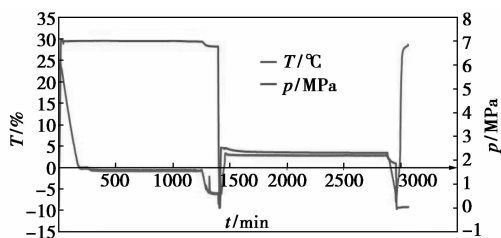


图 4 3.5% 盐水体系下置换反应的温度压力变化曲线

## 3 结论

(1) 在相同的置换实验条件下, 质量分数同为 0.05% 的不同添加剂对置换速率的影响不同。此质量分数状态下, 对置换率的影响 TBAB 最大, SDS 次之, THF 最小。TBAB 和 SDS 相比于纯水系统, 都可以大幅度提升置换反应的速率, 但 THF 在此质量分数条件下的置换速率却小于纯水。其中 THF 和 TBAB 都是热力学促进剂, 降低了水合物合成压力, 而 SDS 是动力学促进剂, 可以降低水溶液表面张力, 减

小铠甲效应对置换反应的影响, 使气体分子更容易进入内部晶穴继续反应。

(2) 质量分数为 0.05% 的 SDS 溶液对  $\text{CO}_2$  置换天然气水合物置换率的影响大于 0.03% 的 SDS 溶液。说明 SDS 溶液质量分数对置换反应速率是有影响的, 质量分数越大, 置换率越大。

(3) 质量分数为 3.5% 盐水体系中,  $\text{CO}_2$  置换天然气水合物的置换效率为 0。这说明实际应用中盐的存在会影响置换效率, 在此实验状态下相当于减压法开采天然气水合物。盐水的加入, 甲烷及  $\text{CO}_2$  形成水合物的相平衡曲线左移。

## 参考文献

- [1] 祁影霞, 杨光, 汤成伟, 等. 天然气水合物合成实验[J]. 低温工程, 2009, 170(4): 11-14.
- [2] Masaki Ota, Kenji Morohashi, Yuki Abe, et al. Replacement of  $\text{CH}_4$  in the hydrate by use of liquid  $\text{CO}_2$  [J]. Energy Conversion and Management, 2005, 46: 1680-1691.
- [3] Ebma T. Method for dumping and disposing of carbon dioxide gas and apparatus therefore; US, 5261, 490 [P]. 1993-11-16.
- [4] Ohgaki K, Takano K, Sangawa H. Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates-phase equilibria for  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  mixed hydrate system [J]. Che Eng Japan, 1996, 29(3): 478-483.
- [5] Smith D H, Seshadri K, Wilder J W. Assessing the thermodynamics feasibility of the conversion of methane hydrate into carbon dioxide hydrate in porous media [C]. The 1st National conference on Carbon Sequestration, National Energy Technology Laboratory, US Department of Energy, 2001: 1-16.
- [6] Uchida T, Takeya S, Ebinuma T. Replacing methane with  $\text{CO}_2$  in clathrate hydrate; observation using Raman spectroscopy [C]. The 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technology. Collingwood; 2001: 523-527.
- [7] Zhong Y, Rogers R. Surfactant effects on gas hydrates formation [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(19): 4175-4187.
- [8] Kang S P, Lee H. Recovery of  $\text{CO}_2$  from flue gas using gas hydrate: Thermodynamic verification through phase equilibrium measurements [J]. Environl Sci and Technol, 2000, 34: 4397-4400.
- [9] Duc N H, Chauvy F, Herri J M.  $\text{CO}_2$  capture b hydrate crystallization: A potential solution for gas emission of steelmaking industry [J]. Energ Convers Manage, 2007, 48(4): 1313-1322.
- [10] 任德刚. 利用  $\text{CO}_2$  开采海底天然气水合物影响因素分析 [J]. 岩性油气藏, 2011, 23(6): 124-127.
- [11] 王林军, 邵磊, 张学民, 等. 促进二氧化碳水合物快速生成的方法与机理的研究进展 [J]. 中国沼气, 2012, 30(3): 25-29, 33. ■