

聚乙烯吡咯烷酮在天然气水合物生成中的作用

王胜杰 何小霞 沈建东 刘芙蓉

(西安交通大学环境与化学工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要:研究了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)在天然气水合物生成中的促进和抑制作用,结果表明 PVP 作为促进剂时,在确定的反应温度和压力下有一个最佳的浓度,在确定的使用浓度和温度时则有一个最佳反应压力,否则 PVP 的加入将抑制水合物的生成。认为 PVP 在低浓度时作为高分子表面活性剂,降低了溶液的表面张力,加速了水合物生成。在高浓度时,其长链上的五元环吸附水合物表面未完成的孔穴,阻止了水合物晶核的增长。

关键词:天然气水合物;PVP;促进;抑制;生成

中图分类号:TQ026

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)03-0046-03

Effects of poly(vinyl pyrrolidone) on formation of natural gas hydrate

WANG Sheng-jie, HE Xiao-xia, SHEN Jian-dong, LIU Fu-rong

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The stimulative and inhibitory effects of PVP on the natural gas hydrate formation were studied. The results show that there exist some optimal concentration at constant pressure and temperature and some optimal pressure at constant temperature and concentration when PVP was used as accelerant, if not, PVP would inhibit hydrate formation. It was supposed that PVP, as the surfactant, would bring down the interfacial tension, and then promote the hydrate formation when PVP's concentration was low. On the contrary, PVP would inhibit hydrate nuclei growth by a long chain of polymer backbone adsorbent with its cyclic ketone-ether groups in the partially-completed cavities on the hydrate surface, and this adsorption slows the nuclei growth.

Key words: natural gas hydrate; PVP; promotion; inhibition; formation

天然气水合物作为天然气的一种载体,体积上的大幅缩小,并且可以常压和在约 -15°C 的条件下稳定保存,使其成为一种全新的天然气储存和运输的方法,在很早就引起了科学工作者的注意。中国天然气资源丰富,但约 1/3 为中小型气田。常规的天然气储运方法(铺设管道或液化储运)对这些中小型气田来说成本太高,利用天然气水合物这种全新的天然气储运方式可能更合适。研究表明,以年产 $4 \times 10^9 \text{ m}^3$ 天然气,运输 5 500 km 为计算基础,天然气水合物法储运天然气比液化方法的总成本少 26%^[1]。

天然气水合物储运的研究中,提高天然气水合物的含气率是研究的重点,采用了改变水合物的生成条件、引入外场(微波和磁场)和加入水合物促进剂的方法来促进水合物的生成^[2-5]。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)可以促进水合物形成 sH 型结构,从而提高

了水合物的含气率^[6],但作为高分子表面活性剂的 PVP 又是一种很好的水合物抑制剂。因此笔者对 PVP 在水合物生成中的作用进行了研究,并在实验的基础上对 PVP 的促进和抑制的机理进行分析。

1 实验部分

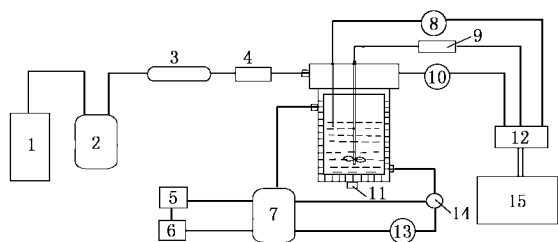
采用的实验流程如图 1 所示,从高压气瓶中流出的天然气经过滤器过滤和减压阀降压后,进缓冲罐缓冲,然后进入反应器。反应器的压力由减压阀控制。反应中所需的低温条件由制冷系统提供,反应温度及移走反应热的时间和速率由制冷温控开关和三通阀控制。

实验中用的压力表为压力变送显示仪表,量程 5.0 MPa,精度为 0.1%;温度计是 Pt-100 分度 II 级热电阻温度计,温度变送器量程 $+50 \sim -50^{\circ}\text{C}$,精度 0.5%;数据采集卡输入范围 $\pm 5\text{V}$,精度 0.05%。

收稿日期:2003-12-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40272064)

作者简介:王胜杰(1977-),男,博士生;刘芙蓉(1940-),女,教授,博士生导师,主要从事传质与分离及新能源的开发等方面的工作,通讯联系人,029-82669485, furongliu@sina.com。



1—储气罐;2—过滤器;3—缓冲罐;4—质量流量计;
5—制冷压缩机;6—膨胀阀;7—蒸发器;8—温度计;
9—转速计;10—压力变送器;11—阀门;12—数据采集卡;
13—循环泵;14—三通阀;15—计算机

图1 天然气水合物生成实验流程图

反应中 PVP 水溶液由去离子水配置并稳定数小时后直接加入反应器。实验用气体由西安市天然气公司加气站提供,组成为(质量分数):CH₄ 90.54%、C₂H₆ 0.74%、C₃H₈ 0.19%、*i*-C₄H₁₀ 0.068%、*n*-C₄H₁₀ 0.034%、CO₂ 8.29%、H₂ 0.0085%、N₂ 0.13%。

2 实验结果和分析

通过实验分别研究了不同 PVP 浓度和 PVP 在不同压力条件下的作用,并和没有 PVP 的结果进行了对比。实验通过生成的天然气水合物的含气率来衡量反应进行的程度。

2.1 PVP 浓度对生成天然气水合物影响

在压力为 1.0 MPa 和 -5℃ 条件下,添加不同质量分数的 PVP 后所得的天然气水合物的含气率的实验结果见图 2。可以看出天然气水合物中的含气率 ρ 在一定的浓度范围内随着 PVP 质量分数的增加而增大,当增大到一定的值(约 0.28)时,其含气率又转而呈下降趋势,表明有一个最佳的促进天然气水合物生成的浓度。

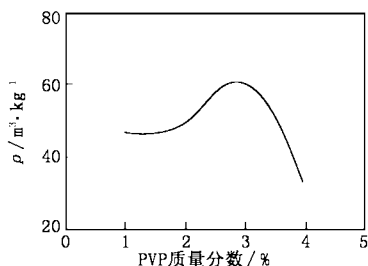
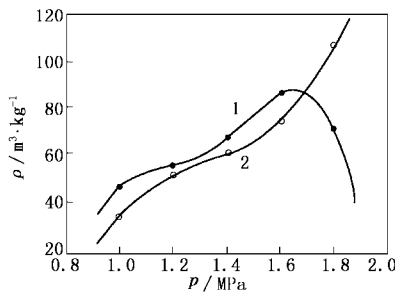


图2 天然气水合物含气率与 PVP 质量分数的关系

2.2 PVP 在不同压力下对生成天然气水合物的影响

在 PVP 质量分数为 1% 和 -5℃ 条件下,研究了压力在 1.0 ~ 1.8 MPa 内天然气水合物的生成情况,如图 3 所示。从图中可以看出,在没有 PVP 存在的

情况下,提高反应压力 p 有利于水合物的生成。但 PVP 存在时提高反应压力的作用是相对的。含有 1% PVP 时,在 1.0 ~ 1.65 MPa 内,水合物的含气率随反应压力的提高而增大,但在 1.65 MPa 以后,水合物的含气率却不断地降低。表明在 PVP 存在时,反应有个最佳的压力,也证实 PVP 对天然气水合物的促进作用是相对的。



1—1% PVP;2—无 PVP

图3 有或无 PVP 存在下天然气水合物含气率与反应压力的关系

2.3 分析与讨论

PVP 作为一种高分子表面活性剂(图 4),无色无味无毒,在水中有很高的溶解度。Sloan^[4] 等人指出其促进水合物生成的原因是 PVP 改变了水合物形成的晶态结构,使其由原来的块状转变为长链状,如图 5 所示,使在气-液界面生成的水合物不能阻止气体与水的继续接触,从而促进了水合物的生成。但这种解释不能清楚地解释 PVP 在不同条件下的不同作用。

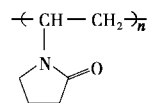


图4 PVP 分子结构示意图

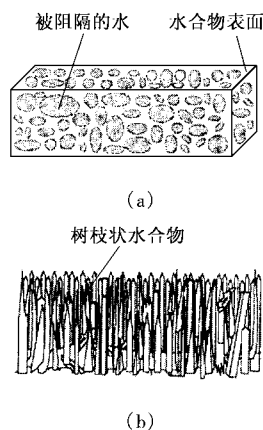


图5 无 PVP(a)和有 PVP(b)时水合物生成示意图

笔者认为,水-气体系水合物的生成过程是气体分子通过扩散作用进入水气界面层,进入水气界面层的气体分子会继续向水中扩散,但其扩散速度受水气界面层气体浓度的影响,并且小于气体分子进入水气界面层的速率,这样在水气界面层积聚的气体分子会越来越多,直到达到动态的饱和状态。外界气压比较大,气体分子会继续进入水气界面层,达到饱和状态的气体分子就会相互靠近,从而形成气泡,为水合物的形成提供条件。

在纯水条件下,气体分子进入水气界面层受到较大的界面张力的阻碍,进入界面层的速率较小,气体分子在水气界面层的积聚需要较长的时间才会达到饱和状态,而在水气界面层形成气泡更加缓慢,因此直接影响了水合物生成。而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大幅度减小,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。在低浓度下,PVP 显然是起到了表面活性剂的作用,由于其降低了溶液的表面张力,所以如图 3 所示那样,促进了水合物的生成。但溶液的界面张力随压力的升高而增大,虽然增幅很小^[7],但在较高压力下将显示出来,这就是图 3 显示的确定浓度下有一个最佳的生成压力的原因。

另外,尽管 PVP 是表面活性剂,但更多是作为分散剂或者絮凝剂在工业中使用。作为烷酮类化合

物,其中的氧原子的电子云分布有着独特的性质,这些氧原子与五元环相连,其周围的电子云密度较高,具有极强的电负性,而形成水合物的笼形晶格是水分子通过氢键连接,这些电负性极强的氧原子与水分子的氧原子相比,具有较大的与生长的笼形晶格上水分子结合的机会。这样,水合物晶核表面上的未完成的孔穴将更容易结合在 PVP 长链上向外突出的烷酮的氧原子上,从而改变水合物晶体的形态,并阻止水合物晶核的进一步生长。因此较高浓度的 PVP 是水合物的抑制剂,阻碍水合物的生成,这就是图 2 显示的 PVP 有一个最佳的使用浓度的原因。

3 结论

PVP 作为高分子表面活性剂,将促进水合物的生成,而作为含有氧原子的五元环化合物,又会抑制水合物的生成。在一定温度和压力条件下,有一个促进水合物生成最佳 PVP 浓度,而在一定的温度和 PVP 浓度下,有最佳的提高反应转化率的压力。

参考文献

- [1] Gudmundsson J S. [J]. SPE Production & Facilities 1994, (2): 218 - 222.
- [2] 王胜杰,郝妙莉,刘芙蓉,等. [J]. 现代化工, 2003, 23(5): 32 - 35.
- [3] 韩小辉,王胜杰,刘芙蓉,等. [J]. 天然气工业, 2002, 22(5): 90 - 93.
- [4] 刘勇,郭开华,樊栓狮,等. [J]. 中国科学(B), 2003, 33(1): 89 - 96.
- [5] 李栋梁,樊栓狮. [J]. 化工进展, 2003, 22(3): 280 - 282.
- [6] Khokhar A A, Gudmundsson J S, Sloan E D. [J]. Fluid Phase Equilibrium, 1998, 150 - 151: 383 - 392.
- [7] 徐燕莉编. 表面活性剂的功能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

■

《现代化工》网站介绍

《现代化工》网站网址为: <http://www.xdhg.cn>、<http://xdhg.periodicals.net.cn> 和 <http://xdhg.chinajournal.net.cn>, 欢迎广大读者访问。从网上,您可以查到近年《现代化工》文章目录,了解对稿件的要求及投稿注意事项,也可以在网上了解我们的广告联系办法、期刊订阅方法以及近期授权和申请的中国化工专利。另外,如果您对本刊有什么建议和意见,也可以在网上留言。