

CO₂ 置换法开发不同体系 CH₄ 水合物的实验^{*}

李遵照 郭绪强 王金宝 杨兰英

(中国石油大学重质油国家重点实验室·北京)

李遵照等.CO₂ 置换法开发不同体系 CH₄ 水合物的实验.天然气工业,2008,28(5):129-132.

摘要 CO₂ 置换法引起了许多研究者的注意,该方法能够使 CH₄ 水合物开发和 CO₂ 气体的长期储存同时进行,是一种开发 CH₄ 水合物的新方法。在自行设计的反应装置中考察了 3.25 MPa 压力下,温度 271.2 K、273.2 K 和 276.0 K 时 CO₂ 气体置换十二烷基硫酸钠(SDS)体系和纯水体系 CH₄ 水合物中 CH₄ 的置换过程。实验表明:提高温度有利于置换反应的进行;SDS 体系的置换速率比纯水体系的置换速率高。276.0 K、3.25 MPa 时,SDS 体系和纯水体系 100 h 的置换效率分别达到 6.93% 和 14.50%。由于水合物相中静态水的存在,置换反应过程中,CO₂ 的消耗量与 CH₄ 水合物的分解量并不是 1:1 的关系。基于实验结果,简单地分析了 CO₂ 置换 CH₄ 水合物中 CH₄ 的置换机理。

关键词 甲烷水合物 开发 二氧化碳 置换反应 十二烷基硫酸钠 机理

目前在水合物的开发过程中,可以采用的方法有降压分解法、加热分解法和加入抑制剂等^[1-3]。这些方法主要是通过外界提供刺激,促进 CH₄ 水合物的分解。由于是单纯靠外界提供的刺激,开发过程中只有水合物的分解,存在着热量利用率低,成本高,易对地层产生伤害等缺点^[4]。CO₂ 置换法作为一种集温室气体储存和天然气水合物开发于一体的方法引起研究者的注意。相同温度下 CO₂ 水合物的生成压力比 CH₄ 水合物的生成压力低,当 CO₂ 注入地下水合物储层后,CH₄ 水合物会转化为更稳定的 CO₂ 水合物^[5-6]。在此过程中,水合物的生成和化解同时进行,避免了水合物单纯化解过程所需要的热量,由于 CH₄ 水合物生成时放出的热量小于 CO₂ 生成水合物时放出的热量^[7],所以还可以避免水合物分解过程中的自保护作用。因此,这种方法不仅可以避免一些常规开采方法的缺点,例如:降压法热量来源无法解决、加热分解法热量利用率低、加入抑制剂法成本高且易对地层产生伤害等。此外,该方法还提供了一种长期储存温室气体 CO₂ 及在开发天然气过程中稳定海底地层的方案^[8]。

国内外对此方法的研究,主要集中在 CO₂ 对纯水体系中生成 CH₄ 水合物的实验和动力学研究^[8-11]。由于影响因素较多,置换过程的机理还需进

一步的研究。Mcgrail 等^[12]提出了一种强化气体水合物回收法,并在实验室内验证了其可行性,但目前尚未有相关置换动力学数据的报道。

笔者利用自行设计的高压反应设备,测量了不同温度和压力下,高压气体 CO₂ 置换 SDS 体系和纯水体系 CH₄ 水合物中 CH₄ 的动力学数据;考察了不同温压条件和表面活性剂 SDS 对置换过程的影响;对比了两种体系的置换速率,并根据实验数据,初步探讨了该过程的置换机理。

一、实验部分

1. 实验装置及试剂

实验装置如图 1 所示,主要包括一个带有两面视窗的高压可视反应釜、恒温空气浴、压力与温度测量装置、温度和压力数据采集系统、搅拌系统、真空泵等。高压可视反应釜由不锈钢材料制成,分上、下两部分,上部为带有活塞的盲釜,容积为 200 mL;下部为前后带有 2 个玻璃视窗的可视釜,容积为 220 mL;恒温空气浴(型号 CWYF-1)由上海实验仪器总厂生产,控温精度±0.1 K;反应釜内温度由安装在釜壁上的精密铂电阻探头测定,精度为±0.1 K;釜内气相压力通过连接在管路上的压力传感器测定,量程为 20 MPa,测量精度±0.01 MPa;实验过程中

^{*} 本文受到国家自然科学基金(编号:20476058,20490207,20676146)的资助。

作者简介:李遵照,1981年生,博士研究生;主要从事天然气水合物开发方面的研究工作。地址:(102249)北京市昌平区。电话:(010)89733965。E-mail:zunoo7@163.com

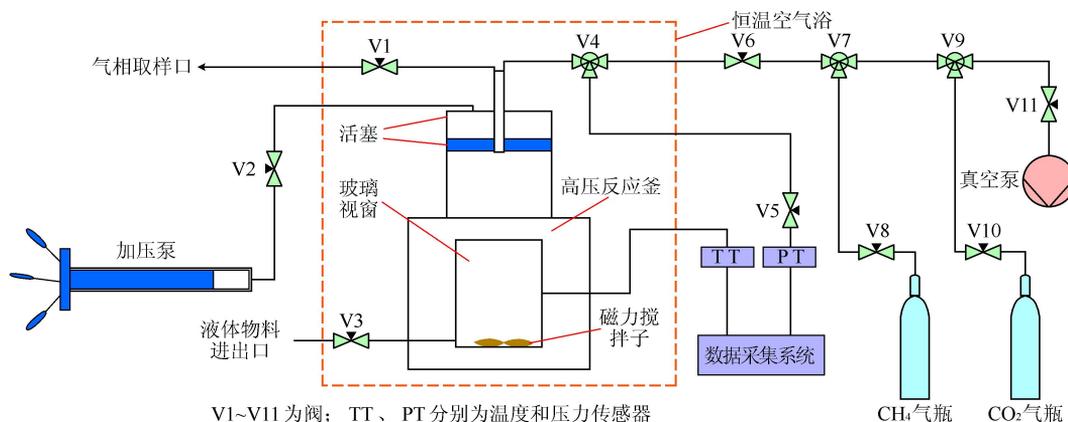


图1 实验设备示意图

所取的气样由 HP6890 型气相色谱仪进行分析。所用去离子水和十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, 简称 SDS)通过精度为 0.1 mg 的 TG328 型分析天平称量;所用试剂的纯度及来源列于表 1。

表 1 气体或试剂的纯度及来源表

名称	纯度	来源
CH ₄	99.99%	北京氨普北分气体有限公司
CO ₂	99.99%	北京夏天气体厂
SDS	98.00%	广州市化学试剂公司
去离子水	15×10 ⁶ Ω·cm	自制

2. 实验方法

(1) CH₄ 水合物的生成

将一定量的去离子水或一定浓度的 SDS 溶液加入到反应釜内部,抽真空,充入甲烷气体,开动恒温系统使反应体系达到实验温度。然后使甲烷与水在水合物平衡压力之上形成水合物。

(2) CO₂ 置换 CH₄ 水合物中的 CH₄

设定恒温空气浴温度至 267.8 K (CH₄ 水合物在常压下分解十分缓慢的温度条件^[13])。保持系统内温度恒定 2 h,之后匀速将系统内的 CH₄ 气体放空至常压,并保持 15 s;然后缓慢加入 CO₂ 至所需压力,取一定量的样品用色谱分析,作为初始气相组成;快速将反应釜温度升至实验温度(一般 20 min 即可达到实验温度),并保持反应釜内压力 3.25 MPa;当系统温度达到设定值,每隔一定时间取一次气样(30 mL),用色谱分析组成即得到反应釜内不同时刻的气相组成;当反应进行到一段时间(100~150 h),停止取样,将反应釜内水合物在常温下化解,当反应釜内压力恒定,取气相样品分析气相组成。

(3) 数据处理

反应过程中,不同时刻的气相和水合物相的 CH₄ 和 CO₂ 的含量采用以下公式计算:

$$n_{CH_4,G} = n_{Total,G} \times n_{CH_4}\% \quad (1)$$

$$n_{CO_2,G} = n_{Total,G} \times n_{CO_2}\% \quad (2)$$

$$n_{CO_2,H} = n_{CO_2,G}^i - n_{CO_2,G} \quad (3)$$

$$n_{CH_4,H}^i = n_{Total} \times n_{CH_4}\% \quad (4)$$

上式中 $n_{CO_2,G}^i$ 指反应初始时刻气相中 CO₂ 的摩尔量, $n_{Total,G}$ 和 n_{Total} 分别指置换过程中不同时刻和水合物化解后气相中 CH₄ 和 CO₂ 总的物质的量,由 PT 方程^[14]和 PVT 数据计算得到。 $n_{CH_4}\%$ 和 $n_{CO_2}\%$ 分别表示气相中 CH₄ 和 CO₂ 的摩尔百分数,由色谱分析得到。实验条件列于表 2。

表 2 实验条件表

温度 (K)	纯水体系		SDS 体系	
	m_{H_2O} (g)	$n_{CH_4,H}^i$ (mol)	SDS 溶液质量 (g)	$n_{CH_4,H}^i$ (mol)
271.2	50.0	0.166 9	50.0	0.400 7
273.2	50.1	0.161 3	50.1	0.401 7
276.0	50.0	0.162 8	50.0	0.398 9

二、实验结果及讨论

1. 纯水和 SDS 体系的置换结果

图 2~4 是相同置换压力(3.25 MPa)、不同温度(271.2 K、273.2 K 和 276.0 K)下 CO₂ 置换纯水体系与 SDS 体系 CH₄ 水合物过程中 CH₄ 水合物的分解量($n_{CH_4,G}$)、CO₂ 水合物的生成量($n_{CO_2,H}$)与时间的关系。

从图 2~4 可以看出,随时间的增加,两种体系中 CH₄ 水合物的分解量和 CO₂ 水合物的生成量都增大。在反应的初始阶段(前 5 h),CH₄ 水合物的分

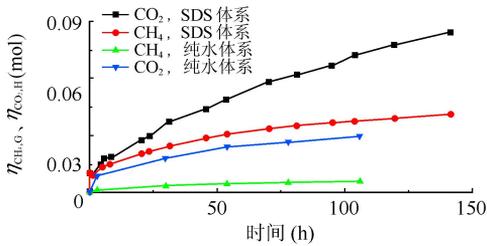


图 2 271.2 K、3.25 MPa, CH₄ 水合物分解量与 CO₂ 水合物生成量随时间的变化图

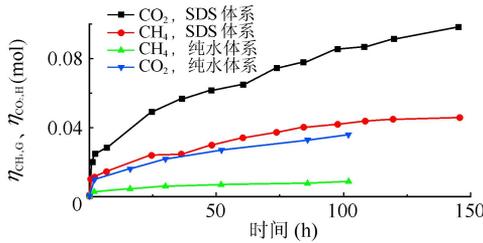


图 3 273.2 K、3.25 MPa, CH₄ 水合物分解量与 CO₂ 水合物生成量随时间的变化图

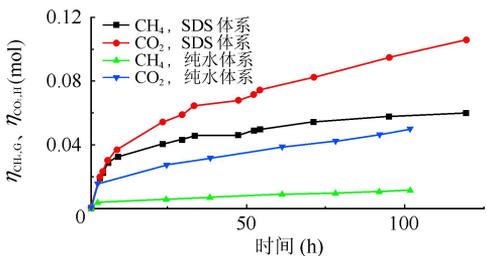


图 4 276.0 K、3.25 MPa, CH₄ 水合物分解量与 CO₂ 水合物生成量随时间的变化图

解速率和 CO₂ 水合物的生成速率都较快。10 h 以后反应速率变得较为平缓。表 3 和表 4 是两种体系反应 5 h 时和 100 h 的置换效率(CH₄ 水合物的分解量与初始水合物相总的储气量的比值)。从表中数据可知:温度对置换效率的影响较为明显,温度越高,相同时间内 CH₄ 水合物的分解量越大;提高温度有利于 CH₄ 水合物分解反应的进行;SDS 体系相对于纯水体系在相同的反应时间内,置换速率更快。

表 3 两种体系 5 h 置换效率表

温度(K)	271.2	273.2	276.0
纯水体系(%)	1.07	2.12	2.65
SDS 体系(%)	3.35	3.63	7.60

表 4 两种体系 100 h 置换效率表

温度(K)	271.2	273.2	276.0
纯水体系(%)	3.56	5.57	6.93
SDS 体系(%)	9.41	10.90	14.50

从图 2~4 可以看出,两种体系 CO₂ 水合物的生成量都比 CH₄ 水合物的分解量大,并不是 1:1 的关系。并且这种趋势随着反应时间的延长更加明显。表 5 列出了两种体系 CO₂ 水合物生成量与 CH₄ 水合物分解量的比值。从表 5 可以看出,纯水体系在相同反应时间内,进入水合物相的 CO₂ 与 CH₄ 水合物的分解量的比值要比 SDS 体系的比值大。

表 5 CO₂ 水合物生成量与 CH₄ 水合物分解量的比值($n_{CO_2,H} / n_{CH_4,G}$)表

温度(K)	271.2	273.2	276.0
纯水体系	4.95~6.01	3.32~4.23	4.21~4.60
SDS 体系	1.03~2.04	1.86~2.31	1.06~1.77

2. 结果的讨论和反应机理分析

由实验结果可知,在反应初始阶段,在两种体系中 CH₄ 水合物的分解速率和 CO₂ 水合物的生成速率都较快。这是由于在反应初始阶段主要进行表面反应。CO₂ 分子与 CH₄ 水合物接触,CH₄ 水合物的孔隙可能变得不稳定,部分 CH₄ 水合物发生分解^[10],同时 CO₂ 分子与水分子结合生成 CO₂ 水合物。当反应进行到水合物主体相后,置换速率开始变慢。这一方面,是由于存在气体在水合物相中的扩散,另一方面,可能是由于表面生成 CO₂ 水合物后,对 CH₄ 水合物的分解起到了一定的抑制作用^[15]。

实验结果表明:置换反应过程中,CO₂ 与 CH₄ 并不是 1:1 的置换关系,纯水体系的比值要比 SDS 体系的比值大。也就是说进入水合物相的 CO₂ 要比 CH₄ 水合物的分解量大。并且随着反应时间的进行其比值在反应时间内也有逐渐增大的趋势。这是由于生成的 CH₄ 水合物相中存在静态水,在 CH₄ 水合物相的表面由于储气量比水合物内部大,因此在置换反应的初始阶段,进入水合物相的 CO₂ 与 CH₄ 水合物的分解量的比值更接近于 1:1,而且置换反应速率也较快。当反应进行到水合物主体相后,由于静态水的增多,大量的 CO₂ 分子与之反应生成 CO₂ 水合物,从而造成进入水合物相的 CO₂ 与 CH₄ 水合物的分解量的比值增大。由于纯水体系比 SDS 体系的储气量低,因此进入水合物相的 CO₂ 与 CH₄ 水合物的分解量的比值也较大。同时,由于 CO₂ 在静态水中的溶解度远大于 CH₄,也可能有一部分 CO₂ 溶解于静态水中。

从图 2~4 可以看出,相同温压条件下,SDS 体

系 CH_4 的分解速率比纯水体系的快。一方面,这是由于 SDS 体系 CH_4 的储气量高, CO_2 能够与较多的 CH_4 水合物反应,置换出较多的 CH_4 。另一方面,SDS 体系生成的水合物的晶粒较小^[16],气固接触反应面积更大,更有利于置换反应的进行。

三、结 论

(1) 实验研究表明,温度对 CO_2 置换 CH_4 水合物中 CH_4 的影响较为明显,升高温度有利于置换反应的进行。置换反应条件为 276.0 K、3.25 MPa 时,SDS 体系和纯水体系 100 h 的置换效率分别达到 6.93% 和 14.50%。

(2) 置换反应过程中, CO_2 的消耗量与 CH_4 水合物的分解量并不是 1:1 的关系。可能是由于 CH_4 水合物相中含有静态水,而一部分 CO_2 与静态水生成 CO_2 水合物。

(3) SDS 体系的置换速率比纯水体系的置换速率高,说明表面活性剂 SDS 有可能作为一种强化手段以提高水合物的开发速率,当然其可行性还需进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] SLOAN E D. Clathrate hydrate of natural gas [M]. Second Edition. [S.l.]: Marcel Dekker Inc, 1998.
- [2] 惠健,刘建仪,叶长青,等. 高含 CO_2 水合物生成条件模拟与预测研究[J]. 西南石油大学学报, 2007, 29(2): 14-16.
- [3] 李燕,诸林,朱天阁,等. 促进天然气水合物生成的研究进展[J]. 西南石油大学学报, 2007, 29(增刊 1): 46-49.
- [4] 李栋梁,樊栓狮. 天然气水合物资源开采方法研究[J]. 化工学报, 2003, 54: 108-112.
- [5] JADHAWAR P, YANG J, JADHAWAR J, et al. Preliminary experimental investigation on replacing methane in hydrates structure with carbon dioxide in porous media [C]// Anon. Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, Norway: [s.n.], 2005: 1006-1011.
- [6] SEO Y T, LEE H, YOON J H. Hydrate phase equilibria of the carbon dioxide, methane and water system [C]. The 14th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder: J chem Eng pata, 2000.
- [7] JOHO J C, 杜建芬. 天然气各组分水合物形成条件关联式[J]. 天然气工业, 2002, 22(2): 66-71.
- [8] OTA M, ABE Y, WATANABE M, et al. Methane recovery from methane hydrate using pressurized CO_2 [J]. Fluid Phase Equilibria, 2005 (228/229): 553-559.
- [9] OHGAKI K, TAKANO K, SAANGWA H, et al. Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates phase equilibria for CO_2 - CH_4 mixed hydrate system [J]. Chem Eng of Japan, 1996, 29(3): 478-483.
- [10] OTA M, MOROHASHI K, INOMATA H, et al. Replacement of CH_4 in the hydrate by use of liquid CO_2 [J]. Energy Conversion and Management, 2005, 46: 1680-1691.
- [11] 李遵照,郭绪强,王金宝,等. CO_2 置换 CH_4 水合物中 CH_4 的实验和动力学研究[J]. 化工学报, 2007, 58(5): 1197-1203.
- [12] MCGRAIL B P, ZHU T, HUNTER R B. A new method for enhanced production of gas hydrates with CO_2 [C]// AAPG Hedberg Conference. Vancouver, 2004: 12-16.
- [13] LAURA A S, SUSAN C, STEPHEN H K. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm [J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 1756-1762.
- [14] 郭天民. 多元气-液平衡和精馏[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002: 41-43.
- [15] YOON J H, KAWAMURA T, YAMAMOTO Y, et al. Transformation of methane hydrate to carbon dioxide hydrate. In situ raman spectroscopic observations [J]. J Phys Chem A, 2004, 108: 5057-5059.
- [16] 林微. 水合物储存气体技术的相关基础研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2005.

(修改回稿日期 2008-01-25 编辑 罗冬梅)