

CH₄-CO₂ 混合气体水合物在 NaCl 溶液中 生成过程

周雪冰^{1,2,3} 龙臻^{1,2} 何勇^{1,2} 易莉芝^{1,2} 卢静生^{1,2} 梁德青^{1,2}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640;
2. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广州 510640;
3. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要 本实验着重研究了纯水、质量分数为 3.4% 和 5.0% 的 NaCl 溶液中, 甲烷-二氧化碳混合气体水合物的生长速率以及气体在水合物相中分布规律。研究表明水合物生成过程中对甲烷和二氧化碳的吸收存在一定的选择性。二氧化碳在水合物晶核生长初期更容易被捕获, 表明二氧化碳更易于占据水合物中大笼, 同时有利于稳定水合物的晶体结构。NaCl 的存在提高了水合物三相平衡压力, 降低了水合物的气体消耗总量。随着溶液中初始盐浓度的提高, 水合物生长初期对二氧化碳的选择性吸收得到了强化。表明溶液中 NaCl 浓度的上升提高了水合物晶核的不稳定性同时抑制了晶核生成。因此, NaCl 对水合物的生长过程具有一定的抑制作用。

关键词 甲烷; 二氧化碳; 混合水合物; 氯化钠

中图分类号: TK123 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2016)09-1829-05

Crystallization of the CH₄-CO₂ Mixed Gas Hydrates in NaCl Solutions

ZHOU Xue-Bing^{1,2,3} LONG Zhen^{1,2} HE Yong^{1,2} YI Li-Zhi^{1,2} LU Jing-Sheng^{1,2} LIANG De-Qing^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract To study the influence of salinity on hydrate growth rates and gas distributions in hydrate phase, gas hydrates were crystallized in pure water, 3.4%, 5.0% sodium chloride solution respectively using CH₄-CO₂ gas mixtures. Results showed that the gases needed for crystallization were selective to methane and carbon dioxide. CO₂ molecules were easier to be captured during the growth of the nucleus of crystal, suggesting the preferential enclathration of CO₂ molecules in the large hydrate cages and better capability in stabilizing hydrate structure. The hydrate-liquid-vapor phase equilibrium pressures were elevated and the total gas consumptions were reduced due to the existence of NaCl. The preferential consumptions of CO₂ were also enhanced with the increasing NaCl concentrations. A rise in NaCl concentration would weaken the stability of hydrate structure and inhibit the formation of hydrate nucleus. Therefore, NaCl has an inhibitive effect on hydrate crystallization.

Key words methane; carbon dioxide; mixed gas hydrate; sodium chloride

0 引 言

气体水合物是一种由气体分子和水分子在高压和低温条件下形成的类结晶化合物^[1]。自然界中的天然气水合物的大量发现为气体水合物科学技术的研究与发展创造了良好的机遇。置换法开采天然气水合物是一种新型的环境友好型的水合物开采技术。这种技术采用向富含天然气水合物的地层中注入二

氧化碳(CO₂)的方式, 通过水合物置换反应把水合物相中的甲烷(CH₄)利用CO₂置换出来^[2-5]。这种开采技术在不改变地层中水合物分布和结构的条件下, 既完成了天然气的开采又实现了CO₂的封存。因此研究和使用该开采技术对于缓解日益严峻的能源危机和温室效应等问题具有重要意义。

收稿日期: 2015-01-22; 修订日期: 2016-08-15

基金项目: 国家自然科学基金科学基金 (No.51176192, No.41276043)

作者简介: 周雪冰 (1986-), 男, 博士研究生, 主要从事天然气水合物基础物性研究。 通信作者: 梁德青, 博士生导师, Email: liangdq@ms.giec.ac.cn

CH₄-CO₂ 混合水合物生成过程是水合物置换反应微观机理中的重要一步。Schicks 等^[4]指出水合物置换反应主要由 CH₄ 水合物的分解和 CH₄-CO₂ 混合水合物的生成两个过程构成。同时在水合物法储运 CH₄-CO₂ 混合气体的过程中, CH₄-CO₂ 混合水合物的生成速率也会直接影响储运的效率^[6-9]。分子模拟的研究结果表明 CH₄ 与水分子形成的不稳定的水合物簇对于诱导水合物晶核的产生起到了重要作用^[10-12]。原位共焦激光拉曼和原位核磁共振技术对混合水合物生成过程的研究结果表明无论在宏观液相还是在冰相中 CH₄ 分子会在水合物生成前期与水分子形成 5¹² 的小笼结构^[13-15]。虽然乙烷 (C₂H₆) 和 CO₂ 等体积较大的分子倾向于占据水合物晶体中的大笼结构,但是在混合水合物生成过程中的分布规律等动力学特性尚不清楚。另外, NaCl 是海水的主要成分。在海上开采天然气水合物的过程中必须考虑溶液中盐浓度对水合物生成过程的影响。有实验研究表明盐离子的存在降低了水溶液的活度,同时提高了水合物生成所需自由能^[16,17]。本实验通过测量在纯水或盐溶液条件下水合物生长过程中气体消耗量的变化来表征盐溶液对水合物生长速率和水合物相中各组分气体分布的影响。

1 实验装置与步骤

1.1 实验设备与材料

本实验合成气体水合物所需要的反应釜为内部有效容积为 5.3 L 的低温高压可视反应釜。反应釜内壁两侧各有一个观察孔用以观察水合物生成过程。该反应釜配备有测量误差为 ±0.01°C 的 Pt100 电阻温度计、测量误差为 ±0.001 MPa 溅射薄膜式压力传感器以及转速可调的磁力驱动机械搅拌器。反应釜采用夹套式冷却,如图 1 所示。反应釜气相中气体组分的测量由浙江福立提供的 GC9790 型气相色谱仪完成。实验所需材料如表 1 所示。

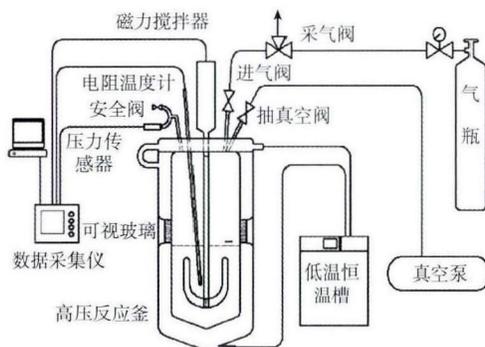


图 1 水合物生成实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of hydrate formation device

表 1 实验材料

Table 1 Materials

材料名称	浓度 φ	制造商
CH ₄ -CO ₂ 混合气体	CH ₄ : 20 ± 1%	广州世源
CH ₄ -CO ₂ 混合气体	CH ₄ : 50 ± 1%	广州世源
CH ₄ -CO ₂ 混合气体	CH ₄ : 80 ± 1%	广州世源
氯化钠 (NaCl)	99.9 %	广州芊荟
蒸馏水	-	实验室制备

1.2 实验步骤

将反应釜用去离子水冲洗三次,待反应釜完全干燥后向反应釜内注入 2300 mL 去离子水。将反应釜抽真空并降温至 2.0°C。待温度恒定后,用实验所需的混合气体冲洗反应釜三次,然后缓慢增加反应釜内压力至 4.5 MPa。由于注入的混合气体没有经过有效的预冷,因此缓慢的注入混合气体可以防止气相温度过快上升,同时防止由于气流对液面的过度吹扫导致水合物在气体注入过程中生成^[18]。当压力和温度相对稳定时(约 2~3 min),从反应釜顶部的采气管中采集少量气体并开启搅拌器,搅拌器转速设为 460 r/min。旋转所形成的气液接触面积 $A_{g-l}=0.0869 \text{ m}^2$ 。在气体溶解过程结束后采集釜内气体。当水合物生成后每隔 15 min 采集少量气体。由于采气管容积仅为 20 mL,远远小于反应釜的有效容积,因此采气所造成的气体损失可以忽略不计。

2 实验结果与讨论

2.1 气相中气体组分的变化

当反应釜内部被混合气体增压到设定压力时,反应体系处于过饱和状态。典型的水合物生成过程由水合物诱导成核和水合物快速生成两个阶段组成,如图 2 所示。在水合物诱导期的初期,气相中的一部分气体会快速溶解到水溶液中释放一部分溶解热并造成压力轻微的下降。随后,反应体系处于过饱和的亚稳态,温度和压力保持不变。在这一阶段,溶液中气体分子与水分子相互作用形成不稳定的水合物簇。这些水合物簇会由于结构不规则或者无法得到形成稳定水合物晶核所需的表面自由能而迅速消失^[19-21]。水合物晶核的形成标志着反应体系进入水合物快速生长阶段并伴随着水合物生长放热所造成的温度上升以及气相中气体消耗所引起的压力下降^[22,23]。反应体系中的气相压力和体系达到三相平衡时的平衡压力之差通常被认为水合物生成的驱动力^[24,25]。因此,当压力逐渐下降至三相平衡压力后,水合物的生长过程完成。

CH₄-CO₂ 混合气体水合物的晶体结构为 I 型。I 型水合物的晶胞中包含 2 个由十二个五边形 (5¹²) 组成的小笼结构和 6 个由十二个五边形和二六

边形 (5¹²6²) 组成的大笼结构。由于不同类型的气体分子对不同类型的水合物笼的稳定能力不同,水合物晶体的生长对不同气体的吸收具有一定的选择性 [26-28]。表 2 列出了各组实验中不同的实验阶段 CH₄ 在气相中的浓度。在水合物诱导成核阶段,由于 CO₂ 在纯水中的溶解度远远高于 CH₄,引起气相中 CH₄ 摩尔浓度的上升。从表 2 中的实验 1, 2, 3 可以看到在水合物诱导成核阶段气相中 CH₄ 的浓度随着溶液盐浓度的上升而降低。这是由于溶液中盐离子的存在降低了气体在溶液中溶解度,使得在相同体积的溶液中 CO₂ 溶解总量随之降低 [29-31]。因此 CH₄ 在气相中浓度较初始浓度的上升幅度相对减小。

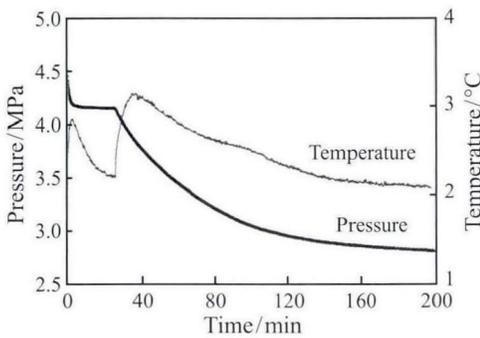


图 2 典型水合物生成过程中压力和温度的变化
Fig. 2 Pressure and temperature profiles in a typical hydrate crystallization process

表 2 水合物生成过程的各个阶段中气相 CH₄ 摩尔百分数

Table 2 Mole percent of CH₄ in each hydrate formation stage

实验	盐浓度 ω	气源 φ	诱导期 φ	三相平衡 φ
1	0.0	20.7	30.6	36.4
2	0.0	49.4	64.2	69.4
3	0.0	80.1	89.6	92.1
4	3.4	19.4	28.3	31.1
5	3.4	50.2	62.5	66.4
6	3.4	80.2	87.1	88.3
7	5.0	19.6	27.9	31.0
8	5.0	50.1	61.4	64.9
9	5.0	80.3	87.1	87.9

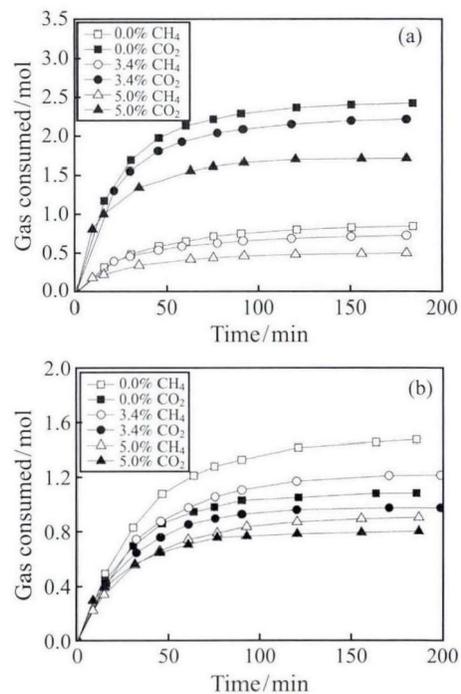
在水合物经历快速生长阶段反应体系达到三相平衡状态之后, CH₄ 在气相中的浓度进一步上升,如表 2 所示。同时气相 CH₄ 浓度的上升趋势不因初始 CH₄ 浓度的改变而发生改变,表明生成的水合物相中 CH₄ 的浓度要低于气相中 CH₄ 浓度。这也就意味着水合物生长阶段跟倾向于吸收 CO₂ 分子。实验 1, 2, 3 中得到的这一实验现象与 Uchida 等 [7] 在纯水体系中的测量结果相一致。另外,溶液中初始盐浓度的上升也不会改变气相中 CH₄ 浓度上升的趋势。研究表明 CO₂ 分子的体积较大有利于稳定 I 型水合物的大笼, CH₄ 分子更容易稳定小笼。由于 I 型水

合物中大笼数量为小笼数量的 3 倍,且气体分子在大笼中的孔穴占有率明显高于在小笼中的孔穴占有率。因此,在快速生长阶段水合物倾向于吸收更多的 CO₂ 来稳定晶体结构。

2.2 水合物相中气体组分的分布

以水合物诱导期时反应体系中的气相组分为初始时刻,本实验测量了水合物快速生长阶段反应体系内的温度、压力和气相组分并依据 P-R 气体状态方程计算出气体消耗量随时间的变化。由于水合物生成过程中 CH₄ 和 CO₂ 在溶液中溶解度变化并不明显,同时水合物生长所消耗的液相中溶解的气体可以由气相中的气体分子迅速补充,因此,可以忽略溶液中气体溶解度的变化所消耗的气体认为反应体系中水合物生长所消耗的气体总量全部来自于气相。

图 3 为水合物快速生长阶段 CH₄ 和 CO₂ 的消耗量随时间的变化曲线。在水合物生成初期,在较高过饱和压力的驱动下, CH₄ 和 CO₂ 的消耗呈现出较高的速率。但随着反应的进行,反应驱动力下降, CH₄ 和 CO₂ 的消耗速率逐渐减小,消耗总量逐渐趋近于一个定值,直到反应体系达到三相平衡状态。然而,对比图 3(a), (c) 可以发现气体的初始消耗速率主要受混合气体初始浓度的影响。当 CH₄ 初始摩尔浓度为 80% 时, CH₄ 的气体消耗速率高于 CO₂; 当 CH₄ 初始摩尔浓度为 20% 时, CO₂ 的气体消耗速率会高于 CH₄。表明水合物生长过程中所表现出的选择性吸收特性并不强烈。另外, CH₄ 和 CO₂ 的消耗速率和消耗总量会随着溶液中盐浓度的升高而降



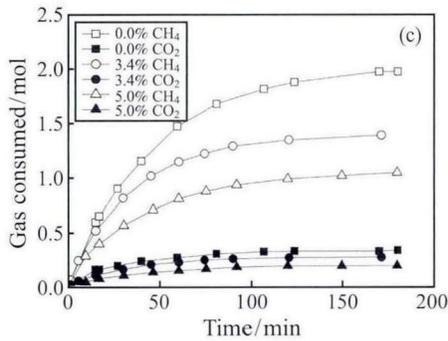


图3 CO₂ 和 CH₄ 消耗总量随时间的变化
气源甲烷浓度: (a) 20%; (b) 50%; (c) 80%

Fig. 3 The total consumptions of CO₂ and CH₄ during hydrate formation. CH₄ concentrations in feed gas: (a) 20%; (b) 50%; (c) 80%

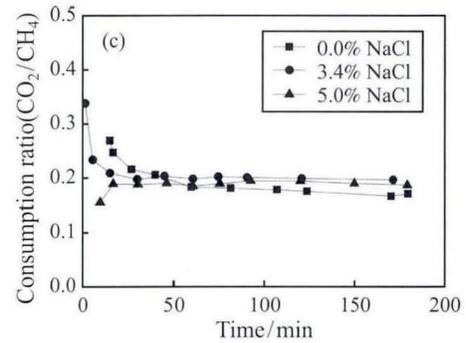
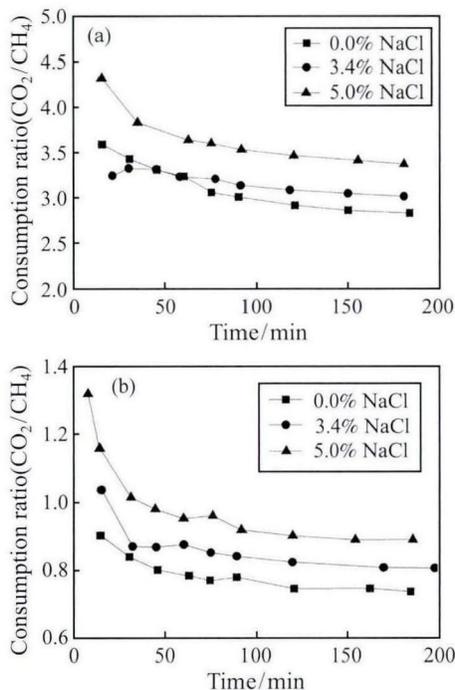


图4 CO₂ 和 CH₄ 消耗量之比 R 随时间的变化. 气源甲烷浓度
(a) 20%; (b) 50%; (c) 80%

Fig. 4 The consumption ratio of CO₂ and CH₄ during hydrate formation. CH₄ concentrations in feed gas: (a) 20%; (b) 50%; (c) 80%

低。表明 NaCl 是水合物热力学和动力学中的均表现出了明显的抑制特性。

图4为CO₂和CH₄消耗总量之比 R 随时间的变化。 R 值可以从宏观上表征CH₄和CO₂在水合物相中的分布情况。从图4中看到 R 值在水合物快速生长阶段并不是固定不变的,而是随着反应的进行逐渐下降。这表明水合物在晶体生长初期对不同种类的气体表现出较强的选择吸收性,即水合物晶体更倾向于捕捉CO₂分子。因为I型水合物晶体结构中,大笼占据了3/4,而CO₂分子相比于CH₄分子更容易稳定水合物的大笼。因此,尽管大量实验表明CH₄分子在诱导期内会首先形成5¹²结构的不稳定水合物簇,CO₂分子在晶体生长前期对于稳定水合物晶核具有重要作用。



盐溶液的初始浓度对 R 值下降速率和幅度的影响并不明显,但是会显著提高 R 的初始值,即初始盐浓度的上升会提高生成初期水合物晶核中CO₂的含量。这进一步表明了CO₂在稳定水合物晶核的重要作用。从分子动力学角度分析,在溶液中盐离子库仑力的干扰下,水分子之间更加难以形成稳定的氢键,增强了水合物晶核的不稳定性;同时溶液活度的降低进一步降低了溶液中自由气体的总量^[10,19,32]。这使得水合物的成核与生长都受到了抑制。综上所述NaCl对水合物的生长过程具有一定的抑制作用。

3 结 论

实验采用固定容积法研究了NaCl质量分数分别为0.0, 3.4%和5.0%的溶液中CH₄-CO₂混合水合物的生长过程。测量了水合物快速生长阶段各组分气体的消耗量和消耗比例的变化。研究表明NaCl溶液会降低CH₄和CO₂的消耗总量和消耗速率,对于水合物的生成存在热力学和动力学两方面的抑制性。CH₄-CO₂混合水合物的生长过程中CO₂在水合物相中得到一定程度的富集。这一现象主要表现在水合物生成初期并随着初始盐浓度的升高而愈加明显。说明CO₂倾向于占据I型水合物中的大笼结构,同时对于稳定水合物晶核具有重要作用。

参 考 文 献

- [1] Sun Changyu, Li Wenzhi, Yang Xin, et al. Progress in Research of Gas Hydrate [J]. Chinese Journal Of Chemical Engineering, 2011, 19(1): 151-162
- [2] Hiroyuki K, Richard L, Smith Jr, et al. Review of CO₂-CH₄ Clathrate Hydrate Replacement Reaction Laboratory Studies-Properties and Kinetics [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, 44: 517-537
- [3] Goel N. In Situ Methane Hydrate Dissociation With Car-

- bon Dioxide Sequestration: Current Knowledge and Issues [J]. *Journal Of Petroleum Science And Engineering*, 2006, 51(3-4): 169-184
- [4] Schicks J M, Luzi M, Beeskow-Strauch B. The Conversion Process of Hydrocarbon Hydrates into CO₂ Hydrates and Vice Versa: Thermodynamic Considerations [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(46): 13324-13331
- [5] Zhou Xuebing, Liang Deqing, Liang Shuai, et al. Recovering CH₄ from Natural Gas Hydrates With the Injection of CO₂-N₂ Gas Mixtures [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29: 1099-1106
- [6] Sfaxi B, Blandria V, Mohammadi A H, et al. Phase Equilibria of CO₂+N₂ and CO₂+CH₄ Clathrate Hydrates: Experimental Measurements and Thermodynamic Modelling [J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 84: 602-611
- [7] Uchida T, Ikeda I Y, Takeya S, et al. Kinetics and Stability of CH₄-CO₂ Mixed Gas Hydrates During Formation and Long-Term Storage [J]. *Chemphyschem*, 2005, 6(4): 646-654
- [8] Zhou Xuebing, Liang Deqing, Yi Lizhi. Experimental Study of Mixed CH₄/CO₂ Hydrate Formation Kinetics and Modeling [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2014, 9(6): 886-894
- [9] Giraldo C, Maini B, Bishnoi R, et al. A Simplified Approach to Modeling the Rate of Formation of Gas Hydrates Formed from Mixtures of Gases [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(3): 1204-1211
- [10] Walsh M R, Koh C A, Sloan E D, et al. Microsecond Simulations of Spontaneous Methane Hydrate Nucleation and Growth [J]. *Science*, 2009, 326(5956): 1095-1098
- [11] Moon C, Taylor P C, Rodger P M. Molecular Dynamics Study of Gas Hydrate Formation [J]. *Journal Of the American Chemical Society*, 2003, 125(16): 4706-4707
- [12] Barnes B C, Beckham G T, Wu D T, et al. Two-Component Order Parameter for Quantifying Clathrate Hydrate Nucleation and Growth [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2014, 140(164506): 1-6
- [13] Schicks J M, Luzi-Helbing M. Cage Occupancy and Structural Changes During Hydrate Formation From Initial Stages to Resulting Hydrate Phase [J]. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, 115: 528-536
- [14] Subramanian S, Sloan E D. Molecular Measurements of Methane Hydrate Formation [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, 158: 813-820
- [15] Gupta A, Dec S F, Koh C A, et al. NMR Investigation of Methane Hydrate Dissociation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(5): 2341-2346
- [16] Saw V K, Ahmad I, Mandal A, et al. Methane Hydrate Formation and Dissociation in Synthetic Seawater [J]. *Journal Of Natural Gas Chemistry*, 2012, 21(6): 625-632
- [17] Dholabhai P D, Kalogerakis N, Bishnoi P R. Kinetics of Methane Hydrate Formation in Aqueous-Electrolyte Solutions [J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1993, 71(1): 68-74
- [18] He Y, Rudolph E S J, Zitha P L J, et al. Kinetics of CO₂ and Methane Hydrate Formation: An Experimental Analysis in the Bulk Phase [J]. *Fuel*, 2011, 90(1): 272-279
- [19] Sloan E D. *Clathrate Hydrates of Natural Gases* [M]. 2nd ed. Marcel Dekker: New York, 2008: 532-535
- [20] Kashchiev D, Firoozabadi A. Nucleation of Gas Hydrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 243(3-4): 476-489
- [21] Englezos P, Bishnoi P R. Gibbs Free-Energy Analysis for the Supersaturation Limits of Methane In Liquid Water And the Hydrate-Gas-Liquid Water Phase-Behavior [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1988, 42: 129-140
- [22] Roosta H, Khosharay S, Varaminian F. Experimental Study of Methane Hydrate Formation Kinetics With or Without Additives and Modeling Based on Chemical Affinity [J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 76: 499-505
- [23] ZareNezhad B, Varaminian F. A Generalized Macroscopic Kinetic Model for Description of Gas Hydrate Formation Processes in Isothermal-Isochoric Systems [J]. *Energy Conversion and Management*, 2012, 57: 125-130
- [24] Englezos P, Kalogerakis N, Dholabhai P D, et al. Kinetics of Formation of Methane And Ethane Gas Hydrates [J]. *Chemical Engineering Science*, 1987, 42(11): 2647-2658
- [25] Linga P, Kumar R. N, Englezos P. Gas Hydrate Formation From Hydrogen/Carbon Dioxide and Nitrogen/Carbon Dioxide Gas Mixtures [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(16): 4268-4276
- [26] Xu C, Li X, Lv Q, et al. Hydrate-Based CO₂ (Carbon Dioxide) Capture From IGCC (integrated Gasification Combined Cycle) Synthesis Gas Using Bubble Method With a Set of Visual Equipment [J]. *Energy*, 2012, 44(1): 358-366
- [27] Golombok M, Ineke E, Luzardo J C R, et al. Resolving CO₂ and Methane Hydrate Formation Kinetics [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2009, 7(4): 325-330
- [28] Horvat K, Kerkar P, Jones K, et al. Kinetics of the Formation and Dissociation of Gas Hydrates From CO₂-CH₄ Mixtures [J]. *Energies*, 2012, 5(7): 2248-2262
- [29] Chapoy A, Haghghi H, Tohidi B. Development of a Henry's Constant Correlation and Solubility Measurements of N-Pentane, I-Pentane, Cyclopentane, N-Hexane, and Toluene in Water [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008, 40(6): 1030-1037
- [30] 苏正, 陈多福, 冯东, 刘芊. 天然气水合物体系的相平衡及甲烷溶解度计算 [J]. *地球物理学进展*, 2007, 22(1): 239-246
Su Zheng, Chen Duofu, Fengdong, et al. Phase Equilibrium of Gas Hydrate System and Calculation of Methane Solubility [J]. *Progress in Geophysics*, 2007, 22(1): 239-246
- [31] Mao S, Duan Z, Zhang D, et al. Thermodynamic Modeling of Binary CH₄-H₂O Fluid Inclusions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(20): 5892-5902
- [32] Alavi S, Udachin K, Ripmeester J A. Effect of Guest-Host Hydrogen Bonding on the Structures and Properties of Clathrate Hydrates [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2010, 16(3): 1017-1025