

浅谈人工合成天然气水合物的研究现状

朱金朝 丁春晓

山东省特种设备检验研究院临沂分院 山东 临沂 276000

【摘要】 天然气水合物 (NGH) 储运技术是近几年国内外研究、发展的一项天然气储运新技术, 因其安全性较高、经济性较好, 受到人们广泛的关注。本文对天然气水合物储运的可行性、工艺流程、合成装置的研究现状以及表面活性剂对水合物合成的影响等进行了初步论述。

【关键词】 天然气水合物 人工合成 储运

天然气水合物是一种清洁、高效、高储量的新型能源, 是一种具有远大发展前景的绿色能源。同时天然气水合物作为天然气的一种储运方式因其安全性较高、经济性较好, 受到人们广泛的关注。天然气水合物 (NGH) 储运技术是近几年国内外研究、发展的一项新技术, 目前尚未商业化应用。

1 水合物储运天然气的可行性

采用天然气水合物储运具有储存空间小、水合物易生成、安全性高等优点。一个单位体积 NGH 固体中可含有 150~200 倍体积的天然气体。天然气水合物生成的温度和压力条件, 不同的文献有所不同, 一般来说, 常压下形成水合物的温度在 -1℃ 到 -18℃ 之间, 压力升高则水合物的合成温度升高。

与常规天然气储运技术相比, NGH 比液化天然气技术要求低, 能耗低, 前期投资成本低等特点; NGH 储存压力低于压缩天然气, 增加了系统的安全性和可靠性, 降低了生产成本。对于零散气田的开发和运距小于 5000km 的海上运输, NGH 比 LNG 具有明显的经济优势。

由于天然气水合物可在较高的温度和较低的压力下储运天然气, 该技术在安全性和可行性方面具有很大的优势: 对设备要求不高、成本低以及天然气水合物具有高密度储存天然气的特性, 使其有可能成为 LNG 或 PNG 的技术补充甚至替代技术。水合物储运技术是潜在的长距离天然气、煤层气储运替代技术。此外, NGH 技术也可作为城市用气的一种调峰手段。

2 研究现状

2.1 天然气水合物储运研究现状

二十世纪九十年代, 人们才开始对天然气水合物作为一种储运方式进行研究。天然气水合物储运链主要有三个环节: 水合物的合成、运输和分解释放天然气三个部分。对于天然气水合物的运输方式, 提出了低温船运, 丸粒化运输、水合物浆管道运输等运输方式, 挪威科技大学的 Gudmundsson J.S.

还对水合物储运法与液化天然气法整个过程的费用进行了核算, 水合物法总费用比液化天然气法降低了 25% 左右。

近年来, 对于天然气水合物储运方式提出的设想工艺流程, 典型的合成方法主要分为两类: 一是水直接与天然气接触反应, 以水或冰水混合物形式进行低温反应, 通过搅拌、鼓泡、雾化等方式增加水与天然气的接触表面积, 在适当的压力和温度条件下生成天然气水合物; 二是以表面吸附材料或者表面活性剂为载体, 通过材料对水的分散作用来增加水的比表面积, 从而促进天然气水合物在低温高压下生成。

2.2 天然气水合物合成装置研究现状

天然气水合物合成的实验装置一般由供气系统、反应釜合成系统、测量系统、控温系统组成。反应釜合成系统主要有以下几种方式: 静置式、搅拌式、鼓泡式、喷淋式。

干水法合成天然气水合物工艺采用的是静置式反应器。胡高伟等在实验室对干水法合成天然气水合物进行了大量的实验研究, 合成的水合物储气量可达 160 以上。方奇钧等也对干水固化甲烷的过程及反应特性进行了实验研究。

为增大水与天然气的接触面积, 早先的工艺更多的是进行搅拌, 通过搅拌水合物生成速度较高, 但能耗高且水合物的分离操作复杂。

鼓泡式反应器是通过水中的孔板将天然气通入反应釜中。Ma Ch F 用单个静止的甲烷气泡测定了甲烷水合物生成的本征动力学。Luo Yantuo 认为鼓泡使气水直接接触形成水合物颗粒, 甲烷气体与水合物颗粒继续碰撞加速水合物的生成。鼓泡式反应器适用于合成温度在 0℃ 以上的合成条件下, 当固态水合物生成量较大时, 鼓泡效果会受到一定影响。

各种方式的喷雾喷淋也应用在水合物的合成试验中。刘道平等研究表明喷雾法合成天然气水合物能增加气-水接触面积、增强反应釜内对流, 强化传热过程, 加速水合物生成。

目前, 实验室内反应釜所用材质主要为不锈钢, 有的不

锈钢反应釜上安装可视化窗口以便于观察合成反应过程；少部分反应釜采用透明釜（如使用蓝宝石材料制作反应釜）进行水合物的合成，可以直观地看到反应釜内水合物的反应过程、分布情况，但设备成本较高。

2.3 表面活性剂对促进天然气水合物储气特性影响的研究现状

徐明仿等认为影响水合物合成速度和储气量的因素有气体组分、合成反应的温度与压力条件、水气接触面积以及化学添加剂等。郑新等通过实验研究表明水合物合成系统压力越高、温度越低时，天然气水合物的形成速度快且储气量也越大。

由于天然气极难溶于水，气水界面对天然气的阻碍作用是天然气水合物合成速度的主要影响因素，研究表明表面活性剂能有效降低气水界面的界面张力，加快天然气分子进入气水界面的速率，从而提高水合物的合成速率。

Robert Amin 等研究了以芳香化合物（如对甲苯磺酸）为助水溶物使水合物生成速度大大提高，但当芳香化合物超过一定浓度后，反而会阻碍水合物的形成速度，对本甲磺酸作为助水溶物的最佳浓度为 3.5g/L。

孙志高等对十二烷基苯磺酸钠（SDBS）和烷基多糖苷

（APG）进行了对比研究，结果表明添加两种表面活性剂均可促进水合物的生成速率，提高水合物储气量，但二者对提高水合物储气量的浓度区间不同。Ruzhu Wang 等人通过实验对十二烷基硫酸钠（SDS）、非离子聚丙烯酰胺（DPG）、环戊烷对天然气水合物合成的影响，结果表明 SDS 和 DPG 都能有效提高水合物生成速度，但 SDS 比 DPG 更能有效提高水合物的储气能力。

孟庆国等通过对 SDS-水-甲烷体系中甲烷水合物储气特性的实验研究发现，在相同的时间内，随着合成反应的初始压力的增大，水合物储气量逐渐增大；在一定程度内，延长反应时间可增大水合物的储气量。SDS-水-甲烷体系生成的水合物倾向集中在反应釜内壁上，并按照一定规律排布，形成了一种有助于水合物生成的类冰结构。

3 展望

天然气水合物作为天然气的一种新的储运方式，其安全性和经济性使其在不远的将来具有很强的可行性。今后更多的合成工艺和更深入的研究必将会把天然气水合物的储运方式推向工业生产和人们日常生活中来，更多灵活便捷的使用方式尚需进一步开发利用，如在水合物中加入添加剂使其像类似固体酒精一样便于保存、灵活应用等。

参考文献：

- [1] 于晓果, 李家彪. 天然气水合物分解及其生态环境效应研究进展[J]. 地球科学进展, 2004, 19(6): 947-954.
- [2] 裘俊红, 贺亚. 水合物研究与应用现状[J]. 河南化工, 2005, 22(4):
- [3] 樊栓狮, 华贲. 天然气水合物储运技术研究进展[J]. 储运与集输工程, 2005, 25 (11): 100-103.
- [4] 胡高伟, 王家生, 业渝光. 天然气水合物储运技术研究[J]. 油气储运, 2006, 25(10): 21-25.
- [5] 吴传芝, 孙长青, 赵克斌, 等. 水合物储运天然气技术研究进展[J]. 天然气与石油, 2017, 35(1): 29-35.
- [6] 章春笋, 樊栓狮, 郭彦坤, 等. 不同类型表面活性剂对天然气水合物形成过程的影响[J]. 天然气工业, 2003, 23(1): 91-95.
- [7] 刘道平, 周文铸, 黄文件, 等. 天然气水合物制备过程强化方式的探讨[J]. 天然气工业, 2004, 24(5): 130-133.
- [8] 刘熠, 李长俊. 水合物技术在天然气储运中的应用[J]. 天然气与石油, 2006, 25(9): 14-16, 63-64.
- [9] 孟庆国, 刘昌岭, 业渝光, 等. 不同体系中甲烷水合物储气特性实验研究[J]. 世界科技研究与发展, 2011, 33(1): 25-28.
- [10] 彭巴才让, 胡海伟, 龚成海, 等. 干水(DRYWATER)应用可行性研究[J]. 青海草业, 2001, 10(2): 18-2.
- [11] 孙志高, 郭开华, 王如竹, 等. 甲烷水合物形成促进技术研究[J]. 工程热物理学报, 2005, 26(2): 205-207.
- [12] 吴玉国, 陈树军, 付越, 等. 天然气水合物生成及分解设备工艺参数设计[J]. 石油机械, 2007, 35(12): 34-37, 62.
- [13] 方奇钧, 周娜, 邵以雄, 等. 干水固化甲烷过程及反应特性研究[J]. 广州化工, 2011, 39(6): 106-107.