



表面活性剂抑制不同油水分离体系内甲烷水合物生成的热力学影响研究

付娟, 卢思, 刘世君, 万丽华, 吴能友, 黄丽, 苏秋成

Thermodynamic effect of surfactants on the inhibition of methane hydrate formation in different oil-water system

FU Juan, LU Si, Liu Shijun, Wan Lihua, WU Nengyou, HUANG Li, and SU Qiucheng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023120101>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

盐度影响下松散沉积物中甲烷水合物生成特征研究

Effect of salinity on the formation of methane hydrate in unconsolidated sediments

海洋地质与第四纪地质. 2024, 44(6): 71-81

大洋蛇纹岩化无机成因甲烷水合物稳定带底界模拟

Simulation of bottom boundaries of abiogenic methane hydrate stability zone in some marine serpentinization areas

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(4): 107-115

水合物生成导致沉积物孔隙结构和渗透率变化的低场核磁共振观测

Sediment pore-structure and permeability variation induced by hydrate formation: Evidence from low field nuclear magnetic resonance observation

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(3): 193-202

南海东沙海域深水区末次冰期以来天然气水合物稳定带演化

Evolution of gas hydrate stability zone in the deep water of Dongsha sea area since the Last Glaciation Maximum

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(2): 146-155

热水驱替开采Ⅱ类水合物藏规律研究

Study of production of Class II hydrate reservoir by hot water flooding

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(2): 158-164

矿物类型对天然气水合物生成过程影响

Effect of mineral type on the formation of natural gas hydrate

海洋地质与第四纪地质. 2025, 45(2): 215-224



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

付娟, 卢思, 刘世君, 等. 表面活性剂抑制不同油水分离体系内甲烷水合物生成的热力学影响研究 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2025, 45(3): 181-188.
FU Juan, LU Si, Liu Shijun, et al. Thermodynamic effect of surfactants on the inhibition of methane hydrate formation in different oil-water system[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2025, 45(3): 181-188.

表面活性剂抑制不同油水分离体系内甲烷水合物生成的热力学影响研究

付娟¹, 卢思¹, 刘世君¹, 万丽华¹, 吴能友^{2,3}, 黄丽^{2,3}, 苏秋成¹

1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640

2. 崂山实验室, 青岛 266237

3. 自然资源部天然气水合物重点实验室, 青岛 266237

摘要:在天然气水合物开采过程中,水合物分解产生的甲烷以及储层内原位游离气,在合适的低温和高压条件下易重新形成水合物,导致泥水分界线附近高压井筒或管道的堵塞,从而带来安全隐患。为了避免这种情况的发生,使用表面活性剂作为水合物抑制剂,以有效防止水合物的再生成。本文利用高压微量热仪研究了低剂量阳离子表面活性剂十二烷基二甲基苄基氯化铵 (DDBAC) 对不同油水分离体系中甲烷水合物生成与分解过程的影响。研究选用了四丁基甲基乙醚 (TBME)-H₂O、甲基环己烷 (MCH)-H₂O、环戊烷 (CP)-H₂O 体系及对比实验纯水。实验结果表明,低剂量表面活性剂对纯水中甲烷水合物的生成量影响较小,但对水合物结构有一定影响,更倾向于只生成 I 型甲烷水合物。然而,在 TBME-H₂O、MCH-H₂O、CP-H₂O 油水分离体系内,低剂量表面活性剂对甲烷水合物及甲烷混合水合物的生成与分解过程具有显著的抑制作用。表面活性剂减小了甲烷在油相中的溶解度,大幅度降低了水合物的生成量,使得 TBME、MCH 体系易生成纯甲烷水合物,CP 体系生成结构更为复杂的混合型水合物。此外,表面活性剂的抗团聚性使得大分子不容易进入笼型,从而不容易形成 H 型水合物。研究结果对理解低剂量阳离子表面活性剂在油水分离体系中的不同作用机制具有重要意义。

关键词:表面活性剂;油水分离体系;甲烷水合物抑制;热力学研究;结构

中图分类号:P744

文献标识码:A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2023120101

Thermodynamic effect of surfactants on the inhibition of methane hydrate formation in different oil-water system

FU Juan¹, LU Si¹, Liu Shijun¹, Wan Lihua¹, WU Nengyou^{2,3}, HUANG Li^{2,3}, SU Qiucheng¹

1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China

3. Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266237, China

Abstract: In the production of natural gas hydrates, the methane gas released by hydrate decomposition and the in-situ free gas present in sediments are inclined to form or re-form hydrates under a low-temperature high-pressure condition, leading to blockages in high-pressure wellbores or pipelines near the mudline and posing safety hazards. Surfactants can be used as effective hydrate inhibitors to prevent the reformation of hydrates and subsequent blockages. In this paper, we studied the inhibitory effects of low-dose cationic surfactant (dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride) on methane hydrate formation and decomposition processes in different oil-water systems by high pressure microcalorimeter. The systems of TBME (metrabutylmethyl diethyl ether)-H₂O, MCH (methylcyclohexane)-H₂O, CP (cyclopentane)-H₂O, and pure water were selected and tested. Results show that low-dose cationic surfactant has little impact on the amount of methane hydrate formation in pure water. However, it did influence the hydrate structure, favoring the formation of type I methane hydrates. In contrast, low-dose cationic surfactants show significant inhibitory effects on both the formation and decomposition process of methane hydrate and methane mixed hydrate in TBME-H₂O, MCH-H₂O, and CP-H₂O oil-water separation systems. The introduction of surfactants could reduce the solubility of methane in oil phase, and substantially decrease the amount of hydrate formation. Consequently, TBME-H₂O and MCH-H₂O systems became

资助项目: 中国科学院技术支撑人才项目 (E2298501); 山东省自然科学基金 (ZR2022MD008)

作者简介: 付娟 (1982—), 女, 博士, 高级实验师, 主要从事水合物相关实验测试工作, E-mail: fujuan@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 黄丽 (1989—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事水合物产能地质评价研究工作, E-mail: lihuangocan@163.com

苏秋成 (1971—), 男, 博士, 正高级工程师, 主要从事仪器平台建设和测试工作, E-mail: suqc@ms.giec.ac.cn

收稿日期: 2023-12-01; 改回日期: 2023-12-25. 张现荣编辑

more likely to form pure methane hydrate, and CP-H₂O system is more inclined to form hydrate with more complex structures. Furthermore, the anti-agglomeration of cationic surfactant could prevent large molecules from being captured in the cage structure, thereby inhibiting the formation of H-type hydrates.

Key words: :surfactants; oil-water system; methane hydrate inhibition; thermodynamics study; hydrate structure

天然气水合物,是气体与水在低温高压条件下形成的一种冰状化合物。其中,水分子通过氢键形成主体晶格,再经范德华力作用嵌入客体气体分子。天然气水合物的形成结构主要取决于客体分子的大小,自然界中主要存在 3 种类型的水合物:I 型、II 型、H 型。其中,I 型水合物的晶胞结构包含 2 个 5¹² 小笼和 6 个 5¹²6² 大笼。这种结构通常容纳直径较小的气体分子,如甲烷(CH₄)、二氧化碳(CO₂)和乙烷(C₂H₆)。II 型水合物晶胞结构包含 16 个 5¹² 小笼和 8 个 5¹²6⁴ 大笼,较大分子直径的环戊烷、四氢呋喃易形成 II 型水合物。而 H 型水合物晶胞结构则包含 3 个 5¹² 小笼、2 个 4³5⁶6³ 中笼和一个 5¹²6⁸ 大笼,对于分子直径更大的甲基环己烷(methyl-cyclohexane,简称 MCH)、四丁基甲基乙醚(tert-butyl methyl ether,简称 TBME)等,在与小分子气体结合时,更易形成 H 型水合物。

自然界中,天然气水合物广泛赋存于海洋大陆边缘和陆地的永久冻土区。这些海洋和极地地区的气体水合物蕴藏着巨大的天然气资源。据推测,水合物中可采的天然气储量为(3.0~4.8)×10¹⁵ m³,相当于已探明的常规石油和天然气总储量的两倍^[1-2]。然而,在水合物的生产过程中,沉积物中的游离气体和水合物分解释放出的气体在合适的低温和高压条件下容易形成或重新形成水合物,导致泥水分界线附近高压井筒或生产管道的堵塞,从而造成安全隐患^[3]。因此,预防井筒或管道内水合物形成堵塞是开发海洋天然气水合物的必要条件^[4]。

表面活性剂因其独特的抗团聚特性,常作为水合物乳化剂而被用来抑制管道的堵塞^[5]。Erfani 等^[6]研究了不同低剂量非离子表面活性剂对水合物生成过程的抑制作用。Nagappayya 等^[7]研究了抗团聚性季铵盐对典型的墨西哥湾石油水合物的抑制效果,证实随着矿化度的增加和含水率的降低,季铵盐表现出更好的水合物抑制性能。此外,史伶俐等^[8]分析了十二烷基二甲基苄基氯化铵(DDBAC)对正辛烷-水体系中 CH₄ 水合物生长和团聚的影响,研究表明随着 DDBAC 质量分数的增加,其抗团聚效果增强。此外,DDBAC 对石油中气体的溶解有一定的抑制作用,可导致水合物颗粒相互分离,从而降低水合物的表面硬度。

近年来,高压微热仪(DSC)因其能准确、快速地测量物质相变温度和热焓而被广泛应用于表征水合物形成和分解的热力学研究^[9-10]。Dalmazzone 等^[11]利用高压 DSC 研究了深海钻井液中以稳定的乳化液形式分散的水中甲烷水合物的生成机理,结果表明通过测量水合物的分解焓可以获得水合物的具体生成量。此外,水滴群的水合物结晶平均时间与绝对温度的对数函数成反比。Ma 等^[12]利用高压微差示扫描量热仪(μDSC)研究了南海沉积物中甲烷水合物的形成和分解过程。通过反复循环验证,证实了 DSC 测量的准确性。研究结果表明,DSC 能很好地区分冰融化峰和水合物分解峰,随着压力的升高,冰的熔点降低,而水合物的解离点温度升高。徐纯刚等^[13]采用高压微量热仪研究了 CH₄-CO₂ 置换,利用二氧化碳置换甲烷水合物能同时实现 CO₂ 储存和 CH₄ 回收。研究发现,只有当分解势能大于结合能时,才会发生 CH₄-CO₂ 的取代,且分解势能受水合物周围的 CO₂ 浓度的显著影响。通常情况下,CO₂ 浓度增高,分解破坏势能增加,进而提高 CH₄ 的回收效率。

本文利用高压微量热仪,研究了抗团聚性阳离子表面活性剂十二烷基二甲基苄基氯化铵(DDBAC)对油-水分离体系中水合物形成的影响。实验选用了叔丁基甲基醚(TBME)-H₂O、甲基环己烷(MCH)-H₂O、环戊烷(CP)-H₂O 体系及纯水体系进行研究。其中,TBME、MCH 与 CP 均为水合物促进剂,但在前期实验中我们发现这些水合物促进剂在高压 DSC 的静态高压坍塌中,在降温阶段无法促进水合物的大量生成,只有在升温阶段才起到明显的促进作用^[14]。因此,本研究添加了阳离子活性剂,并研究了其对油-水分离体系中甲烷水合物形成的抑制作用及相关的热力学过程。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

研究中所用试剂主要包括高纯 CH₄、N₂(纯度均为 99.999%,购自广州盛盈气体有限公司),液态氮气(纯度 99.99%,购自佛山睦来气体有限公司),

叔丁基甲基醚 TBME、甲基环己烷 MCH、环戊烷 CP、十二烷基二甲基苄基氯化铵(DDBAC)(纯度均为 99%, 购自麦克林试剂)。另外, 实验用水为超纯去离子水, 电阻为 $18.25 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

1.2 实验方法

高压微量热仪(HP-BT2.15 Setaram)的量热环具备 38 对热电偶和卡尔维三维传感器, 通过焦耳效应校正来确保实验的准确度和精确度。测试样品池为 C276 哈氏合金制成的直径 9 mm、高 56 mm 的圆柱体, 其体积为 3.6 mL。图 1 为水合物热分析实验装置的示意图, 样品池和参比池放置于三维传感器中, 称取水溶液加入样品池中, 用 50 N 力矩扳手拧紧, 放置于腔体中。将腔体内空气置换为氮气, 输入压力保持 0.4 MPa, 以避免空气中的水分子在实验过程遇冷凝结, 对实验产生干扰。高压控制注入泵(70 MPa, TC100D)实现高压池内甲烷气体的注入和反应过程的压力控制。制冷模块为液氮制冷, 测试前需将液氮灌注入液氮, 打开液氮控制阀调节分压为 0.3 MPa。

为了确认 DSC 温度计热焓的准确度, 进行了纯水的结晶与熔化实验。常压下冰因结晶放热大且快速, 超过 500 mW 的量程导致出现平头峰, 热量计算不准确, 融化外推起始点为 $0.21 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 融化热为 322.21 J/g 。冰的标准熔化热 333.33 J/g , 温度精度 $<0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 量热精度 $<3.5\%$ 。称取约 500 mg 去离子水

溶液放置于样品池中, 以确保样品正好在三维量热器内, 从而能准确测量反应热。水溶液通过甲烷气增压至所需压力(表 1)。实验温度条件: ① 打开液氮进口阀, 水溶液样品在 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 2 h; ② 以 $0.05 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 降温速率降至 $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$; ③ 恒温 5 h, 恒温结束后关闭液氮进口阀; ④ 以 $0.05 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温速率升至 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$; ⑤ 恒温 30 min。

2 实验结果与讨论

2.1 表面活性剂对 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的影响

图 2 为添加了低浓度的表面活性剂 DDBAC 时测得的体系热流变化情况, 甲烷水合物生成峰外推起始点 $-7.67 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 生成时间 1.5 h, 生成热 -7.46 J/g , 生成峰为两个肩峰, 没有明显的拖尾和小的生成峰。纯水在 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的表面张力 71.97 DN/CM , 添加 0.001 g DDBAC 后, DDBAC 水溶液表面张力为 59.24 DN/CM , 降低了 17.61%。因 DDBAC 的添加降低了液体的表面张力, 使得气体能快速进入溶液, 加快了气体水合物的生成(纯水甲烷水合物生成时间为 2.4 h)。但是, 如表 2 测得的不同体系条件下水合物的生成与分解的温度与热焓情况所示, 在纯水中加入 DDBAC 时, 水合物生成的量没有明显变化, 并且少量 DDBAC 的添加也并未明显改变水合物的生成温度。

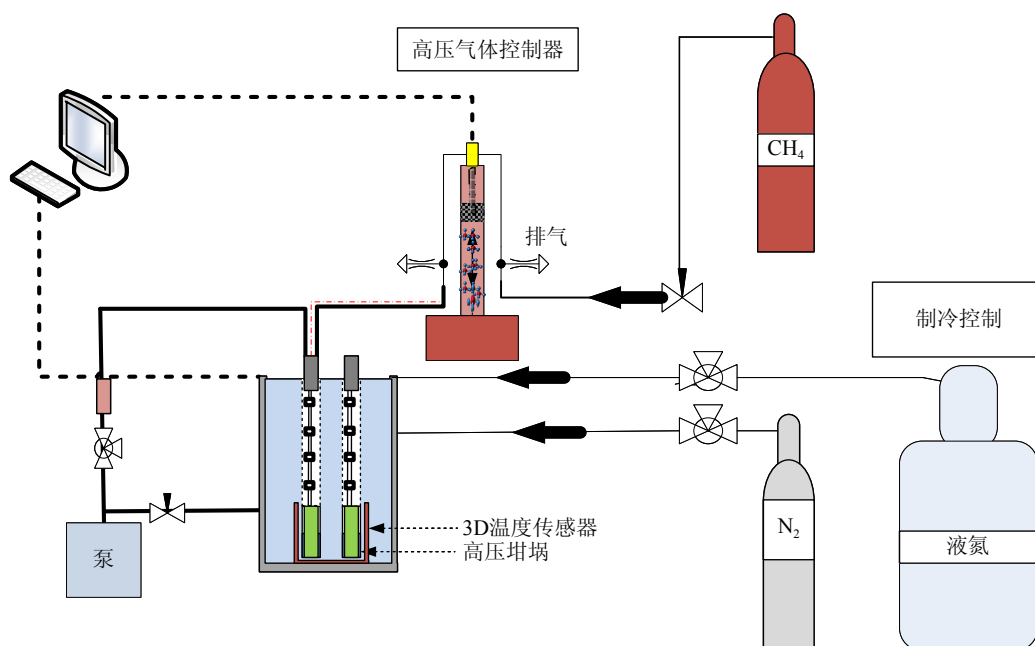


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic of the experimental apparatus used in the study

表 1 水合物样品反应条件
Table 1 Experimental preparation conditions of hydrate samples

体系	温度/℃	压力/MPa
H ₂ O+DDBAC	-10	8
CP5.6mol%- H ₂ O+DDBAC	-10	8
MCH5.6mol%- H ₂ O+DDBAC	-10	8
TBME5.6mol%- H ₂ O+DDBAC	-10	8

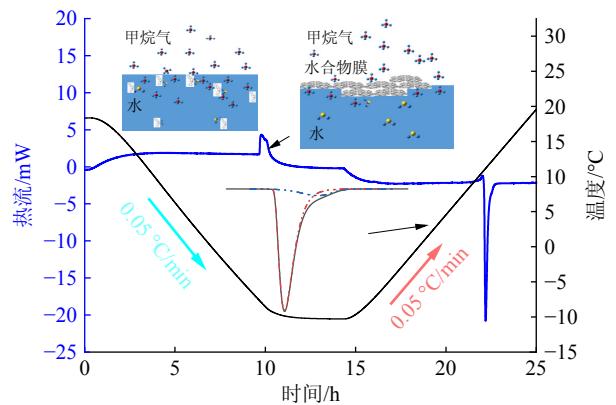


图 2 DDBAC-CH₄-H₂O 体系水合物生成和分解典型热流曲线
Fig.2 Typical heat flow of hydrate formation and dissociation in the DDBAC-CH₄-H₂O system

同样的现象在分解前、生成峰 2 上也有发生,低浓度的 DDBAC 存在条件下,甲烷水合物分解前生成峰的外推起始温度为 10.25 ℃,反应热-0.65 J/g,反应时间 0.3 h,较纯甲烷水合物分解前生成峰的特征(外推起始温度 10.09 ℃,反应热-1.72 J/g,反应时间 0.9 h)而言,生成时间缩短为原来的 1/3,并且生

成水合物的量也减少 62.21%,但生成温度条件变化较小。

水合物分解峰形尖锐,带一个小的拖尾,峰外推始点温度为 10.92 ℃,分解热为 18.92 J/g,分解时间 0.7 h。分峰拟合后,可见两个峰,第一个峰始点温度为 10.92 ℃,分解热为 16.46 J/g,第二个峰始点温度为 11.18 ℃。Schicks 等^[15]研究发现在本工作实验压力范围内,水合物可能同时存在 I 型和 II 型结构。作者前期工作也证实了,纯甲烷水合物在 8 MPa 下 I 型水合物的分解温度为 10.81 ℃,II 型水合物分解温度为 12.08 ℃,总分解时间 1.7 h^[14],同一压力条件下,不同的气体水合物具有不同的分解温度^[16],而添加 DDBAC 后拟合的温度两个峰相差很小,为 0.26 ℃,可能是由于分解过程中气体从固体中逃逸出来产生气泡引起的热流扰动,因此两个峰均为 I 型水合物,且在相近的分解量情况下,分解速率加快了 142.86%。可见低剂量的 DDBAC 未影响纯水体系甲烷水合物的相平衡条件,而使得 CH₄ 分子在水溶液的分散更均匀,形成的水合物结构更均一,分解速度更快,这一结论与 Hu 等^[17]提出的抗团聚剂能够降低界面张力,增加气体水合物-水接触角,使气体水合物颗粒间的相互作用最小化,从而防止水合物颗粒结块堵塞相一致。

2.2 表面活性剂对 CH₄-TBME-H₂O 体系的影响

四丁基甲基醚(TBME)分子直径较大,与甲烷结合时只能形成 H 型 CH₄-TBME 水合物^[18]。另外,TBME 微溶于水,与水混合时明显分层,TBME 位于水层上部。在 TBME-H₂O 体系内添加 0.001 g 的

表 2 不同体系甲烷水合物生成和分解峰的分解温度和分解热
Table 2 The temperature and heat of different methane hydrate formation and decomposition peaks

体系	P/MPa	生成峰 1		生成峰 2		分解峰 1		分解峰 2	
		T/℃	ΔH/(J/g)	T/℃	ΔH/(J/g)	T/℃	ΔH/(J/g)	T/℃	ΔH/(J/g)
CH ₄ *	8	-7.31	-7.42	10.09	-1.72	10.81	17.20	12.08	2.09
CH ₄ +DDBAC	8	-7.67	-7.46	10.25	-0.65	10.92	18.92	11.18	1.79
CH ₄ -CP*	8	-5.59	-3.98	7.89	-301.56	30.02	312.80	-	-
CH ₄ -CP+DDBAC	8	-5.16	-113.96	19.43	-0.85	25.04	38.36	29.50	115.30
CH ₄ -MCH*	10	0.54	-21.99	12.32	-276.93	14.57	12.21	17.58	355.56
CH ₄ -MCH+DDBAC	8	-6.46	34.69	10.19	-1.11	10.97	18.86	14.71	49.20
CH ₄ -TBME*	8	-7.54	-16.04	2.27	-184.69	13.41	297.69	-	-
CH ₄ -TBME+DDBAC	8	3.58	-32.19	9.24	-70.28	10.71	156.18	13.57	8.91

注: *来自文献[13]。

DDBAC 后,水溶液不再分层,而是呈乳浊液状。添加了表面活性剂后, TBME-H₂O 溶液表面张力下降,在 TBME 水溶液中,观察到一些有趣现象^[19]。与水合物在降温阶段只少量生成(具体生成温度为 -6.72 ℃)和升温段大量生成的情况不同,如图 3 所示,在添加 DDBAC 后,在外推始点温度 -8.57 ℃ 时大量结晶,生成时间 0.8 h,生成热为 -277.86 J/g(峰 1)。对应地,在升温阶段外推起始点 -2.92 ℃ 和 -2.22 ℃ 出现一对双峰(峰 2),双峰反应热分别为 57.691 J/g 和 205.585 J/g,这对应于两种结构的冰融化过程^[20]。值得注意的是,在 DDBAC 存在的条件下,冰的融化点降低了,峰 1 对应于降温过程中的结冰现象。

冰融化后,产生了一些自由水,随后观察到有水合物的生成(峰 3),其外推始点温度为 3.58 ℃,生成热为 -32.19 J/g。另外,在水合物分解前又观察到水合物的再生成现象(峰 4),此时生成峰外推始点温度为 9.24 ℃,生成热为 -70.28 J/g,由于冰融化产生自由水多,再生成水合物的量也相应增加。

体系对应水合物分解峰为一组峰(峰 5),分峰拟合为 3 个单峰:第一个分解峰外推起始点温度为 10.71 ℃,分解时间 1.8 h,与 I 型甲烷水合物 8.0 MPa 的相平衡条件相近^[1],此时生成的水合物为 I 型甲烷水合物,分解热为 156.18 J/g,占比 68.81%(宏观计算,忽略不同水合物分解热的差异,下同);第二个分解峰外推始点温度为 12.16 ℃,与该压力条件下甲烷 II 型水合物相平衡温度接近^[14],为 II 型甲烷水合物,分解时间 1.7 h,分解热为 61.87 J/g,占比 27.26%;第三个分解峰外推始点温度为 13.57 ℃,与 H 型 TBME-CH₄ 水合物相平衡温度 13.41 ℃ 接近,分解

时间 0.8 h,分解热为 8.91 J/g,占比 3.93%。

可见虽然 DDBAC 使得 TBME-H₂O 不再油水分离,但阻碍了 CH₄ 分子油相中的溶解,在降温段大量结晶过程中水合物伴随着生成。由于 DDBAC 的抗团聚性,使得水合物颗粒相互分离,导致总水合物生成量有所减少,仅为 CH₄-TBME-H₂O 体系生成量的 51.05%。与非离子型表面活性剂通过降低表面张力,提高了气体水合物生成速率,从而促进了 H 型水合物生成不同, DDBAC 大幅度抑制了气体水合物的生成^[19]。此外, DDBAC 的加入对水合物的生成类型和结构也有较大影响,不同于 H₂O-TBME-CH₄ 体系仅生成 H 型 TBME-CH₄ 混合水合物,在 DDBAC-TBME-CH₄-H₂O 体系内,3 种常见的水合物结构均有形成,且生成的 I 型、II 型和 H 型含量依次减小。

2.3 表面活性剂对 CH₄-MCH-H₂O 体系的影响

甲基环己烷(MCH)不溶于水,与 TBME 相似,其仅与水混合时位于水层上部,当添加 0.001 g 的 DDBAC 后, MCH-H₂O 体系形成乳浊液,不再分层。水、MCH、CH₄ 分子充分接触,由图 4 可见在降温段水合物快速生成,此时外推始点温度为 -6.46 ℃,生成时间为 1.8 h,反应热为 -34.69 J/g。在我们前期工作中,由于 MCH 将水与甲烷隔离的效果,在 6.0、8.0 MPa 时降温与升温阶段水合物均不生成,当压力 10.0 MP 时,降温阶段水合物的生成温度在 0.54 ℃,生成过程持续 3 h,生成峰热量为 -21.99 J/g。这是 MCH 的疏水相互作用限制了主-客接触,导致初始水合物形成动力学减慢^[21]。但当 DDBAC 加入时,由于 DDBAC 的抗凝性,使得 MCH-CH₄ 水合物首次生成的温度大幅度降低,且也未见升温阶段的大量生成。

水合物分解前第二个生成峰温度为 10.19 ℃,反应时间 0.6 h,反应热 -1.11 J/g。与甲基环己烷水溶液的再生成温度相近,但生成量略大一些。升温阶段有两组分解峰,第一组为单峰,分解峰外推始点温度为 10.97 ℃,反应时间 0.6 h,反应热 18.86 J/g,与 I 型甲烷水合物 8.0 MPa 的相平衡条件相近^[1],该部分 I 型甲烷水合物占比 27.65%。第二组分解峰拟合后可见 3 个峰:第一个分峰外推始点温度为 12.785 ℃,与该压力条件下 II 型水合物相平衡温度接近^[14],为甲烷 II 型水合物,分解热为 5.11 J/g,占比 7.49%;第二和三个分峰外推始点温度分别为 14.55 ℃ 与 14.65 ℃,与该条件下 H 型 MCH-CH₄ 水合物相平衡温度接近^[22-23],为 H 型 MCH-CH₄ 水合

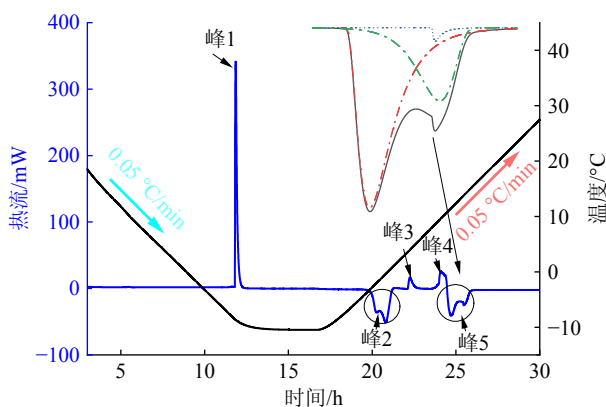


图 3 DDBAC-TBME-CH₄-H₂O 体系水合物生成分解典型热流曲线

Fig.3 Typical heat flow of hydrate formation and dissociation in the DDBAC-TBME-CH₄-H₂O system

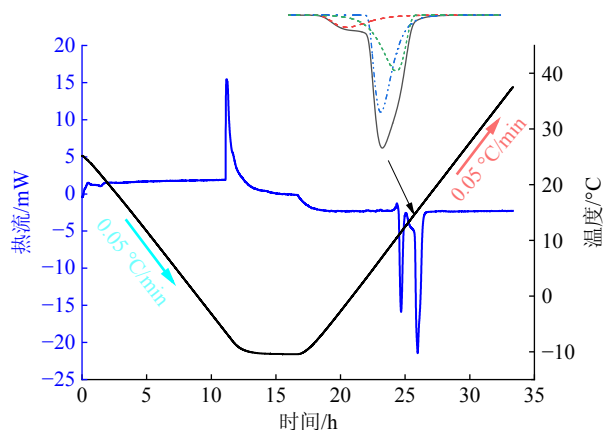


图4 DDBAC-MCH-CH₄-H₂O 体系水合物生成分解典型热流曲线

Fig.4 Typical heat flow of hydrate formation and dissociation in the DDBAC-MCH-CH₄-H₂O system

物,两者分解热分别为 24.50、18.74 J/g,总占比 63.39%。

DDBAC 的添加对 MCH-CH₄ 水合物生成条件影响较大,降低了气体水合物的生成温度。虽然水合物在降温阶段大量生成,但总的水合物生成量却大幅度减少,仅为 MCH-H₂O-CH₄ 体系的 18.55%。此外, DDBAC 的添加对生成的水合物结构和类型影响也较大,不同于 MCH-CH₄-H₂O 体系生成 3.32% II 型 MCH-CH₄ 混合水合物和 96.68% H 型 MCH-CH₄ 混合水合物, DDBAC-MCH-CH₄-H₂O 体系内, I 型甲烷水合物生成量为 27.65%, II 型甲烷水合物生成量为 7.49%, H 型 MCH-CH₄ 混合水合物生成量为 63.39%。

2.4 表面活性剂对 CH₄-CP-H₂O 体系的影响

与 MCH 类似, 环戊烷 (CP) 不溶于水, 密度较低, 在分层的 CP-H₂O 体系内添加 0.001 g 的 DDBAC 后, 体系将形成乳液, 不再分层。由于水、环戊烷与甲烷分子的充分接触, 由图 5 可知在降温段水合物也快速生成, 生成峰外推始点温度为 -5.16 °C, 生成时间为 3.4 h, 反应热为 -113.961 J/g。与 CP-H₂O 体系内仅在降温段的 -5.59 °C 处有一个小的生成峰不同, 添加 DDBAC 后, 降温阶段的水合物的生成量大幅度增加。

Zhang 等^[24] 利用高压 DSC 研究了 THF 促进水合物储氢机理, 发现 THF 浓度对 II 水合物生成机理的影响: ① THF 浓度在 2.4%~3.5% 时, THF 在溶液中快速占有 5¹²6⁴ 笼并生成 II 型 THF 水合物, 在这个过程中, THF 水合物在气液界面成膜, 触发生成 THF-H₂ 水合物, H₂ 占有 5¹² 笼、THF 占有 5¹²6⁴ 笼; ② 当 THF 浓度在 4.5%~5.56% 时, THF 优先在气液

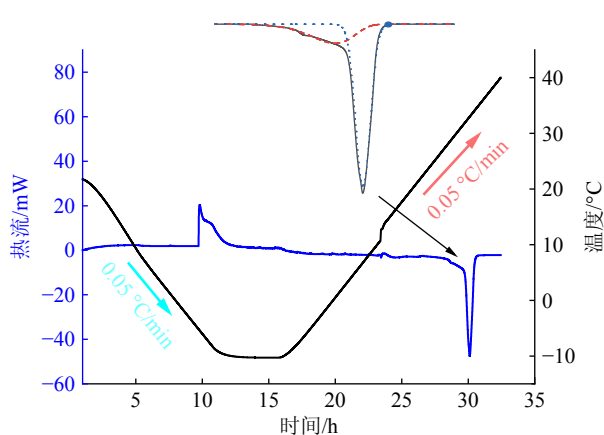


图5 DDBAC-CP-CH₄-H₂O 体系水合物生成分解典型热流曲线

Fig.5 Typical heat flow of hydrate formation and dissociation in the DDBAC-CP-CH₄-H₂O system

界面处生成 THF 水合物, 仅有限的 H₂ 能够进入水合物笼形成 THF-H₂ 水合物, 因此 THF 水合物是主体。Yu 等^[25] 通过 ¹³C NMR 定量 CP-CH₄ 水合物生成过程, 提出了 CP 存在条件下 CH₄ 水合物的生成机理: ① CP 与水快速生成 II 型 CP 水合物; ② CP 水合物与甲烷分子生成 II 型甲烷水合物、II 型 CP-CH₄ 水合物 (CH₄ 在 5¹² 笼、CP 在 5¹²6⁴ 笼)、II 型 CP-CH₄ 混合水合物 (CH₄ 在 5¹² 笼、CH₄ 与 CP 在 5¹²6⁴ 笼); ③ 一部分 II 型甲烷水合物分解为 CH₄ 和 H₂O; ④ CH₄ 与 II 型 CP-CH₄ 水合物, 进一步生成 II 型甲烷水合物、CP 分子和 II 型 CP-CH₄ 混合水合物; ⑤ II 型甲烷水合物转化为 I 型甲烷水合物。添加 DDBAC 分解前的水合物生成峰外推始点温度为 19.43 °C, 再生成时间 1.25 h, 生成热仅为 -0.85 J/g, 表明此时水合物再生成量较少。升温阶段有一组分解峰, 分峰拟合为两个峰: 第一个峰外推始点温度为 25.04 °C, 分解时间 2.9 h, 分解热为 38.36 J/g, 第一峰可能为 II 型 CP-CH₄ 混合水合物 (CH₄ 在 5¹² 笼、CH₄ 与 CP 在 5¹²6⁴ 笼)^[25], 占比为 24.86%; 第二个峰外推始点温度为 29.5 °C, 为 II 型 CP-CH₄ 水合物分解, 分解时间 1.5 h, 分解热为 115.3 J/g, 占比 75.04%。可见添加了表面活性剂 DDBAC 后, CH₄ 在液相中的溶解度降低, 生成机理有一定程度的改变, 没有 I 型或 II 型 CH₄ 水合物生成或稳定存在。DDBAC 添加后 CP 水溶液不分层, CP、CH₄、H₂O 能较好接触, 达到冷驱动力条件时就能大量生成水合物。但因 DDBAC 降低了 CH₄ 在水溶液中的溶解度和抗团聚性, 总的水合物生成量大幅度减少, 生成量仅为 H₂O-CP-CH₄ 体系的 50.53%。此外, DDBAC 的添加对水合物的形成结构影响也较大, 添加 DDBAC 后

没有纯甲烷水合物生成,更多生成的是 II 型 CP-CH₄ 水合物。

3 结论

本文利用高压微量热仪研究了低剂量阳离子表面活性剂十二烷基二甲基苄基氯化铵(DDBAC)对不同油水分离体系的甲烷水合物生成与分解过程的影响,研究选用了 TBME-H₂O、MCH-H₂O、CP-H₂O 体系及对比实验纯水。实验结果表明,低剂量 DDBAC 对纯水中甲烷水合物的生成量影响较小,对形成的水合物结构有一定影响,更倾向于只生成 I 型甲烷水合物。而低剂量 DDBAC 对 TBME-H₂O、MCH-H₂O、CP-H₂O 油水分离体系甲烷水合物及甲烷混合水合物的生成与分解过程影响显著。

(1) DDBAC 使得 TBME-H₂O 体系总水合物生成量有所减少,生成量为 TBME-CH₄-H₂O 体系的 51.05%。对水合物的生成类型和结构也有非常大的影响,不同于 H₂O-TBME-CH₄ 体系仅生成 H 型 TBME-CH₄ 混合水合物, DDBAC-TBME-CH₄-H₂O 体系生成 68.81% 的 I 型甲烷水合物、27.26% 的 II 型甲烷水合物以及 3.93% 的 H 型 TBME-CH₄ 混合水合物。

(2) DDBAC 使得 MCH-H₂O 的添加对水合物生成影响较大,降低了气体水合物的生成温度,使得水合物形成需要更大的冷驱动力。DDBAC 虽然能使水合物在降温阶段大量生成,但整个过程水合物总生成量降低,仅为 MCH-CH₄-H₂O 的 18.55%。DDBAC 的加入对生成的水合物结构和类型影响也较大,不同于 MCH-CH₄-H₂O 体系生成 3.32% II 型 MCH-CH₄ 混合水合物和 96.68% H 型 MCH-CH₄ 混合水合物, DDBAC-MCH-H₂O-CH₄ 体系生成 I 型甲烷水合物 27.65%, II 型甲烷水合物 7.49%, H 型 MCH-CH₄ 混合水合物 63.39%。

(3) DDBAC-CP-CH₄-H₂O 体系,水合物在降温阶段大量生成,但生成量仅为 CP-CH₄-H₂O 体系的 50.53%。DDBAC 的加入对水合物生成机理影响较大,添加 DDBAC 后无纯甲烷水合物生成, II 型 CP-CH₄ 水合物中 24.86% 为 CP-CH₄ 混合水合物(CH₄ 在 5¹² 笼、CH₄ 与 CP 在 5¹²6⁴)。

(4) DDBAC 减小了甲烷在油相中的溶解度,较大幅度减少了水合物的生成量,使得 TBME、MCH 体系易生成纯甲烷水合物, CP 体系生成结构更为复杂的混合型水合物。

参考文献 (References)

- [1] Sloan E D, Koh A C. Clathrate hydrates of natural gases (Third Edition) [M]. Chemical industries, 2008.
- [2] Wu N Y, Li Y, Chen Q, Liu C, Jin Y, Tan M, Dong L, Hu G. Sand production management during marine natural gas hydrate exploitation: review and an innovative solution[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(6): 4617-4632.
- [3] Zhao X, Fang Q, Qiu Z, Mi S, Wang Z, Geng Q, Zhang Y. Experimental investigation on hydrate anti-agglomerant for oil-free systems in the production pipe of marine natural gas hydrates[J]. *Energy*, 2022, 242(1): 122973.
- [4] Tao S, Li X, Wang X, Wei Y, Jia Y, Ju J, Cheng Y, Wang H, Gong S, Yao X. Facile Synthesis of Hierarchical Nanosized Single-Crystal Aluminophosphate Molecular Sieves from Highly Homogeneous and Concentrated Precursors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(9): 3455.
- [5] Kalogerakis N, Jamaluddin A, Dholabhai P, Bishnoi P. Effect of surfactants on hydrate formation kinetics[C]//The proceedings of the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. New Orleans, 1993: SPE-25188-MS.
- [6] Erfani A, Varaminian F, Mohammadi M. Gas hydrate formation inhibition using low dosage hydrate inhibitors[C]// The Proceedings of 2nd National Iranian conference on gas hydrate (NICGH). Semnan, 2013.
- [7] Nagappayya S K, Lucente-Schultz R M, Nace V M, Ho V M. Anti-agglomerant hydrate inhibitors: The link between hydrate-philic surfactant behavior and inhibition performance[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 60(2): 351-355.
- [8] Shi L, He Y, Lu J, Liang D. Effect of dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride on CH₄ hydrate growth and agglomeration in oil-water systems[J]. *Energy*, 2020, 212: 118746.
- [9] Wu N Y, Liu C L, Hao X L. Experimental simulations and methods for natural gas hydrate analysis in China[J]. *J China Geology*, 2018, 1(1): 61-71.
- [10] Alavi S, Ripmeester J A. Clathrate Hydrates: Molecular Science and Characterization[M]. John Wiley & Sons, 2022.
- [11] Dalmazzone D, Hamed N, Dalmazzone C, Rousseau L. Application of high pressure DSC to the kinetics of formation of methane hydrate in-water-in-oil emulsion[J]. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2006, 85(2): 361-368.
- [12] Ma S, Zheng J N, Lv X, Li Q, Yang M, Song Y C. DSC measurement on formation and dissociation process of methane hydrate in shallow sediments from South China Sea[J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 5421-5426.
- [13] Xu C G, Yan R, Fu J, Zhang S H, Yan K F, Chen Z Y, Xia Z M, Li X S. Insight into micro-mechanism of hydrate-based methane recovery and carbon dioxide capture from methane-carbon dioxide gas mixtures with thermal characterization[J]. *Applied Energy*, 2019, 239: 57-69.
- [14] Fu J, Mo J M, Liu S J, Yi W Z, Yu Y S, Wu N Y, Chen X L, Su Q C, Li X S. Thermodynamic characteristics of methane hydrate formation in high-pressure microcalorimeter under different reaction kinetics[J].

- Fuel, 2023, 332(1): 126072.
- [15] Schicks J M, Ripmeester J A. The coexistence of two different methane hydrate phases under moderate pressure and temperature conditions: Kinetic versus thermodynamic products[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(25): 3310-3313.
- [16] J Dalmazzone C, Herzhaft B, Rousseau L, Le Parlouer P, Dalmazzone D. Prediction of gas hydrates formation with DSC technique. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 2003.
- [17] J Hu S, Vo L, Monteiro D, Bodnar S, Prince P, Koh CA. Structural effects of gas hydrate antiagglomerant molecules on interfacial interparticle force interactions. *Langmuir*. 2021;37(5): 1651-1661.
- [18] Susilo R, Ripmeester J A, Englezos P. Characterization of gas hydrates with PXRD, DSC, NMR, and Raman spectroscopy[J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(15): 3930-3939.
- [19] Erfani A, Varaminian F. Experimental investigation on structure H hydrates formation kinetics: Effects of surfactants on interfacial tension. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;225: 636-644.
- [20] 陈光进, 孙长宇, 马庆兰. 气体水合物科学与技术 [M]. 化学工业出版社, 2020. [CHEN Guangjin, SUN Changyu, MA Qinglan. Gas hydrate science and technology[M]. 化学工业出版社, 2020.]
- [21] Lee JD, Susilo R, Englezos P. Kinetics of structure H gas hydrate. *J Energy & fuels*. 2005;19(3): 1008-1015.
- [22] Mohammadi A H, Richon D. Equilibrium Data of Methyl Cyclohexane + Hydrogen Sulfide and Methyl Cyclohexane + Methane Clathrate Hydrates[J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2010, 55(1): 566-569.
- [23] Nakamura T, Makino T, Sugahara T, Ohgaki K. Stability boundaries of gas hydrates helped by methane—structure-H hydrates of methylcyclohexane and cis -1, 2-dimethylcyclohexane[J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58: 269-273.
- [24] Zhang J, Li Y, Yin Z, Zheng XY, Linga P. How THF Tunes the Kinetics of H₂-THF Hydrates? A Kinetic Study with Morphology and Calorimetric Analysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2023.
- [25] Yu Y-S, Li X-S. Metastable structure II methane hydrate: A bridge to obtain high methane uptake in the presence of thermodynamic promoter[J]. *Chemical Engineering Journal*. 2023;477: 147127.