

Microscopic Structure Researches in Formation and Dissociation Process of Natural Gas Hydrate

Honggang Mi¹, Dengwei Li², Hao Lei¹, Mingjun Li¹, Xiaosong Yang³

¹Zhanjiang Branch of CNOOC, Zhanjiang Guangdong

²Sinopec International Exploration and Production Corporation, SINOPEC, Beijing

³Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing

Email: migh@cnooc.com.cn

Received: Feb. 7th, 2018; accepted: Feb. 21st, 2018; published: Feb. 28th, 2018

Abstract

The natural gas hydrates is considered as the most promising alternative energy. It has many characteristics such as high energy density, large scale, shallow burial and superior physical and chemical conditions. In this paper, the experimental methods are used to study the formation and decomposition of natural gas hydrate. Gas sample 1 and gas sample 2 have different gas components. In the Raman spectrum experiment, the gas hydrate formed by gas sample 1 and gas samples 2, is basically in the same curve. The strong peak is in 2953 cm^{-1} , and the small peaks are in 2874 cm^{-1} and 2891 cm^{-1} , respectively. Structure II type of natural gas hydrate are judged. Moreover, using high pressure DSC, natural gas hydrate formation and decomposition rules in kinetic inhibitors of (Luvicap EG) and synergistic agent (PEO) were researched.

Keywords

Natural Gas Hydrate, Raman Spectroscopy, DSC, Kinetic Inhibitor

天然气水合物生成及分解的微观实验研究

米洪刚¹, 李登伟², 雷昊¹, 李明军¹, 杨小松³

¹中海石油(中国)有限公司湛江分公司, 广东 湛江

²中国石化集团国际石油勘探开发有限公司, 北京

³中国石化石油勘探开发研究院, 北京

Email: migh@cnooc.com.cn

收稿日期: 2018年2月7日; 录用日期: 2018年2月21日; 发布日期: 2018年2月28日

文章引用: 米洪刚, 李登伟, 雷昊, 李明军, 杨小松. 天然气水合物生成及分解的微观实验研究[J]. 地球科学前沿, 2018, 8(1): 173-178. DOI: 10.12677/ag.2018.81018

摘要

天然气水合物在我国南海海域具有广泛的分布,具有能量密度高、规模大、埋藏浅、成藏物化条件优越等诸多特点,是最有前途的可替代能源。本文采用实验手段,对天然气水合物生成及分解过程进行微观实验研究。在拉曼光谱测试中,不同组分的气样1和气样2生成的天然气水合物形态基本一致,强峰在 2953 cm^{-1} ,小峰在 2874 cm^{-1} 和 2891 cm^{-1} ,可判断其为II型结构天然气水合物。同时,利用高压型差示扫描量热仪,对气样1在纯水和动力学抑制剂(Luvicep EG)和增效剂(PEO)条件下形成天然气水合物和分解天然气水合物的规律进行研究。

关键词

天然气水合物, 拉曼光谱, 差示扫描量热仪, 动力学抑制剂

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

天然气水合物在我国南海海域具有广泛的分布,具有能量密度高、规模大、埋藏浅、成藏物化条件优越等诸多特点[1] [2],是最有前途的可替代能源。天然气水合物的生成及分解研究,尤其是其生成及分解过程中的微观研究制约了天然气水合物开发进程,但目前在国内鲜有这样的实验研究。因此,很有必要研究天然水合物生成及分解过程中的微观实验,本文从实验方面着重研究了拉曼光谱和差示扫描量热仪等内容。

2. 天然气水合物拉曼光谱实验研究

拉曼散射是光通过介质时由于入射光与分子运动相互作用而引起的频率发生变化的散射。拉曼光谱技术在天然气水合物的研究主要是从分子层面上通过考察客体分子的化学键(如 C-C 键、C-H 键)和水分子的化学键(O-H)来获取水合物的结构信息以及环境因素变化对水合物的影响[3] [4]。

气样 1 和气样 2 天然气取自气田现场。HP6890 气相色谱仪对气样 1 和气样 2 的分析结果见表 1。实验采用可以快速拆卸的小型高压釜在 3 MPa 分别生成甲烷水合物、乙烷水合物、气样 1 和气样 2 水合物样品,将天然气水合物生成结束后的反应釜用液氮冷却,再排空釜内气体,快速拆卸反应釜,取出天然气水合物样品放在液氮中保存。由于天然气水合物处于亚稳定状态,用激光拉曼光谱测定水合物的关键是确保水合物在测定的过程中不会发生分解,因此采用液氮浴冷却天然气水合物样品。

实验采用的仪器有激光光源(Ventus 532 型的二极管泵浦固体激光器)、Renishaw 公司生产的 inVia 型

Table 1. The composition of natural gas sample 1 and sample 2

表 1. 气样 1 和气样 2 的组分表, %

组分	C1 (%)	C2 (%)	C3 (%)
天然气气样 1	93.95	5.16	0.88
天然气气样 2	90.46	7.57	1.97

拉曼光谱仪、显微镜、三维移动载物平台等。如图 1 所示, 装置底部固定金属棒, 棒上端有槽沟且与上沿基本持平, 装置上有石英玻璃窗。液氮注入装置后形成液氮浴, 用于保持天然气水合物样品稳定, 水合物样品放入金属棒的小槽内。样品照射区激光功率密度为 $3.1 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$, 并用单晶硅(520 cm^{-1})对拉曼光谱进行校正, 光信号采集积分时间为 1 s, 每个图谱累积扫描 5 次得到, 测定甲烷水合物、乙烷水合物、气样 1 和气样 2 天然气水合物样品的拉曼光谱图。

水分子形成的孔穴越小, 气体分子与水分子间的作用力就越大, 对应的拉曼峰的位移就越大。同时, 拉曼光谱强度与分子密度成正比, 由于不同类型天然气水合物晶体的孔穴种类和数量不一样, 故根据拉曼谱峰的位置和强度, 可判断水合物的类型。甲烷水合物的强峰在 2904.8 cm^{-1} , 小峰在 2915 cm^{-1} ; 乙烷水合物的强峰出现在 2884 cm^{-1} 和 2938 cm^{-1} 。实验结果与前人研究结果一致[5] [6] [7] [8]。

气样 1 和气样 2 生成的天然气水合物形态基本一致, 见图 2, 强峰在 2953 cm^{-1} , 小峰在 2874 cm^{-1} 和 2891 cm^{-1} , 这主要是其气体组分引起的。从拉曼谱图上可判断气样 1 和气样 2 生成的天然气水合物为 II 型结构天然气水合物。

3. 天然气水合物高压型差示扫描量热仪分析

实验采用法国塞塔拉姆公司专业生产的 HP- μ DSC VII 高压型差示扫描量热仪, 其具有 2 个 1 毫升(直

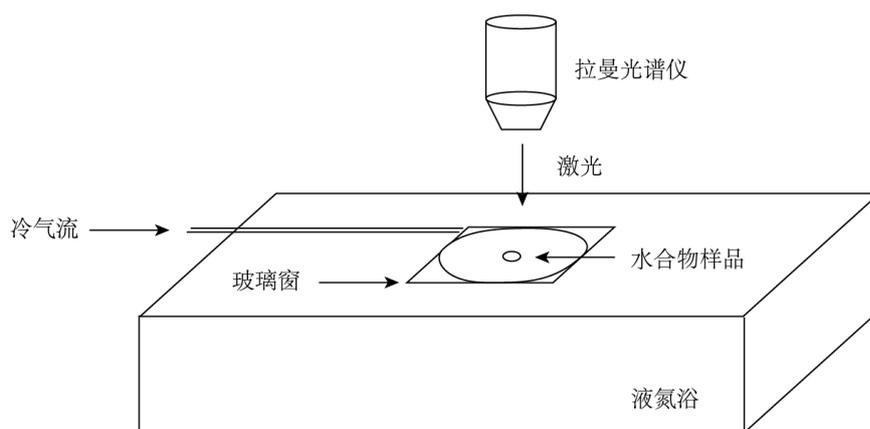


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus for measuring gas hydrate by micro laser Raman spectroscopy

图 1. 显微激光拉曼光谱测定天然气水合物实验装置示意图

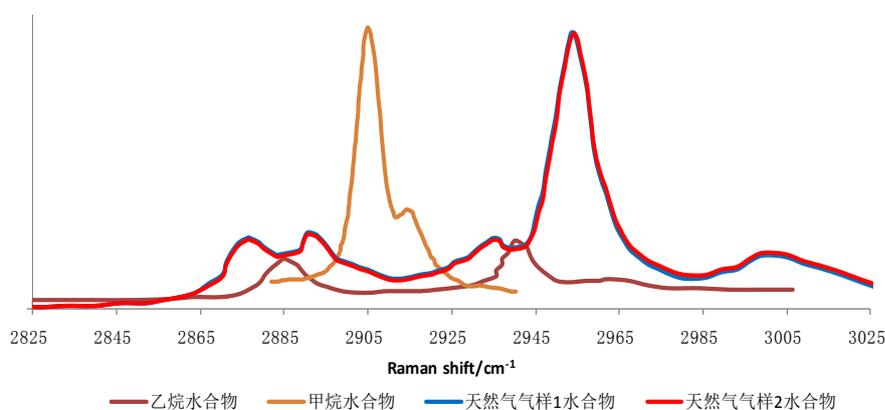


Figure 2. Raman spectra of natural gas hydrates for gas sample 1 and sample 2

图 2. 气样 1 和气样 2 天然气水合物的拉曼光谱图

径约 10 毫米)的测量池,可以在高压下进行实验,最大工作压力 40 MPa,温度范围为 $-40^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。实验气用气样 1,在 4 根直径 2.3 毫米、长度 1 厘米的毛细管中进行天然气水合物的生成和分解实验。实验试剂有纯水、动力学抑制剂 Luvicap EG、增强剂:聚氧化乙烯(PEO)。

3.1. 天然气水合物生成实验

天然气生成天然气水合物是一个放热过程[9],天然气水合物形成时毛细管内会有热量放出,形成正峰值;天然气水合物分解时毛细管内会有热量吸收,形成负峰值。

“记忆”样本被定义为一个样本在一个实验中,先前已形成过天然气水合物,后分解的溶液。在纯水和“记忆”水中的天然气水合物生成和分解的差热分析如图 3 所示。天然气水合物在纯水中的成核时间对应的是 -12.5°C ,在“记忆”水中为 -2.8°C 。在“记忆”水中天然气水合物的成核温度较高,更容易形成天然气水合物。

在纯水、Luvicap EG 液、Luvicap EG + PEO 液等体系中,抑制剂的强度逐渐增加,天然气水合物生成的诱导时间也在持续增加。同时,在没有添加抑制剂时,天然气水合物热流量升高的区域很宽,这是天然气水合物持续生成导致的;添加动力学抑制剂后,热流量所对应的区间很小。PEO 和 Luvicap EG 混合液比 Luvicap EG 单独更能降低天然气水合物的生成(图 4)。

动力学抑制剂主要是通过高分子的吸附发生作用的[10]。抑制剂的高分子侧链基团进入天然气水合物笼形空腔,可以在天然气水合物表面形成氢键,进一步吸附在天然气水合物表面,并进而从空间上阻止天然气分子(客体分子)进入天然气水合物空腔。所以,Luvicap EG 和 Luvicap EG + PEO 的基团能与天然气水合物表面形成氢键,一定程度上破坏了天然气水合物分子链间的链接作用,进而阻止天然气分子进入天然气水合物笼形成天然气水合物。

同时,Luvicap EG 中比纯水中形成的天然气水合物要多,表明 Luvicap EG 可以有效减少天然气水合物的成核,但一旦形成天然气水合物晶体,它的抑制作用就有限了。因为这些高分子化合物的存在可能为天然气水合物的生长提供成核的基础。

3.2. 天然气水合物分解实验

在纯水、Luvicap EG 液、Luvicap EG + PEO 液等体系中生成天然气水合物后,以 $0.25^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升高温度,测量到天然气水合物分解过程中的热流量变化,见图 5。

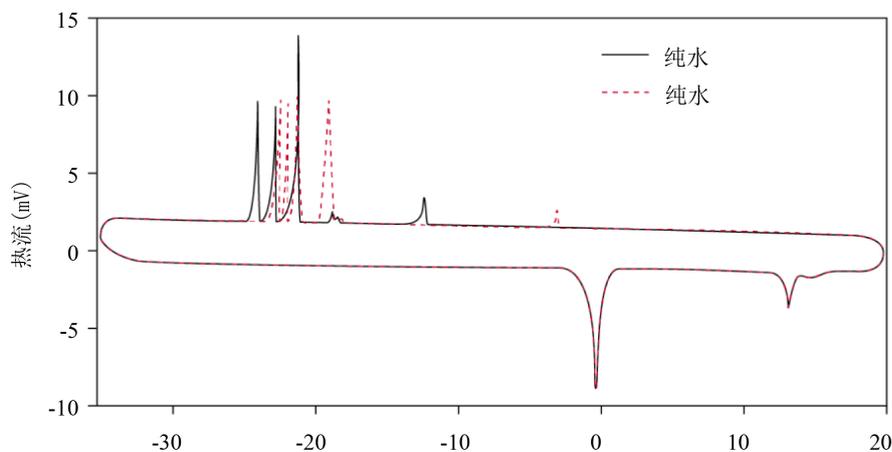


Figure 3. Differential thermal analysis of the formation and decomposition of natural gas hydrate in pure water and “memory” water

图 3. 纯水和“记忆”水中的天然气水合物生成和分解的差热分析

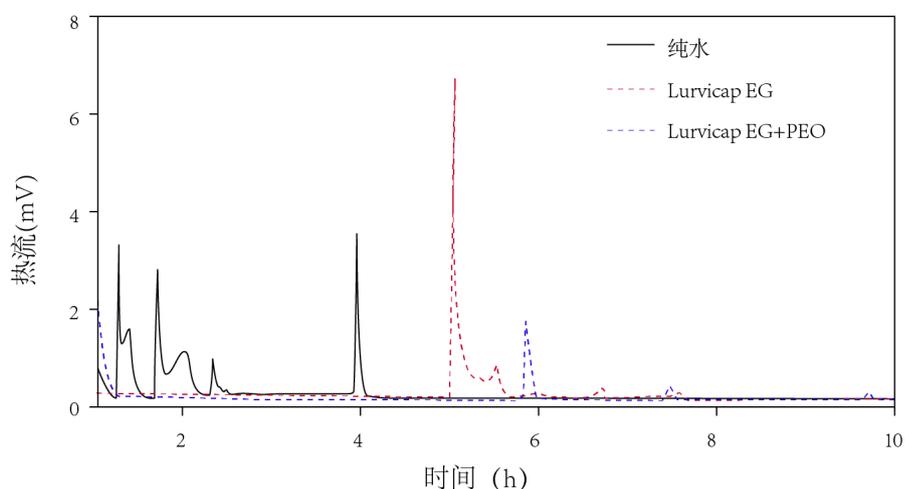


Figure 4. Differential thermal analysis of gas hydrate in pure water, Lurvicap EG water, Lurvicap EG + PEO water

图 4. 天然气水合物在纯水、Lurvicap EG 液、Lurvicap EG + PEO 液中生成时的差热分析

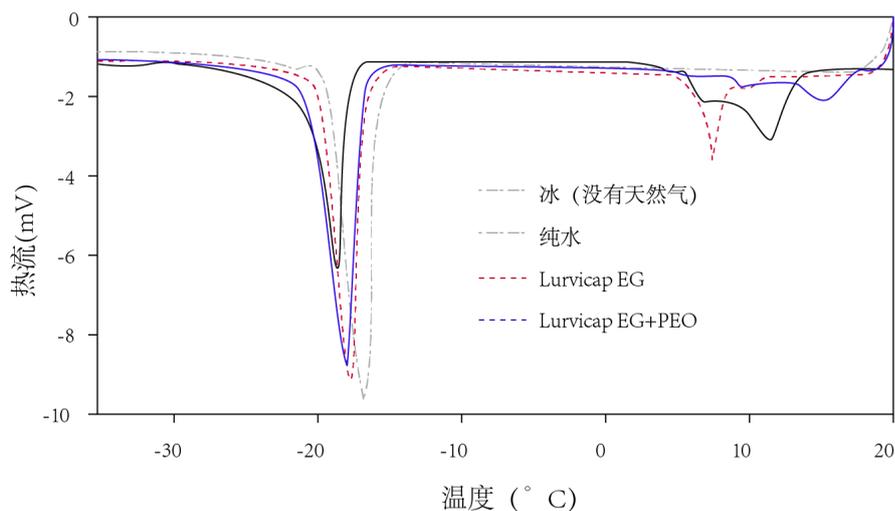


Figure 5. Differential thermal analysis of natural gas hydrate in the ice (no gas), pure water, Lurvicap EG water, Lurvicap EG + PEO water

图 5. 天然气水合物在冰(没有天然气)、纯水、Lurvicap EG 液、Lurvicap EG + PEO 液中分解时的差热分析

在升温过程中，在 0°C 附近的峰值表示冰的分解，在较高温度是的峰值表示天然气水合物的分解。在抑制剂 Lurvicap EG 中形成的天然气水合物的分解峰值出现在 $11.5^{\circ}\text{C}\sim 17^{\circ}\text{C}$ ，在 Lurvicap EG + PEO 抑制剂形成的天然气水合物的分解峰值出现在 $11.5^{\circ}\text{C}\sim 19^{\circ}\text{C}$ ，温度范围更大。

4. 结论

1) 对水合物进行了拉曼光谱测试。气样 1 和气样 2 生成的天然气水合物形态基本一致，强峰在 2953 cm^{-1} ，小峰在 2874 cm^{-1} 和 2891 cm^{-1} ，可判断其为 II 型结构天然气水合物。

2) 观察了在动力学抑制剂条件下，天然气水合物形成和分解的热量分析。Lurvicap EG 可以延迟天然气水合物成核过程，而一旦形成天然气水合物成核，则天然气水合物的量增加比较大；少量的 PEO 可

以增加 Luvicap EG 在天然气成核和生长的抑制作用；观察和测量了抑制剂条件下复杂的天然气水合物分解行为的热流量变化。

参考文献 (References)

- [1] 张烈辉, 李登伟, 熊钰, 等. 天然气水合物相平衡的实验研究[J]. 天然气工业, 2006, 26(03): 129-130+173.
- [2] 张鹏, 吴青柏, 蒋观利, 等. 不同颗粒介质内甲烷水合物形成反应特征[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(2): 265-272.
- [3] Uchida, T., Ohmura, R. and Hori, A. (2010) Raman Peak Frequencies of Fluoromethane Molecules Measured in Clathrate Hydrate. *The Journal of Physical Chemistry A*, **114**, 317-323 <https://doi.org/10.1021/jp908263s>
- [4] 李承峰. 封闭体系中甲烷水合物拉曼光谱定量分析实验研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013: 16-18.
- [5] 刘昌岭, 业渝光, 孟庆国, 等. 南海神狐海域及祁连山冻土区天然气水合物的拉曼光谱特征[J]. 化学学报, 2010(18): 1881-1886.
- [6] Uchida, T., Ohmura, R. and Hori, A. (2008) Critical Size for Guest Molecules to Occupy Dodecahedral Cage of Clathrate Hydrates. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 4719. <https://doi.org/10.1021/jp7114274>
- [7] 韩博, 张凌, 王童, 等. 不同剪切作用下水合物钻井液微观结构试验研究[J]. 地质与勘探, 2013(4): 760-769.
- [8] 韩博, 李承中, 范勇, 等. 水合物钻井液微观结构热传导分形模型研究[J]. 地质与勘探, 2012(4): 829-834.
- [9] 欧阳传湘, 马成, 唐海雄, 等. 深水天然气井水合物预测研究[J]. 特种油气藏, 2011(6): 109-112+130.
- [10] Sharifia, H., Ripmeesterb, J. and Walkerc, V.K. (2014) Kinetic Inhibition of Natural Gas Hydrates in Saline Solutions and Heptane. *Fuel*, **117**, 109-117.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-3967, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ag@hanspub.org