

文章编号 :1000-0550(2002)03-0519-05

甲烷水合物在 AlCl_3 溶液中的相平衡条件^①

郑艳红¹ 雷怀彦¹ 王 峰² 吴保祥¹

(中国科学院兰州地质研究所 气体地球化学国家重点实验室 兰州 730000) X 石油大学 北京昌平 102249)

摘 要 利用可视法测定了甲烷水合物在 AlCl_3 溶液中的三相平衡(甲烷水合物— AlCl_3 液相—甲烷气相)条件。 AlCl_3 溶液中甲烷水合物的生成压力为 4.040~8.382 MPa, 温度为 272.15~278.15 MPa。对相同摩尔浓度的 AlCl_3 和 KCl 溶液中甲烷水合物生成条件的抑制作用进行了讨论。并将实验结果与前人的研究数据进行了对比,通过统计分析得到一计算甲烷水合物相平衡压力与温度的经验公式,经计算所得结果与实验数据一致。研究认为 AlCl_3 溶液可以作为一种良好的抑制剂用于油气工业的输送管道中。

关键词 甲烷水合物 AlCl_3 溶液 相平衡

第一作者简介 郑艳红 女 1976 年出生 硕士 地球化学

中图分类号 TE122.1⁺1 **文献标识码** A

1 引言

因天然气中以甲烷占优势,天然气水合物又被称之为甲烷水合物(methane hydrate)。甲烷水合物中,大体上是每六个水分子包含一个甲烷分子,在理想情况下,其分子式为 $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$,该分子式不是表示已观测到的组成,而只表示一种极限。一般地,完全填满一种或两种类型的全部笼子是难以达到的。起初,人们研究甲烷水合物只是为了解决油气输送和设备的堵塞问题,抑制水合物的形成。随着人们对甲烷水合物的不断探索和认识,发现水合物的相平衡研究是人们认识和研究水合物以及水合物在其它相关领域的一个最基本最核心的研究问题之一。甲烷水合物相平衡的研究主要是通过实验模拟和数学预测方法确定水合物的相平衡条件。在储气设备、管道中形成水合物堵塞影响生产,甚至造成管线乃至整个油井报废;在海底和永久冻土带中形成的水合物一旦受到地质构造活动或气候影响会发生分解,释放出大量的甲烷,致使全球气候变暖,甚至造成海底滑坡、滑塌等地质灾害。因此,研究甲烷水合物的相平衡具有重要的实际意义。至今为止,人们对甲烷水合物的相平衡研究已比较深入,如 Robinson、Ng 和 Song^[10~13]等测量了气体水合物与醇类的相平衡数据;Knox^[14]、Kubota^[15]、Berez^[16]、Sloan^[17]、Bishnoi^[18]、Englezos^[4,8,19]、Dholabhai^[7,9]和 Tatsuo^[3]等都在含电解质体系气体水合物相平衡方面研究较为活跃,梅东海、Majumdar 等^[20,21]进行了气体

水合物在甲醇和盐类电解质中的相平衡。但几乎没有人利用 AlCl_3 作为阻化剂来研究其对甲烷水合物生成的阻化效应。本文的主要目的是研究和探讨不同浓度下的 AlCl_3 溶液对甲烷水合物稳定存在范围的影响。

2 实验与样品

2.1 仪器与实验条件

该实验装置主要由高压釜、恒温空气浴、温度压力测量仪表、搅拌系统及计算机数据自动采集系统五个部分组成,装置示意图参见图 1。

高压釜 为 JEFRI 高压蓝宝石全透明釜,内径为 25.4 mm,最大工作体积为 78 cm^3 (包括活塞和搅拌子),最大工作压力为 20 MPa,工作温度范围是 -90~150 $^{\circ}\text{C}$ 。高压釜为全透明,并配有 LG100H 型冷光源。高压釜中体系的压力由 JP-III 型高压手动计量泵调节,泵最大工作压力为 50 MPa。釜中还带有一个密封活塞,可将增压流体与实验体系隔开。本实验采用乙醇水溶液(体积比 1:1)做增压流体。

恒温空气浴 恒温空气浴采用 WGD4025A 型热平衡式高低温试验箱,温度由 KP1250B010 智能型数字可编程温度控制器进行调控。采用两个 Pt100 型铂电阻(精度为 0.1 $^{\circ}\text{C}$)作为温度感应元件,恒温空气浴内的控温精度和均匀度分别为 0.1 $^{\circ}\text{C}$ 和 0.3 $^{\circ}\text{C}$ 。

温度及压力测量仪表 高压釜内体系的温度由一个安装在高压釜底部端盖上的 Pt100 型精密铂电阻进行测量。精密铂电阻的测定信号通过 2800 型可变量

^① 国家自然科学基金项目(批准号:49973024),气体地球化学国家重点实验室基金项目(SJJ-01-02),中科院广州能源所水合物研究中心资助
收稿日期 2001-09-06

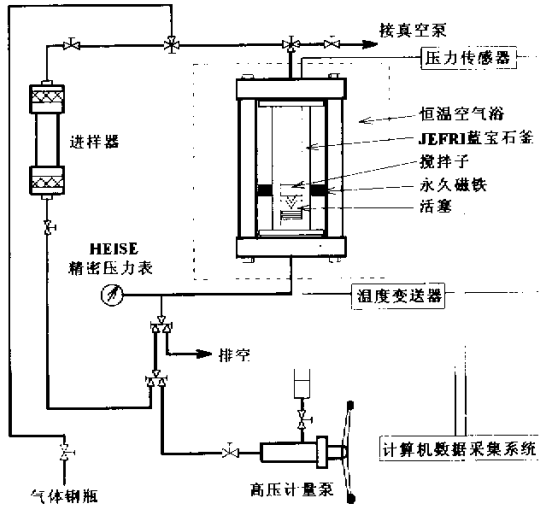


图 1 气体水合物条件测定实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental instrument on gas hydrates

程温度变送器与计算机数据采集系统相连接。

体系压力的测定由一个量程为 0~25 MPa 的 HEISE 精密压力表(精度为 0.1 级),并可由一个 STG98LC 型可变量程压力传感变送器将压力信号输出至计算机数据采集系统。

搅拌系统 安装在恒温试验箱顶部的直流变速电机,通过一个凸轮传动装置带动套在高压釜外的马蹄型永久磁铁,使之进行上下往复运动,高压釜内的磁性搅拌子则随着永久磁铁作相应的上下往复运动,从而完成对釜内体系的搅拌。搅拌速度可以根据实验要求进行调节。

计算机数据自动采集系统 该系统主要由数据自动采集板,整流滤波板和计算机三部分组成,可实现实验数据的采集及监控。

2.2 样品

实验所用的气体样品甲烷气来自北京氦普北分气体工业有限公司。甲烷气的纯度为 99.95%,其中含有的杂质气体为乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、异丁烷、氧气和氮气等。实验所用的液样主要是 10wt% 和 18wt% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液。 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体由北京化学试剂公司提供。溶液的配置是利用精密电子天平称量合适的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体和蒸馏水的量。电子天平的精度为 $\pm 0.1\text{mg}$ 。

2.3 甲烷水合物平衡条件的判识

鉴于水合物生成过程中存在一个较长的亚稳期,目前公认的平衡条件判断标准是:首先在较高压力、较

低温度下,使一定量的水合物晶体生成。然后,通过升温或降压的方法使水合物晶体分解。当体系中仅有微量水合物晶体时,保持体系状态不变。若温度和压力在较长时间内(4~6 小时以上)维持恒定且体系中仍有微量的水合物晶体,则此时的温度和压力即可认为是该体系水合物生成的平衡条件。

3 实验结果与讨论

3.1 理论基础

在甲烷水合物形成过程中,气体分子进入孔穴的程度并不是由于孔穴壁的碰撞所引起,而是液相中水分子之间的相互作用的结果。由此可见,气体分子进入孔穴的速率并不取决于水合物固相中的孔穴的占有程度,而是取决于气相中客体分子的逸度和液相中水分子的活度,通常人们^[2,17]将水合物形成速率可用下式来简单的表示:

$$\gamma_{\text{encl}} = K_{\text{encl}} f_{\text{g}}$$

K_{encl} 是与水的活度有关的速率系数。气体分子从孔穴中的释放速率,即解吸收速率可用下式来表示:

$$\gamma_{\text{des}} = K_{\text{des}} \theta$$

当整个系统处于平衡状态时,则有 $\gamma_{\text{encl}} = \gamma_{\text{des}}$

所以

$$\theta = K f_{\text{g}}$$

其中系数 $K = K_{\text{encl}}/K_{\text{des}}$ 。 θ 为客体分子在空穴中的占有分率, f_{g} 为客体分子在平衡各相中的逸度,客体分子的占有率越大,水合物就越趋于稳定。通常,在稳定的气体水合物中,客体分子的占有率 θ 的数值在 0.8~1.0 之间。

3.2 结果与讨论

首先对本实验装置和实验步骤进行校验以证实本实验测得的数据准确可靠。校验的参考体系采用甲烷+纯水,在温度 273.7~286.4K,压力 2.75~9.99 MPa 范围内测定了甲烷水合物在纯水水中的生成相平衡条件。测定结果^[22]和前人^[1,3,5]的实验数据对比(图 2),发现进行的实验是准确可靠的。通过实验我们测定了 8 组甲烷水合物在 AlCl_3 溶液中的相平衡数据(表 1)。实验结果表明, AlCl_3 溶液中甲烷水合物的相平衡压力较高,温度较低,这说明在含有 AlCl_3 溶液的地层中甲烷水合物稳定存在时需要较低的温度和较高的压力。并随着溶液浓度的增大(图 3),甲烷水合物在地层中稳定存在的温度降低,压力升高,甲烷水合物—甲烷— AlCl_3 溶液的三相平衡曲线向左移动的越多,水合物稳定存在区域降低而甲烷和 AlCl_3 溶液的区域扩大。将所得实验结果与相同摩尔浓度的 KCl 对比,发现相同摩尔浓度下, AlCl_3 对甲烷水合物的阻

表 1 不同浓度下的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中甲烷水合物的相平衡温度 T 、实验压力 P_{exp} 、利用经验公式计算得到的压力值 P_{calc} 以及 $\Delta P (= P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}})$ 值

Table 1 Experimental data on hydrate equilibrium conditions T , P_{exp} , the calculations (P_{calc}) using the empirical equation and ΔP of methane in aqueous electrolyte containing AlCl_3

	T (K)	P_{exp} /MPa	P_{calc} /MPa	ΔP
10wt% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	272.15	4.040	4.044	-0.004
	273.15	4.540	4.488	-0.052
	276.15	6.070	6.160	-0.090
	278.15	7.680	7.638	0.042
18wt% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	272.15	4.523	4.468	0.052
	273.15	4.921	4.948	-0.027
	276.15	6.675	6.750	-0.075
	278.15	8.382	8.340	0.042
10wt% $\text{KCl}^{(7)}$	269.16	1.83	1.856	-0.026
	272.16	2.59	2.577	0.013
	275.9	3.94	3.919	0.021
	278.96	5.56	5.571	-0.011

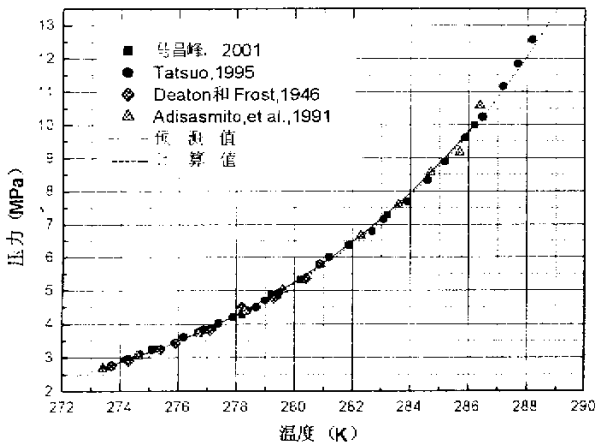


图 2 本实验装置所测数据与文献数据的结果比较

Fig. 2 Comparison of the experimental data and the data from the literature

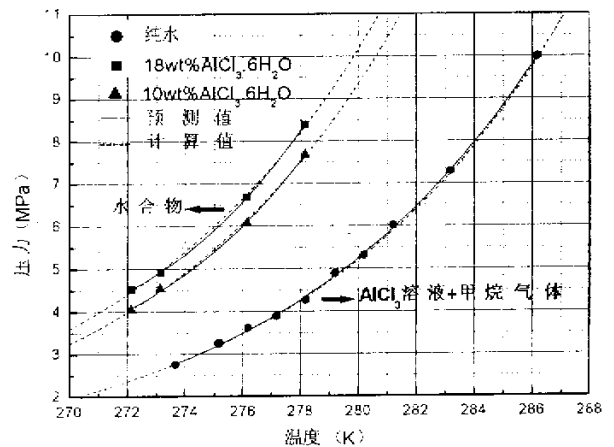


图 3 不同浓度下 AlCl_3 溶液中甲烷水合物的平衡温度和压力条件

Fig. 3 Experimental data, calculated using the empirical equation and predicted methane hydrate equilibrium conditions in the aqueous AlCl_3 solutions at different concentrations

表 2 常数 A 、 B 的匹配值

Table 2 Fitted values of constants A and B

水溶液	A	B
纯水 ⁽²²⁾	-7.8806	4.3441E07
10wt% $\text{KCl}^{(7)}$	-9.0846	4.9709E07
10wt% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-8.0089	4.6664E07
18wt% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-7.7360	4.5805E07

化效应比 KCl 的强(图 4)。经分析,这与溶液中水的活度系数有关。在水溶液中含有相同摩尔数的氯化物,随着离子电荷数的增多,水的活度系数降低,即 $\text{AlCl}_3 < \text{CaCl}_2 < \text{KCl}$ (图 5)。水的活度系数与水相中不同的盐离子引起的水的混乱度以及离子的表面电荷等有关。离子电荷数越多,表面电荷越大,离子与水分子之间的相互作用力越强,水的混乱度越明显,相应地水的活度越低。水的活度越低越不易形成水合物。因此, AlCl_3 溶液中甲烷水合物的生成条件要比 KCl 的高,并且水合物稳定存在的范围也小。

我们将实验结果并结合前人的研究数据进行对比,并经统计分析,获得经验方程如下:

$$\ln(P) = A + BT^3$$

其中 P 为压力(MPa), T 为温度(K), A 和 B 为

做统计分析时线性回归得到的两个常数。对不同的体系 A 、 B 具有不同的匹配值(表 2)。我们发现通过经验方程得到的数据与所测的实验数据基本吻合,标准误差的范围为 2.6%~7.9%,对比结果如图 2~4 所示。

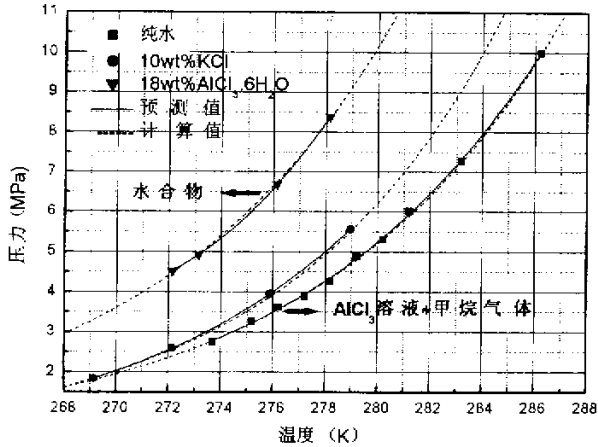


图 4 相同摩尔数的不同盐溶液的甲烷水合物相平衡条件

Fig. 4 Experimental data, calculated using the empirical equation and predicted methane hydrate equilibrium conditions in the aqueous AlCl_3 and KCl solutions at different concentrations

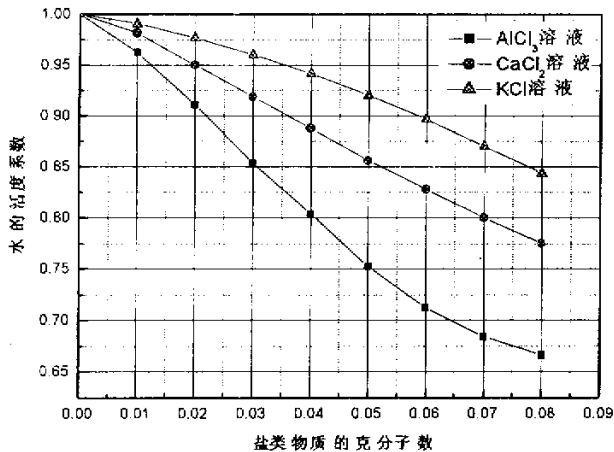


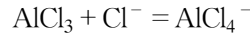
图 5 不同浓度下 KCl 、 CaCl_2 和 AlCl_3 溶液中水的活度系数^[6]

Fig. 5 Activity coefficient of water in brines of KCl , CaCl_2 , and AlCl_3 plotted at different concentrations

在图 2~4 中我们还利用 Englezos 和 Bishnoi^[4] 的数学模型计算了该实验体系的平衡条件,即温度和压力。该数学模型已被广泛用于单个或混合的电解质溶液中的相平衡条件计算。实验压力和预测的压力值的最大绝对误差是 5.9%。

另外,相同浓度的 AlCl_3 溶液因配置的时间不同而生成水合物的时间不同,即配置时间长的 AlCl_3 溶液不易生成水合物,即诱导期比较长,在实验中我们多次发现,配置时间长的 AlCl_3 溶液在 24 小时之内仍不

生成水合物,作者认为这是由于在水溶液中 AlCl_3 往往易形成卤络阴离子,即通过作为 Lewis 酸的金属的卤化物与作为碱的卤离子之间的反应可形成 AlCl_4^- 卤络阴离子:



AlCl_3 在水溶液中形成卤络阴离子 AlCl_4^- 后,这样的卤络阴离子 AlCl_4^- 在水溶液中和水又发生水合作用,即水解。这使得在合适的温度下合成水合物需要更高的压力,即水的活化的时间变长。具体原因有待于进一步探讨。根据这一点,再加之 AlCl_3 溶液中甲烷水合物较高的相平衡压力和较低的温度条件,我们不妨将 AlCl_3 看作一种抑制剂,将其用于油气工业中,抑制天然气输送管道中水合物的形成,以防止管道的堵塞。

4 结论

上述研究结果表明,在含有 AlCl_3 溶液的地层中甲烷水合物的生成压力较高,即 4.040~8.382 MPa,温度为 272.15~278.15 K,水合物稳定存在的范围较小。而且在相同摩尔浓度下, AlCl_3 的抑制作用较 KCl 强,即随着离子的电荷数的增加,水的活度降低,在相同条件下水合物生成的诱导期变长。在实验范围内通过统计分析获得的经验方程和实验数据基本吻合,同时利用 Englezos 和 Bishnoi^[4] 的数学模型计算了实验体系的温度和压力值,发现预测值、实验数据以及经验公式的计算值的吻合性很好,同时也揭示了该经验方程符合甲烷水合物相平衡条件的理论计算。

参考文献 (References)

- 1 Frost E M, Deaton W M. Gas hydrate composition and equilibrium data [J]. Oil and Gas J, 1946, 45: 170~178
- 2 Guang-Jin Chen, Tian-Min Guo. Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts [J]. Fluid Phase Equilibrium, 1996, 122: 43~65
- 3 Tatsuo Maekawa, Noboru Iami. Equilibrium conditions of methane and ethane hydrates in aqueous electrolyte solutions [J]. Geological Survey of Japan, 1995
- 4 Englezos P, Bishnoi P R. Prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions [J]. AIChE J, 1988, 34: 1718~1721
- 5 Adisasmito S, et al. Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures [J]. J Chem Eng Data, 1991, 36: 68~71
- 6 Aslejdssang, Ellen Stange. Calculation of gas hydrate equilibrium in presence of aqueous salt solutions using a new predictive activity model [C]. Annuals New York Academy of Sciences
- 7 Dholabhai P D, et al. Equilibrium conditions for methane hydrate formation in aqueous mixed electrolyte solutions [J]. Can J Chem Eng,

- 1991, 69 : 800–805
- 8 Englezos P, Bishnoi P R. Experimental study on the equilibrium ethane hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions [J]. I. & EC Research, 1991, 30 : 1 655~1 659
- 9 Dholhai P D, Bishnoi P R. Hydrate equilibrium conditions in aqueous electrolyte solutions : mixtures of methane and carbon dioxide [J]. J Chem Eng Data, 1994, 39 : 191~194
- 10 Robinson D B, Ng H-J. Research report RR-66 ; Gas Processors Association. Tulsa, OK ; 1983
- 11 Ng H-J, Robinson D B. Research Report RR-74 ; Gas Processors Association : Tulsa, OK, 1984
- 12 Ng H-J, Robinson D B. Fluid phase equilib. 1985, 21 : 145
- 13 Song K Y, Kobayashi R. Final hydrate stability conditions of a methane and propane mixture in the presence of pure water and aqueous solutions of methanol and ethylene glycol [J]. Fluid Phase Equilib, 1989, 47 : 295~308
- 14 Knox W G, Hess M, Jones G E, Smith H B. The hydrate process [J]. Chem. Eng. Prog. 1961, 57 : 66
- 15 Kubota H, Shimizu K, Tanaka Y, Makita T J. Dissociation heat transfer characteristics of methane hydrates [J]. Chem. Eng. Jpn., 1984, 17 : 423
- 16 Berecz E, Balla Acs M. Research report No. 37 (185-XI-1-1974 OGIL), NME, Technical university of heavy industry, Miskolc, Hungary, as summarized in : Gas Hydrates ; Studies in Inorganic Chemistry. Vol 4 ; New York : Elsevier, 1983. 343
- 17 Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases [M]. New York : Marcel Dekker, Inc. 1990
- 18 Bishnoi P R, Dholabhai P D. Experimental study on propane hydrate equilibrium conditions in aqueous electrolyte solutions [J]. Fluid Phase Equilibria, 1993, 83 : 455~462
- 19 Englezos P, Bishnoi P R. Formation condition in aqueous in electrolyte solution [J]. Eng. Chem. Res., 1991, 30 : 1 655~1 659
- 20 Mei Donghai, Liao Jian, Yang Jitao, Guo Tianmin. Hydrate formation of a synthetic natural gas mixture in aqueous solutions containing electrolyte, Methanol, and (Electrolyte + Methanol) [J]. J. Chem. Eng Data, 1998, 43 : 178~182
- 21 Majumadar A, Mahmoodaghdam E, Boshinoi P R. Equilibrium hydrate formation conditions for hydrogen, sulfide, carbon dioxide, and ethane in aqueous solutions of ethylene glycol and sodium chloride [J]. J. Chem. Eng. Data, 2000, 45 : 20~22
- 22 马昌锋. 水合物分离技术 [D]. 2001 [Ma Changfeng. The dissertation of the hydrates. [D]. 2001]
- 23 雷怀彦, 王先彬等. 天然气水合物研究现状与未来挑战 [J]. 沉积学报, 1999, 17 (3) : 493~498 [Lei Huaiyan, Wang Xianbin, et al. The research situation and future challenge on natural gas hydrates [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17 (3) : 493~498]
- 24 雷怀彦, 王先彬, 郑艳红等. 天然气水合物地质前景 [J]. 沉积学报, 1999, 17 : 846~853 [Lei Huaiyan, Wang Xianbin, Zheng Yanhong, et al. The geological perspective of natural gas hydrates [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17 (Suppl) : 846~853]

Phase Equilibrium of Methane Hydrates in the Presence of AlCl_3

ZHENG Yan-hong¹ LEI Huai-yan¹ WANG Feng² WU Bao-xiang¹

¹(State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy Sciences, Lanzhou 730000)

²(University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract Methane hydrates are nonstoichiometric crystalline compounds. They are formed by water molecules that are linked together with hydrogen bonds and form a three-dimensional structure with cavities. The cavities can be occupied by certain molecules of methane gases. One cavity can accommodate only one molecule. These molecules should not interfere with the hydrogen bonds among the water molecules, and they should have molecular diameters that are smaller than the diameter of the cavity. Methane hydrates play an important role in the exploitation, transportation, and processing of natural gas. There is a risk of hydrate formation at all the stages of natural gas handling due to the operating conditions of pressure and temperature that favor hydrate formation. We mainly discussed the equilibrium conditions of methane hydrates in this paper. The three-phase (H-Lw-V) equilibrium of the methane hydrate experiment system in aqueous solutions containing AlCl_3 was experimentally measured at pressures ranging from 4.040 to 8.382 MPa and at temperatures between 272.15 and 278.15 K using the isothermal pressure search method. The addition of AlCl_3 exhibited a stronger inhibition effect as that observed for other electrolytes (KCl) with the same concentration and discussed the reason. An empirical exponential equation is proposed to well correlate the measured data for aqueous solution. The computed values matched the experimental data obtained in this work very well. At last, the aqueous solutions containing AlCl_3 is a better inhibitor for oil-gas pipeline in the oil-gas industry.

Key words methane hydrates, AlCl_3 solutions, phase equilibrium