

文章编号:2095-0411(2017)04-0066-07

## 鼠李糖脂促进 CO<sub>2</sub> 水合物生成实验

王树立,代文杰,刘墨夫,饶永超,吕晓方,梁 俊

(江苏省油气储运技术重点实验室(常州大学),江苏 常州 213016)

**摘要:**水合物法捕获 CO<sub>2</sub> 具有储气密度大、分离精度高等优点。为解决水合物法捕获 CO<sub>2</sub> 技术面临的反应速率慢等难题,实验研究了生物表面活性剂 RL4 型鼠李糖脂、混合型鼠李糖脂及离子液体[PIPS]DBSA 对 CO<sub>2</sub> 水合物生成相平衡压力、气体消耗量的影响规律。结果表明,上述试剂对 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力的影响受到温度及浓度的双重作用。RL4 型鼠李糖脂、混合型鼠李糖脂和离子液体[PIPS]DBSA 降低 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力最大幅度分别为 15.8%,18.9%,14.3%,促进 CO<sub>2</sub> 水合物生成最佳质量比均为 500mg/kg。最后,计算了不同温度下各个最佳浓度化学试剂体系的 CO<sub>2</sub> 消耗量,发现 RL4 型鼠李糖脂、混合型鼠李糖脂和离子液体[PIPS]DBSA 均可有效增加水合物生成时的 CO<sub>2</sub> 消耗量,且温度为 279 K 时,各体系下气体消耗量增加效果最好,效果最佳的鼠李糖脂(混合型)溶液的增加幅度达到了 37.7%,平均增幅为 25.3%。

**关键词:**CO<sub>2</sub> 水合物;鼠李糖脂;相平衡压力;最佳质量比;气体消耗量

**中图分类号:**TQ 047.1

**文献标志码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.2095-0411.2017.04.011

## Experimental Research on CO<sub>2</sub> Hydrate Formation Promoted by Rhamnolipid

WANG Shuli, DAI Wenjie, LIU Mofu, RAO Yongchao, LYU Xiaofang, LIANG Jun

(Jiangsu Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** The CO<sub>2</sub> capture of hydrate method has the advantages of high storage density and high separation accuracy. In order to solve the problem of slow reaction rate of the CO<sub>2</sub> hydrate for the capture technology, the effect on CO<sub>2</sub> hydrate formation phase equilibrium pressure and gas consumption of bio-surfactant RL4 type rhamnolipid, hybrid rhamnolipid and ionic liquid [PIPS]DBSA were studied experimentally in a high pressure reaction kettle device. The results showed that the CO<sub>2</sub> hydrate formation strengthened by rhamnolipid is influenced by temperature and concentration. The phase equilibrium pressure of hydrate formation in presence of RL4 type rhamnolipid, hybrid rhamnolipid and ionic liquid [PIPS]DBSA were decreased by 15.8%, 18.9%, 14.3% respectively. And their optimum

**收稿日期:**2016-10-21。

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51574045);常州市科技局资助项目(CZ20160069)。

**作者简介:**王树立(1957—),男,辽宁抚顺人,博士,教授,主要从事天然气水合物储运技术研究。

concentration was 500mg/kg. At last, CO<sub>2</sub> gas consumptions in their optimum concentration system were also calculated. And the RL4 rhamnolipid, hybrid rhamnolipid and ionic liquid [PIPS]DBSA can effectively increase the gas consumption of CO<sub>2</sub> hydrate formation, and at the temperature of 279 K, the gas consumption increased most. Especially, the hybrid rhamnolipid solution increased by 37.7%, with an average increase of 25.3%.

**Key words:** CO<sub>2</sub> hydrate; rhamnolipid; phase equilibrium pressure; optimum concentration; gas consumption

气体水合物又称笼型水合物,是在低温高压条件下通过水分子(主体分子)中的氢键连接形成结构不同的多面体笼孔,并将气体分子(客体分子)包裹在里面,形成外观似冰、结构稳定的固体晶体。空的水合物晶格就像一个高效的分子水平的气体储存器,每立方米水合物可储存 160~180m<sup>3</sup> 天然气<sup>[1]</sup>。利用水合物独特的理化特性可以开发 CO<sub>2</sub> 捕集、气体分离、水合物储运天然气、CO<sub>2</sub> 置换开采天然气水合物<sup>[2-3]</sup> 等高新技术。如何缩短水合物生成的诱导时间、缓和其反应条件、提高生成速率和储气能力等是水合物利用技术走向工业化的核心问题。目前促进水合物生成的方法主要有物理促进和化学促进,物理促进即通过搅拌、喷淋、鼓泡等方式增加气液接触面积,以实现水合物快速生成。化学促进则是向水合物反应体系中加入化学添加剂等,改变液体的胶束形成情况或降低气液界面张力等微观层面来强化水合物生成。水合物生成促进以表面活性剂研究较为广泛,能够有效降低溶液表面张力,减小气液两相间的扩散阻力,从而使气体分子在溶液中的溶解度增加,从而促进水合物生成。Zhong Y<sup>[4]</sup> 等在实验中发现表面活性剂对乙烷等气体水合物生成的促进作用明显,而且可以改变水合物生成机理。Lee<sup>[5]</sup> 使用 TBAB 作为促进剂,发现 TBAB 可以明显降低水合物生成时的相平衡压力,气体分离效率也有提高。四氢呋喃(THF)和十二烷基硫酸钠(SDS)均被发现对水合物的生成有良好的促进作用<sup>[6-8]</sup>。王树立等<sup>[9]</sup> 使用多种类型的表面活性剂进行实验,发现不同类型的表面活性剂对水合物的生成促进作用不同,对水合物的生长速度和储气密度有不同程度的提高,同时缩短了诱导时间。周诗崇<sup>[10]</sup> 等人研究了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等对气体水合物反应液表面张力的影响,发现 CTAB 对表面张力的降低效果最佳。余汇军<sup>[11]</sup> 使用不同浓度的十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和 SDS-SDBS 复合添加剂进行实验,研究其对 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡点的影响,发现在 2.0~2.5℃ 时 200mg/L 的(SDBS+SDS)溶液促进效果较好,2.5~5.0℃ 时 240mg/L 的 SDBS 溶液促进效果较好。

传统的促进剂大部分都是由化学合成,可能造成环境污染等问题。因此开发可降解的生物水合物促进剂势在必行。生物表面活性剂是植物或微生物在代谢过程中产生的、并且具有表明活性的代谢产物<sup>[12]</sup>。不同于化学合成的促进剂,生物表面活性剂无污染、价格低、具有某些化学合成难以得到的官能团。因此,研究人员将其运用在了食品、洗涤、污染土壤修复、原油开采运输等领域中<sup>[13]</sup>。生物相容性好的鼠李糖脂是目前研究较多的一种生物表面活性剂,其产生菌多为假单胞菌属,主要类型有 4 种<sup>[14]</sup>,分别是 RL1(Rha2C10 C10),RL2(RhaC10C10),RL3(Rha2C10)和 RL4(RhaC10)。其中 RhaC10C10 称单鼠李糖脂,Rha2C10 C10 称为双鼠李糖脂。鼠李糖脂属于阴离子表面活性剂,在有机溶剂如甲醇、氯仿、乙酸乙酯、乙醇、DMAC(二甲基乙酰胺)中体现出很好溶解性,同时在偏碱性水溶液中又有很好的溶解性。表面活性是鼠李糖脂最突出的特点,其水溶液的表面张力在 30mN/m 左右,含鼠李糖脂油水界面的表面张力可降至 1mN/m 左右。因此,本实验选择 RL4 型和混合型两种鼠李糖脂及离子液体 1-(3-磺酸基)丙基哌啶十二烷基苯磺酸盐(简称[PIPS]DBSA),采用恒温定容的方法,分别进行了不同温压下的 CO<sub>2</sub> 水合物生成实验,研究了在高压反应釜内促进剂对 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力和生成过程温度、压力及耗气量的影响规律。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

水合物生成装置如图 1 所示,主要包括高压反应釜、供气系统、低温水浴系统、光纤摄像系统、数据采集系统。反应釜容积 500mL,设计压力 30MPa;低温水浴系统温控范围  $-15\sim 20^{\circ}\text{C}$ ,精度  $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ ;压力传感器量程  $0\sim 10\text{MPa}$ ,精度  $\pm 5\%$ ;光纤摄像系统可实时监测釜内水合物生成情况;通过数据采集系统进行数据采集和分析。

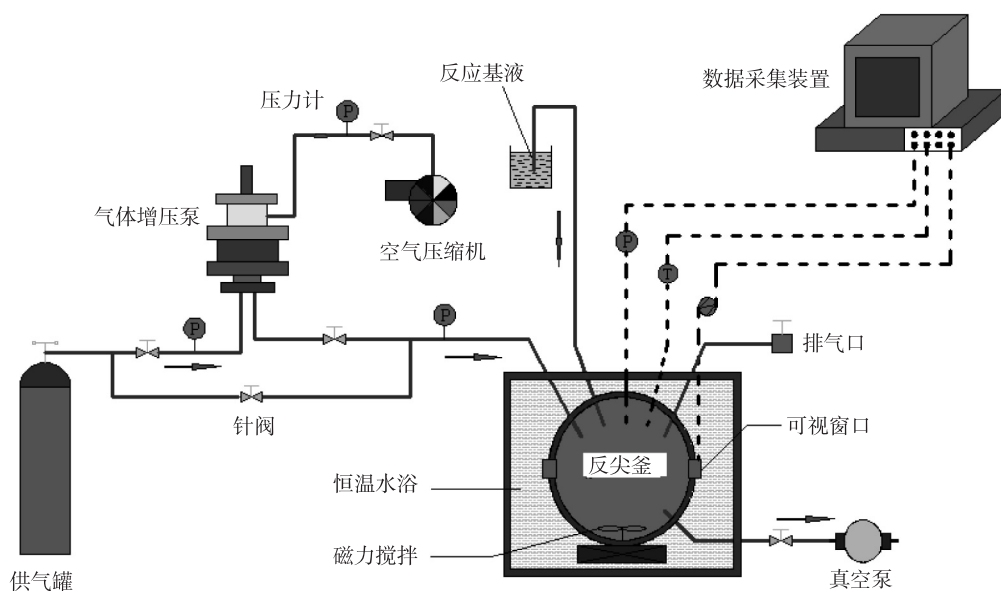


图 1 气体水合物生成促进实验装置

### 1.2 实验材料

蒸馏水:实验室自制; $\text{CO}_2$ 气体:纯度 99%,常州市京华工业气体有限公司生产;鼠李糖脂:RL4 型,混合型,纯度 90%以上,湖州紫金生物科技有限公司生产;1-(3-磺酸基)丙基哌啶十二烷基苯磺酸盐([PIPS]DBSA),其分子式为  $\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{S}_2\text{O}_6\text{N}$ ,实验室自制;电子天平:型号 FA2104B,标准偏差  $\pm 0.0002\text{g}$ ,上海越平科学仪器有限公司。

### 1.3 实验步骤

操作前先检查摄像头等设备是否可以良好运行,检查各阀门是否关闭,确定无误后,用蒸馏水清洗反应釜 2~3 次,注入 200mL 实验试剂,对反应釜和管路抽真空 3~5min 至  $-0.1\text{MPa}$  结束;开启恒温水浴系统控制温度至实验设定温度,用增压泵和空压机缓慢向反应釜内通入  $\text{CO}_2$  气体,进气过程尽量缓慢,防止进气速度太快,釜内温度大幅度变化,达到设定压力后停止进气,开启釜内磁力搅拌器(400r/min)。判断水合物的形成是通过观察可视窗口中  $\text{CO}_2$  水合物生成情况及检测到的温度曲线上升伴随着压力突然下降的现象决定的,随着水合物的生长釜内压力不断降低,直至达到稳定时结束实验。

实验分别考察了温度为 275,277,279,281,283K 时,质量比为 100~900mg/kg 的 RL4 型、混合型鼠李糖脂及[PIPS]DBSA 离子液体对  $\text{CO}_2$  水合物生成相平衡压力,确定了促进水合物生成的最佳质量

浓度,此外,考察了对耗气量的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验试剂对相平衡压力的影响

实验分别在 RL4 型鼠李糖脂、混合型鼠李糖脂、[PIPS]DBSA 离子液体 3 种添加剂体系中,275~283K 内,测定了  $\text{CO}_2$  水合物的相平衡压力,与纯水作对比实验,并确定了各实验试剂促进  $\text{CO}_2$  水合物生成的最佳质量比,具体情况如图 2 所示。

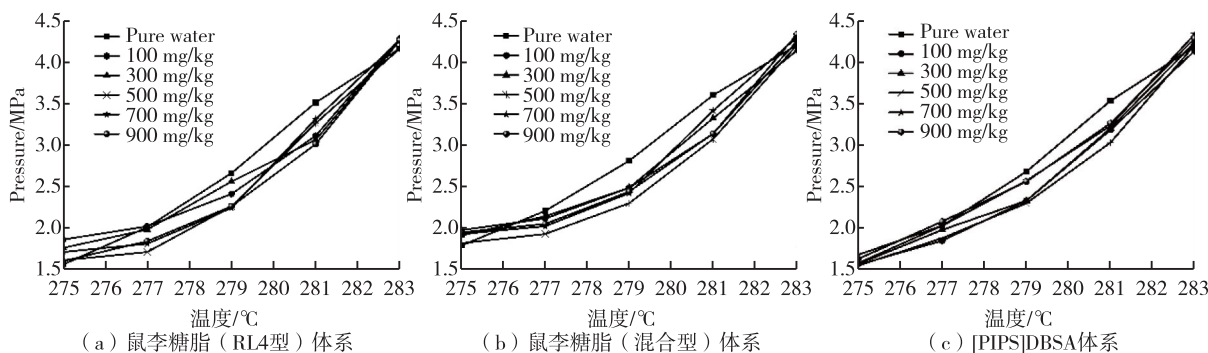


图2 3种体系下  $\text{CO}_2$  水合物在各温度下的相平衡曲线

由图 2 可得,与纯水相比,在 275K 时各质量比的 RL4 型鼠李糖脂、混合型鼠李糖脂、[PIPS]DBSA 试剂溶液对  $\text{CO}_2$  水合物相平衡压力几乎没有影响。在 277~281K 内 3 种试剂在各个浓度下均可显著降低  $\text{CO}_2$  水合物相平衡压力。与纯水相比,各个浓度下,RL4 型鼠李糖脂降低  $\text{CO}_2$  水合物相平衡压力的平均值为 9.2%,在 277K,500mg/kg 时降幅达到最大,为 15.8%;混合型鼠李糖脂降低  $\text{CO}_2$  水合物相平衡压力的平均值为 14.1%,在 279K,500mg/kg 时降幅达到最大,为 18.9%;[PIPS]DBSA 溶液降低  $\text{CO}_2$  水合物相平衡压力的平均值为 9.8%,在 279K,500mg/kg 时降幅达到最大,为 14.3%。283K 时各质量比的添加剂对  $\text{CO}_2$  水合物相平衡压力几乎没有影响。

由实验结果可知,各试剂对  $\text{CO}_2$  水合物相平衡的影响与浓度有关,综合考虑各个温度区间,鼠李糖脂(RL4 型)、鼠李糖脂(混合型)、[PIPS]DBSA 降低  $\text{CO}_2$  水合物相平衡点的最佳质量比均为 500mg/kg;在质量 500mg/kg 下,各促进剂体系内  $\text{CO}_2$  水合物生成热力学特性如图 3。

与纯水下实验进行比较,分析 3 种促进剂最佳浓度下  $\text{CO}_2$  水合物的相平衡曲线可知:整体上,3 种促进剂均能显著降低  $\text{CO}_2$  水合物的相平衡压力,混合型鼠李糖脂促进效果最好。在低温区间 275~279K 内,[PIPS]DBSA 促进效果略优于 RL4 型鼠李糖脂;在高温区间 279~283K 内,鼠李糖脂(RL4 型)促进效果明显优于[PIPS]DBSA。279K 时相平衡压力为 2.14MPa,比纯水体系降低了 18.9%,故综合考虑 500mg/kg 鼠李糖脂(混合型)为最佳促进剂。

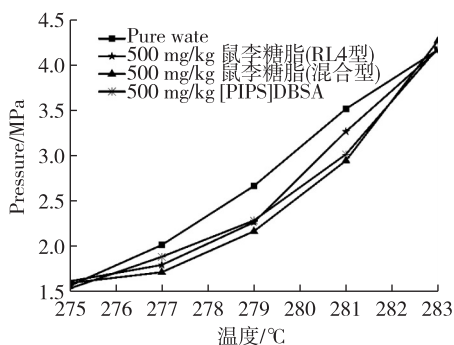


图3 最优质量比下  $\text{CO}_2$  水合物的生成条件



## 2.2 鼠李糖脂对 CO<sub>2</sub> 水合物生成过程的影响

实验测定鼠李糖脂(混合型)对 CO<sub>2</sub> 水合物生成压力降幅影响最大,效果最好。由于水合物自然生成时的温度较低,故在低温区间研究鼠李糖脂(混合型)对 CO<sub>2</sub> 水合物的生成促进作用。

277K 时,100~900mg/kg 鼠李糖脂(混合型)反应液中 CO<sub>2</sub> 水合物的反应情况如图 4 所示。同样由于搅拌的作用,反应开始阶段釜内压力下降较快。由于质量比在 700~900mg/kg 内的鼠李糖脂(混合型)水溶液达到了胶束值,对水合物生成没有明显的促进作用。由图中可以明显看出,其他值的鼠李糖脂(混合型)反应液中 CO<sub>2</sub> 水合物反应速率较快,平衡压力下降明显。以 500mg/kg 为例,如图 5 所示为 277K,3.35MPa 时 500mg/kg 鼠李糖脂(混合型)体系下 CO<sub>2</sub> 水合物生成过程温度和压力的变化曲线。

反应伊始,系统的压力会下降的比較快,主要因为 CO<sub>2</sub> 在水溶液中有较大的溶解度,大量的 CO<sub>2</sub> 气体在高压的作用下溶解在反应溶液中。气体大量溶解也会导致体系温度上升,但由于反应釜外恒温水浴温度一直控制在 277K,反应釜壁与水浴之间换热良好,釜内温度上升不明显。随后,系统压力下降速率变缓,气-液界面处开始形成水合物膜层,在搅拌器的作用下,打破了气体进入液相时水合物薄膜造成的阻力;水合物成核诱导期过后,水合物进入生长阶段,形成宏观的水合物晶体,同时伴随着大量的生成潜热放出,导致体系温度明显上升,而在水浴的作用下逐渐恢复至设定温度。最终随着反应的进行,待反应体系温度和压力在 60min 内保持平稳视为反应结束,水合物生成过程结束,相平衡压力为 1.82MPa,与纯水比较,下降了 16.4%。

图 6 为可视化窗口中观察到的水合物生成过程图像,图 6(a)为反应初态;图 6(b)为诱导期结束,观察到气液界面已经形成一层水合物薄膜,而水合物薄膜的出现阻碍了气液两相之间的传质,水合物缓慢地向液相生成,同时由于釜内壁温度较低,紧贴内壁也形成一层薄膜,观察到气相呈浑浊状;图 6(c)中出现大量类似白色絮状的成核晶体,水合物生成量逐渐增多,进入水合物生长阶段,釜内压力不断降低温度略有升高;图 6(d)中观察到水合物晶体密度大于图 6(c)中晶体,反应釜内温度压力基本不随时间改变,水合物生成过程基本结束。

## 2.3 实验试剂对气体消耗量的影响

在气体水合物应用技术中,如何提高水合物储气密度是一个亟需解决的问题。在实验过程中,气体消耗量可以表征气体水合物储气量。工程上,压力低于 1MPa 和温度在 10~20℃时可称为理想气体,气体水合物生成过程温度越低、压力越大,则越偏离理想状态,需在理想气体状态方程中引入压缩因子,得到气体消耗量计算公式如下

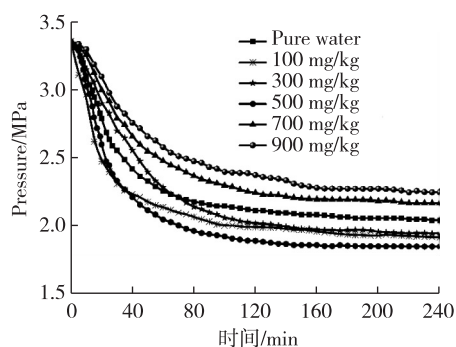


图 4 277K 时不同质量比的鼠李糖脂(混合型)对 CO<sub>2</sub> 水合物生成影响

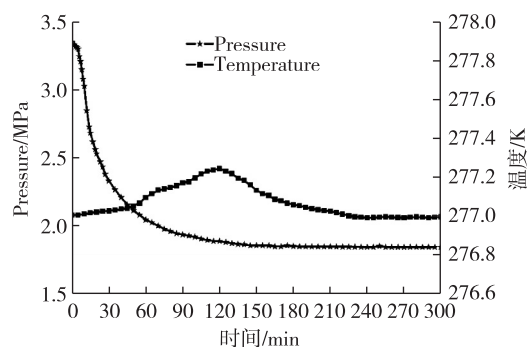


图 5 277K,3.35MPa 时鼠李糖脂(混合型)对 CO<sub>2</sub> 水合物生成过程影响

$$\Delta n = n_i - n_f = \frac{V}{R} \left( \frac{P_i}{Z_i T_i} - \frac{P_f}{Z_f T_f} \right) \quad (1)$$

式中:  $\Delta n$  为气体消耗量, mol;  $V$  为气体体积, m<sup>3</sup>;  $P_i, T_i$  和  $P_f, T_f$  分别表示初态和终态的压力、温度, Pa, K;  $R$  为摩尔气体常数, 8.314 5 J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>;  $Z$  为压缩因子。

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{P_{cr} V_{cr}}{RT_{cr}} \cdot \frac{P_r V_r}{T_r} = Z_{cr} \cdot \frac{P_r V_r}{T_r} = Z_{cr} f(P_r, V_r) \quad (2)$$

式中:  $Z_{cr}$  为临界压缩因子;  $P_{cr}, V_{cr}, T_{cr}$  分别为临界压力、临界比体积、临界温度;  $P_r, V_r, T_r$  分别为对比压力、对比体积、对比温度, 表示为

$$P_r = \frac{P}{P_{cr}}, V_r = \frac{V}{V_{cr}}, T_r = \frac{T}{T_{cr}} \quad (3)$$

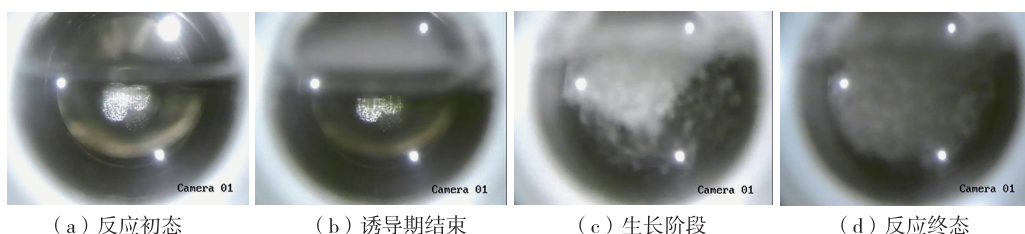


图6 可视化反应釜内水合物生成过程

实验证明, 实际气体的临界压缩因子  $Z_{cr}$  在 0.23 ~ 0.33 内, 而 60% 以上的烃类气体的  $Z_{cr}$  都在 0.27 左右, 本实验中采用  $Z_{cr} = 0.274$ , 计算误差小于 5%, 在允许误差范围内<sup>[15]</sup>。利用公式计算质量比为 500 mg/kg 的鼠李糖脂(RL4 型)、鼠李糖脂(混合型)溶液及离子液体[PIPS]DBSA 在 275 ~ 283 K 内的耗气量如图 7 所示。

由图 7 可知, 与去离子水相比, 在 277 ~ 283 K 内, 500 mg/kg 的鼠李糖脂(RL4 型)、鼠李糖脂(混合型)溶液及离子液体[PIPS]DBSA 均可有效增加水合物生成时的 CO<sub>2</sub> 消耗量; 在温度为 279 K 时, 各体系下气体消耗量增加效果最好, 此时鼠李糖脂(混合型)溶液的增加幅度达到了 37.7%, 平均增幅为 25.3%。

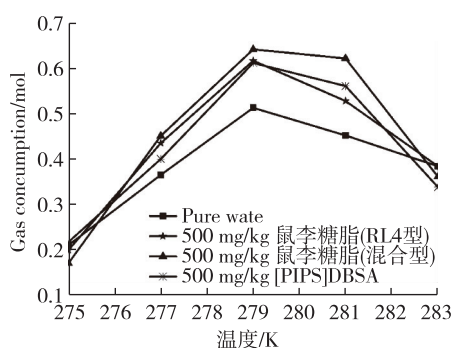


图7 不同温度下最佳质量比对 CO<sub>2</sub> 水合物气体消耗量的影响

### 3 结 论

利用可视化高压反应釜式气体水合物生成实验装置考察了不同质量浓度的生物表面活性剂鼠李糖脂(RL4 型)、鼠李糖脂(混合型)溶液及离子液体[PIPS]DBSA 在 275 ~ 283 K 内对 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力的影响, 在 275 ~ 277 K 内对 CO<sub>2</sub> 水合物气体消耗量, 得出如下结论:

1) 在 275 ~ 277 K 内, 质量比为 100 ~ 900 mg/kg 的生物表面活性剂鼠李糖脂和离子液体[PIPS]DBSA 能不同程度地降低 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力。鼠李糖脂(RL4 型)、鼠李糖脂(混合型)溶液及离子液体[PIPS]DBSA 体系降低 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力的最大幅度分别为 15.8%, 18.9%, 14.3%。相平衡降低的最大幅度 18.9%, 出现在 279 K, 500 mg/kg 混合型鼠李糖脂溶液工况下。

2) 生物表面活性剂鼠李糖脂(RL4 型)、鼠李糖脂(混合型)溶液及离子液体[PIPS]DBSA 促进水合物生成的最佳质量比均为 500 mg/kg。

3)在 277~283K 内,500mg/kg 的鼠李糖脂(RL4 型)、鼠李糖脂(混合型)溶液及离子液体[PIPS] DBSA 均可有效增加水合物生成时的  $\text{CO}_2$  消耗量,且温度为 279 K 时,各体系下气体消耗量增加效果最好,鼠李糖脂(混合型)溶液的增加幅度达到了 37.7%,平均增幅为 29.3%;各体系对  $\text{CO}_2$  消耗量的影响趋势和对相平衡压力的影响趋势一致。

## 参考文献:

- [1]陈光进,孙长宇,马庆兰. 气体水合物科学与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- [2]KHLEBNIKOV V N, ANTONOV S V, MISHIN A S,等. 一种新型  $\text{CO}_2$  置换  $\text{CH}_4$  水合物的开采方法[J]. 天然气工业,2016,36(7):40-47.
- [3]徐纯刚,李小森,蔡晶,等. 二氧化碳置换法模拟开采天然气水合物的研究进展[J]. 化工学报,2013,64(7):2309-2315.
- [4]ZHONG Y, ROGERS R E. Surfactant effects on gas hydrate formation[J]. Chemical Engineering Science, 2000(55):4175-4187.
- [5]LEE H J, Lee J D, LINGA P, et al. Gas hydrate formation process for pre-combustion capture of carbon dioxide[J]. Energy,2010,35(6):2729-2733.
- [6]MARTINEZ M C, DALMAZZONE D, FVRST W, et al. Thermodynamic properties of THF+ $\text{CO}_2$  hydrates in relation with refrigeration applications[J]. Aiche Journal,2008,54(4):1088-1095.
- [7]GAVET P, DICHARRY C, MARION G, et al. Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter[J]. Chemical Engineering Science,2005,60:5751-5758.
- [8]OKUTANI K, KUWABARA Y, MORI Y H. Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using methane and sodium alkyl sulfates[J]. Chemical Engineering Science,2008,63:183-194.
- [9]王树立,武雪红,宋琦,等. 复合型水合物促进剂:200810156914[P]. 2008-09-12.
- [10]周诗崇,余益松,张晓萍,等. 表面活性剂对气体水合物反应液表面张力的影响[J]. 天然气化工(C1 化学与化工),2013(1):42-45,56.
- [11]余汇军,王树立,宋琦,等. 添加剂对二氧化碳水合物生成特性的影响[J]. 化学工业与工程,2010,27(5):411-414.
- [12]吴虹,汪薇,韩双艳. 鼠李糖脂生物表面活性剂的研究进展[J]. 微生物学通报,2007,34(1):148-152.
- [13]王冬梅,陈丽华,周立辉,等. 鼠李糖脂对微生物菌剂降解石油的影响[J]. 环境工程学报,2013,10:4121-4126.
- [14]丁莹. 鼠李糖脂表面活性剂的制备及其对微生物降解苯酚的影响[D]. 长沙:湖南大学,2010.
- [15]麦瑶娣. 工程设计中气体压缩因子确定方法[J]. 化工设计,2006,16(1):17-18.

(责任编辑:殷丽莉)