INVESTIGATION OF METHANE HYDRATE FORMATION AND DISSOCIATION KINETICS WITH THE PRESENCE OF PROMOTERS FOR GAS STORAGE APPLICATION

Atsadawuth Siangsai

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2015

Thesis Title:	Investigation of Methane Hydrate Formation and Dissociation Kinetics with the Presence of Promoters for Gas Storage Application
By:	Atsadawuth Siangsai
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit
	Dr. Santi Kulprathipanja
	Asst. Prof. Praveen Linga
	Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....	.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)	(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)
.....	.....
(Dr. Santi Kulprathipanja)	(Asst. Prof. Praveen Linga)
.....	.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)	(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)
.....	.....
(Assoc. Prof. Siriporn Jongpatiwut)	(Dr. Tanate Danuthai)

ABSTRACT

5291003063: Petrochemical Technology Program
Atsadawuth Siangsai: Investigation of Methane Hydrate Formation and Dissociation Kinetics with the Presence of Promoters for Gas Storage Application
Thesis Advisors: Assoc Prof. Pramoch Rangsunvigit, Dr. Santi Kulprathipanja, Asst. Prof. Praveen Linga, and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, 172 pp.
Keywords: Methane/ Gas hydrate/ Hydrate formation/ Hydrate dissociation/ Kinetics/ Promoter/ Activated carbon/ Tetrahydrofuran/ Surfactant

Gas hydrate is of interest for the process to store and transport gas. However, the slow kinetics and the storage capacity remained the obstruction. In this study, the hydrate promoters, including activated carbon, tetrahydrofuran (THF) and sodium dodecyl sulfate (SDS), were investigated for methane hydrate formation and dissociation kinetics. The experiments were conducted in a quiescent condition in a batch reactor at the desired experimental conditions. The results showed that all promoters significantly enhanced the kinetics of methane hydrate formation compared to pure water. In other words, the addition of porous media could increase the contact area between gas and liquid, SDS reduced the interfacial tension of the liquid phase, while THF shifted the methane hydrate phase equilibrium to higher temperature and lower pressure. A small particle size of activated carbon showed the fastest induction time; however, the highest gas consumption was observed with a large particle size. In contrast, a small particle size showed the fastest hydrate dissociation. Moreover, the surface treatment of activated carbon resulted in the increase in the gas consumption. In the system of THF, at the same concentration, increasing the experimental temperature led to the decrease in the kinetics of hydrate formation but the increase in the gas consumption; however, it was not stable at high temperature. The higher THF concentration exhibited a faster induction time than that of the lower concentration. Mixed THF-SDS showed the synergetic effects on the methane hydrate formation kinetics.

บทคัดย่อ

อัษฎาวุธ เสียงใส : การศึกษากลไกการเกิดและสลายตัวของมีเทนไฮเดรตที่มีการ เติมตัวเร่งสำหรับใช้ในการกักเก็บแก๊ส (Investigation of Methane Hydrate Formation and Dissociation Kinetics with the Presence of Promoters for Gas Storage Application) : รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร ดร.สันติ กุลประทีปัญญา ผศ. ดร. ปราวีน ลินกา และ ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ 172 หน้า

เทคโนโลยีแก๊สไฮเดรตนั้นได้รับความสนใจอย่างมาก สามารถใช้กักเก็บแก๊สธรรมชาติและการขนส่ง โดยสามารถการกักแก๊สเก็บได้ในปริมาตรสูงถึง 170 ลูกบาศก์เมตรต่อ 1 ลูกบาศก์เมตรของแก๊สไฮเดรตที่ความดันและอุณหภูมิมาตรฐาน อีกทั้งยังมีความปลอดภัยสูง อย่างไรก็ตามกระบวนการการเกิดแก๊สไฮเดรตนั้นต้องใช้เวลานานและต้องอยู่ในสภาวะที่ความดันสูง อุณหภูมิต่ำ ในการศึกษานี้จึงมุ่งเน้นไปที่ตัวเร่งการเกิดแก๊สไฮเดรตได้แก่ ถ่านกัมมันต์ โซเดียมโดเดซิล-ซัลเฟต และเตตระไฮโดรฟูแรน เพื่อศึกษากลไกการเกิดและสลายตัวของมีเทนไฮเดรต การทดลองจะถูกศึกษาในสภาวะที่ไม่มีการรบกวน ผลการทดลองแสดงให้เห็นอย่างมีนัยสำคัญว่าการใส่ถ่านกำมันต์ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และเตตระไฮโดรฟูแรนนั้นสามารถเร่งการเกิดมีเทนไฮเดรตให้เร็วขึ้นได้เมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่มีเฉพาะน้ำ กล่าวคือถ่านกำมันต์นั้นเพิ่มพื้นที่สัมผัสระหว่างแก๊สและน้ำ จึงช่วยลดเวลาการเกิดมีเทนไฮเดรตได้โดยเฉพาะถ่านกำมันต์ที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้ยังพบว่า ขนาดของถ่านกำมันต์ที่ใหญ่ขึ้นนั้นจะช่วยเพิ่มปริมาณการกักเก็บแก๊สมีเทนด้วยแต่จะสลายตัวได้ช้ากว่าถ่านกำมันต์ที่มีขนาดเล็ก โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตสามารถลดแรงตึงผิวของน้ำทำให้แก๊สสามารถละลายในน้ำได้มากขึ้น โดยที่ความเข้นข้นสูงขึ้นการละลายของแก๊สมีเทนในน้ำจะมากขึ้นจนคงที่ที่จุดวิกฤติความเข้มข้นของไมเซล และเตตระไฮโดรฟูแรนจะส่งผลต่ออุณหพลศาสตร์ของระบบ กล่าวคือเตตระไฮโดรฟูแรนสามารถเลื่อนจุดสมดุลของระบบไปที่อุณหภูมิสูงขึ้นและความดันต่ำลง ส่งผลให้แก๊สไฮเดรตสามารถเกิดได้ง่ายขึ้น ถึงแม้มีเทนไฮเดรตจะเกิดได้ที่อุณหภูมิสูงในระบบที่มีเตตระไฮโดรฟูแรน แต่ความเสถียรของมีเทนไฮเดรตนั้นจะลดลงเมื่อเทียบกับมีเทนไฮเดรตที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้การผสมกันระหว่างโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตและเตตระไฮโดรฟูแรนที่ความเข้มข้นต่ำ สามารถทำให้เกิดมีเทนไฮเดรตที่เร็วขึ้นเมื่อเทียบกับระบบที่มีโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต หรือเตตระไฮโดรฟูแรนที่ความเข้มข้นต่ำเพียงอย่างเดียว นอกจากนี้ยังเพิ่มปริมาณการกักเก็บแก๊สมีเทนในรูปแบบของแก๊สไฮเดรตด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

Appreciation is expressed to those who have made contributions to this dissertation. First of all, I would like to express the deepest gratitude to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, who is the kind supervisor, for his precious advice, providing me lots of opportunities to think and work, and always suggesting me with valuable advices, encouragement, and useful comments.

I would like to express my sincere gratitude to Dr. Santi Kulprathipanja, my overseas advisor, for suggesting me with his valuable advices and comments. Moreover, I would also like to thank his wife, Mrs. Apinya Kulprathipanja for her kindness when I stayed at Singapore.

I also would like to thank Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, who is the kind supervisors for his useful comments. I especially extend my gratitude to Asst. Prof. Praveen Linga for providing me the great opportunity to learn and study about gas hydrates work for 3 months at National University of Singapore (NUS), and also suggesting me with valuable comments and his support.

Special thanks are forwarded to all professors who taught me and help to establish the knowledge, to PPC faculty and staff who supported me throughout this research work.

Scholarship and financial supports to this work by The Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (2.P.CU/51/J.1), Thailand Research Fund; The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University; Ratchadapisek Sompoch Endowment Fund (2013), Chulalongkorn University (CU-56-900-FC); Thailand Research Fund (IRG5780012); National Metal and Materials Technology Center (MTEC) (MT-B-53-CER-09-269-G); Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETROMAT), Thailand; UOP, A Honeywell Company, USA; National University of Singapore are greatly acknowledged.

Finally, I am very greatly indebted to my beloved family, who play the greatest role in my success, for the endless love, support, and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

CHAPTER II

FIGURE **PAGE**

CHAPTER III

FIGURE **PAGE**

CHAPTER IV

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**