

初始压力对丙烷水合物生成过程的影响

张学民^{1,2,3*}, 姚泽^{1,2}, 李洋^{1,2}, 李金平^{1,2}, 吴青柏^{1,4}

(1. 兰州理工大学西部能源与环境研究中心, 甘肃 兰州 730050; 2. 甘肃省生物质能与太阳能互补供能系统重点实验室, 甘肃 兰州 730050; 3. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640; 4. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要:为了研究初始压力对C₃H₈水合物生成过程的影响,在可视化实验装置上,分别研究了不同初始压力下纯水和1950×10⁻⁶十二烷基硫酸钠(SDS)体系中C₃H₈水合物的生成过程.结果表明,纯水体系中,初始压力为0.5, 0.54和0.58 MPa时水合物生成过程的诱导时间分别为14.7, 12.3和12.1 h,平均生成速率分别为0.0174, 0.0217和0.0223 mm/h;1950×10⁻⁶ SDS体系中,初始压力为0.5, 0.54和0.58 MPa时水合物生成过程的诱导时间分别为11.5, 10.7和10.5 h,平均生成速率分别为0.0222, 0.0226和0.0229 mm/h;加入表面活性剂明显缩短了水合物生成过程的诱导时间;不论纯水体系还是SDS,初始压力越高,C₃H₈水合物的生成速率越大,诱导时间越短.

关键词:丙烷水合物;生成速率;可视化实验;驱动力;诱导时间

中图分类号:TK121 文献标识码:A 文章编号:1009-606X(2016)06-0985-05 DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.216180

Experimental Study on the Influence of Initial Pressure on the Formation Process of C₃H₈ Hydrate

ZHANG Xue-min^{1,2,3*}, YAO Ze^{1,2}, LI Yang^{1,2}, LI Jin-ping^{1,2}, WU Qing-bai^{1,4}

(1. Western China Energy & Environment Research Center, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, Gansu 730050, China; 2. Key Laboratory of Complementary Energy System of Biomass and Solar Energy, Lanzhou, Gansu 730050, China; 3. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 4. Cold and Arid Regions Environmental Engineering Research Institute, CAS, Lanzhou, Gansu 730000, China)

Abstract: In order to study the influence of initial pressure on the formation process of C₃H₈ hydrate, the formation process of C₃H₈ has been investigated in visualization installation in the system of pure water and SDS of 1950×10⁻⁶ under different initial pressure, respectively. The results showed that induction time manifests 14.7, 12.3 and 12.1 h and formation rate reaches 0.0174, 0.0217 and 0.0223 mm/h in pure water, while the induction time manifests 11.5, 10.7 and 10.5 h and its formation rate reaches 0.0222, 0.0226 and 0.0229 mm/h in SDS of 1950×10⁻⁶, respectively. The surfactant distinctly shortens induction time of hydrate formation process. And formation rate of C₃H₈ hydrate increases with initial pressure rising, while induction time shortens whether in the system of pure water or sodium dodecyl sulfate.

Key words: C₃H₈ hydrate; formation rate; visualization experiment; driving force; induction time

1 前言

气体水合物是由气体或易挥发性液体与水在一定温度和压力下生成的一种非化学计量的笼形晶体化合物.气体水合物技术可广泛应用于天然气储运、水合物蓄冷、水溶液浓缩、海水淡化、混合气体分离^[1-6]等工业领域.气体水合物应用技术研究受到广泛关注.但由于水合反应物通常不互溶,导致水合物的结晶诱导时间长、过冷度大、生成速率小.因此,气体水合物快速生成已成为气体水合物技术工业化应用的关键,也是气体水合物应用技术研究热点之一.

添加搅拌^[7]、表面活性剂^[8]和晶种^[9]是通常用来缩

短诱导时间、降低过冷度、加速水合反应的方法.学者们通过研究发现,温度扰动会对气体水合物的生成过程产生积极的影响.黄犊子等^[10]用温度振荡的方法研究了温度骤降对水合反应过程的影响,发现当系统温度在263.15~277.15 K之间周期振荡时,可使已停滞的水合反应在水的相变温度附近继续反应.李刚等^[11]分别以0.49和1.62 K/h两种不同的降温速率进行实验,结果表明,由于快速降温条件下温度梯度较大,水合物核化情况好,有利于水合物大量生长,得出快速降温模式使水合物生长明显快于缓慢降温模式的结论.另外,还有一些学者研究了搅拌、添加剂等因素对气体水合物生成过程的影响.Jensen等^[12]研究了不同搅拌速率下丙烷水合物

收稿日期:2016-04-18,修回日期:2016-06-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(编号:51266005);教育部科学技术研究重点基金资助项目(编号:1106ZB007);中国科学院天然气水合物重点实验室开放基金资助项目(编号:Y607kh1001)

作者简介:张学民(1987-),男,甘肃省康乐县人,博士,讲师,主要从事气体水合物生成与分解动力学研究,E-mail: zxm2010lut@163.com.

的生成情况,发现高搅拌速率明显缩短了水合物生成过程的诱导时间,提高了其生成速率.刘永红等^[13]实验研究了超声波对 HCFC-141b 水合物生成过程的影响,发现功率为 116~800 W 的超声波可促进水合物生成,降低水合物结晶过冷度.李金平等^[14]在试管内研究了气体水合物的静态生成过程,结果表明,穿过十二烷基苯磺酸钠水溶液和制冷剂液体两相界面与试管侧壁面接触的铁丝改变了制冷剂气体水合物的静态生长区域,加速了水合反应.刘勇等^[15]研究发现,不同直径的磁铁磁化铁丝后,形成的磁场可改变 HCFC-141b 水合物的生长方向,缩短了生成过程的诱导时间,加快了水合物的生成过程.李淑霞等^[16]研究了不同初始压力对多孔介质中天然气水合物生成过程的影响,认为在等容生成过程中,初始压力越大,水合物生成量越多,生成时间越早.

目前,国内外学者就温度、搅拌等因素对气体水合物生成过程的影响进行了大量研究,但对初始压力对水合物生成过程定量影响的研究还鲜见报道.本工作通过可视化反应釜研究了 C_3H_8 水合物的生成过程,研究了初始压力对不同体系中 C_3H_8 水合物静态生成过程的影响.

2 实验

2.1 材料与试剂

丙烷(纯度 99.9%,广东省佛山市华特气体有限公司),氮气(纯度 99.9%,浙江三环化学试剂有限公司),十二烷基硫酸钠(SDS,纯度 90.0%,美国 GFCO 化学试剂有限公司),十二烷基苯磺酸钠(SDBS,纯度 90.0%,天津市德恩化学试剂有限公司),蒸馏水自制.

2.2 实验装置

实验装置如图 1 所示,主要包括可视化反应釜、恒温空气浴、真空系统、温度传感器、压力传感器、数据采集系统.可视化反应釜为反应的核心部分,釜体为不锈钢,两端带有玻璃视窗,可观察水合物的生长情况;恒温空气浴由制冷机提供冷量,可控温度范围 $-20\sim 40$,稳定运行时控温精度为 ± 0.1 ;真空系统采用 2XZ-0.5 型旋片真空泵(浙江黄岩黎明实业有限公司)实现,可将反应釜抽真空至 6×10^{-2} Pa;温度传感器为 Pt 100 四线制铂电阻温度传感器(北京赛亿凌科技有限公司),精度为 ± 0.1 ,置于反应釜内两相界面处,用于测量水合反应过程中的温度;压力传感器(上海天沐自动化仪表有限公司)量程为 $0\sim 1$ MPa,精度为 0.05%;数据采集系统采用 Agilent 34970A 数据采集仪[安捷伦科技(中国)有限公司].

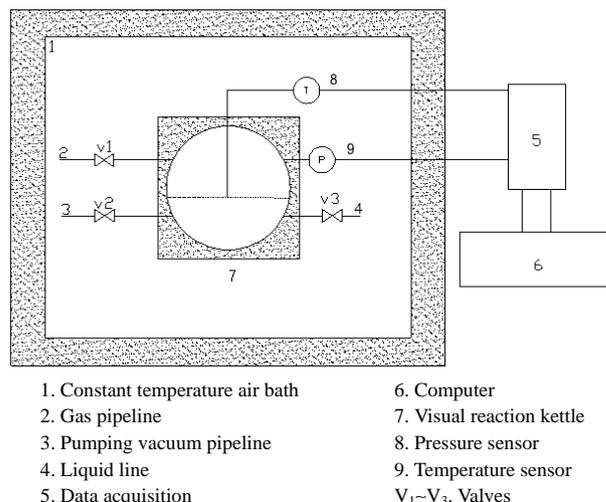


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment

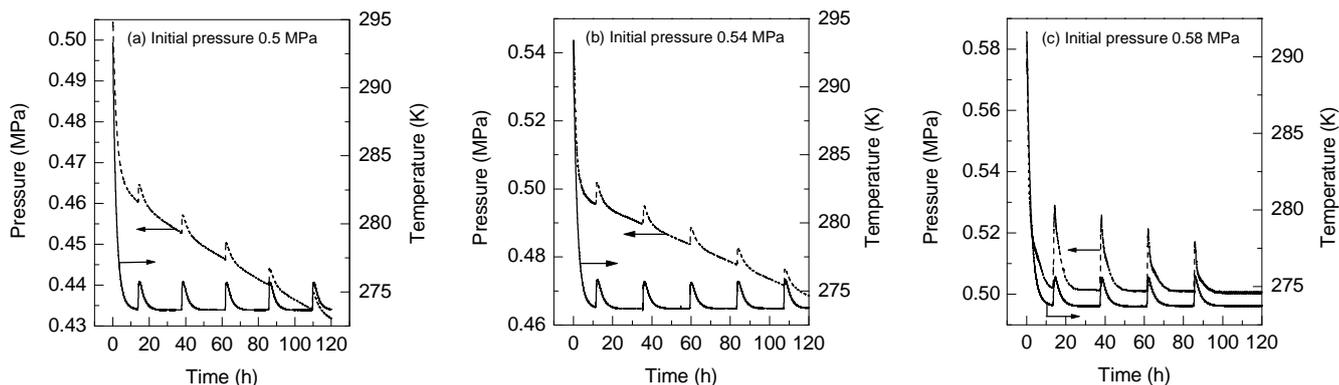
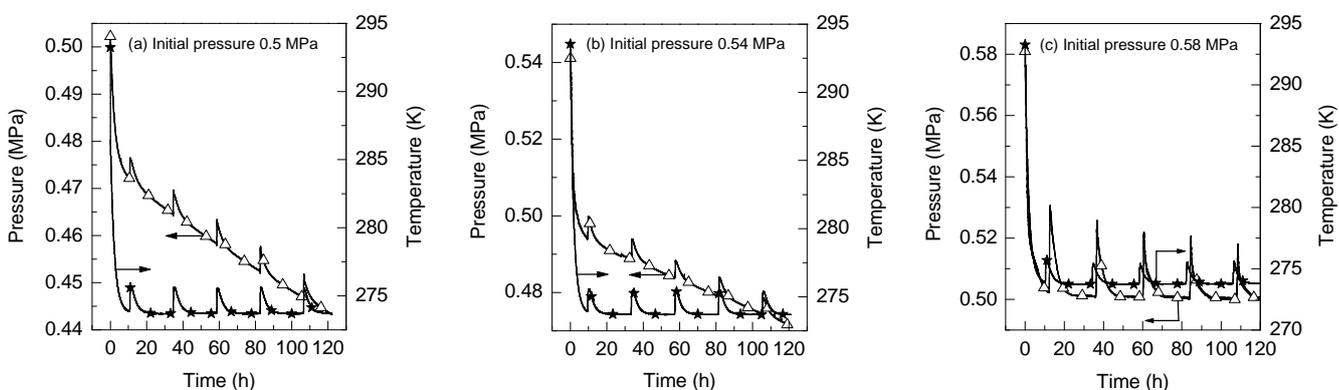
2.3 实验方法

实验在恒容条件下进行.实验前先用蒸馏水清洗反应釜并烘干,测试反应釜的气密性,分别在真空和一定压力下保持 48 h,压力传感器的读数变化小于 0.0002 MPa/h 可视为气密性良好.测试完毕后以实验所用 C_3H_8 气体冲洗反应釜并抽真空,如此重复 2~3 次.向反应釜内加入 210 mL 蒸馏水或预先配置的 1950×10^{-6} SDS 溶液,再充入 C_3H_8 气体,使其达到不同的初始压力值.设定恒温空气浴温度为 298.15 K,待体系稳定后,设定恒温空气浴温度为 274.15 K,对反应系统进行降温,观察静态条件下 C_3H_8 水合物的生成情况.测量反应釜内温度、压力随时间的变化情况并记录数据.待反应釜内温度、压力不再变化后,设定恒温空气浴温度为 298.15 K.

3 结果与讨论

3.1 初始压力对水合物诱导时间的影响

气体水合物生成过程包括气体溶解、诱导成核和水合物生长 3 个阶段.水合反应体系达到某一可生成水合物的平衡条件后,需经历一段时间反应系统中才会生成水合物,这段时间是水合物晶核的形成阶段,称为诱导时间.气体水合物的生成过程首先要经历诱导期,然后进入水合物生长阶段.图 2, 3 分别为不同初始压力下,纯水和 1950×10^{-6} SDS 体系中 C_3H_8 水合物生成过程中温度、压力随时间的变化.由图可看出,在纯水体系中,初始压力为 0.5, 0.54 和 0.58 MPa 时,水合物生成过程的诱导时间分别为 14.7, 12.3 和 12.1 h;而在 1950×10^{-6} SDS 体系中,初始压力为 0.5, 0.54 和 0.58 MPa 时,水合物生成过程的诱导时间分别为 11.5, 10.7 和 10.5 h.

图 2 不同初始压力下纯水体系中 C_3H_8 水合物生成过程中温度、压力随时间的变化Fig.2 Curves of temperature and pressure changes of C_3H_8 hydrate formation process in pure water with different initial pressures图 3 不同初始压力下 1950×10^{-6} SDS 体系中 C_3H_8 水合物生成过程中温度、压力随时间的变化Fig.3 Curves of temperature and pressure changes of C_3H_8 hydrate formation process in 1950×10^{-6} of SDS with different initial pressures

与纯水体系相比,加入表面活性剂明显缩短了 C_3H_8 水合物生成过程的诱导时间.这是由于在气体水合物生成体系中,表面活性剂的增溶作用促使气体分子在溶液中过饱和,促进了气相-水合物晶体之间的质量传递过程,为水合反应过程中主体分子(水)和客体分子(气体)的络合提供了驱动力,加速了气体水合物的成核过程;同时,表面活性剂的增溶作用显著降低了被增溶体系的化学势,使体系变得更稳定,促进了气体水合物生成过程的相平衡,缩短了水合物生成过程的诱导时间.研究结果还表明,无论纯水体系还是十二烷基硫酸钠体系,随初始压力增加,水合物生成过程的诱导时间逐渐缩短,由等温条件下气体水合物生成驱动力公式^[17]可知,在一定范围内,初始压力越大,水合物生成过程的驱动力就越大,更有利于水合物成核和生长.因此,初始压力越高,诱导时间越短,与 Skovborg 等^[18]的研究结果吻合.

3.2 初始压力对水合物生成速率的影响

由图 2,3 可看出,在系统降温过程中,反应釜内温度逐渐降低,直至体系温度达到稳定为止.而气体水合

物的生成过程包括气体溶解、诱导成核和水合物生长 3 个阶段,气体水合物的生成过程首先要经历诱导期,然后进入水合物快速生长阶段.在体系降温过程中,压力随温度降低呈下降趋势,直至稳定.由于气体水合物的生成过程是放热反应,在 C_3H_8 水合物生成过程中放出的热量会使反应釜内温度升高,在水合物生成点上温度会出现突变现象,即温度曲线出现突变峰.

由图 2(a)可知,在纯水体系中,温度随时间的变化曲线分别在 14.7, 38.4, 62.5, 86.3 和 110.5 h 处出现突变峰,表明有 C_3H_8 水合物生成,即对应的点为水合物的快速生成点;受温度变化的影响,釜内温度升高的同时体系压力也略升高.图 2(b)中温度随时间的变化曲线分别在 12.3, 36.3, 60.4, 84.2 和 108.1 h 处出现突变峰,而图 2(c)中温度随时间的变化曲线分别在 14.2, 38.1, 61.8 和 85.7 h 处出现突变峰,即这些点为水合物的生成点,在相应的点上,随温度升高,压力也略升高.由图 3(a)可知,在 1950×10^{-6} SDS 体系中,温度随时间的变化曲线分别在 11.5, 35.4, 59.1, 83.2 和 106.6 h 处出现突变峰,即有 C_3H_8 水合物生成,相应的点为水合物的快速生成

点,同时随温度升高,压力略升高;在图 3(b)中,温度随时间的变化曲线分别在 10.7, 34.4, 58.7, 82.4 和 106.4 h 处出现突变峰;而在图 3(c)中,温度随时间的变化曲线分别在 10.5, 34.3, 57.8 和 82.5 h 处出现突变峰,即这些点为水合物的快速生成点,在相应的点上,随温度升高,压力略升高。

本实验中,在不同体系(纯水和十二烷基硫酸钠)及不同初始压力(0.5, 0.54 和 0.58 MPa)条件下,水合反应时间均持续 120 h. 不同的初始压力对纯水或 1950×10^{-6} SDS 体系中 C_3H_8 水合物生成过程的诱导时间产生了一定影响,初始压力越大,诱导时间越短. 研究还发现,生成的 C_3H_8 水合物附着在反应釜中的气-液界面上,越靠近反应器壁,水合物的厚度越大;而在反应器的最中心,水合物的厚度最小. 这主要是由于气体水合物的生成过程是放热反应,不锈钢的导热系数较大,且反应釜两侧直接与外界环境接触,可通过导热和空气的对流换热很快将水合反应过程中产生的相变潜热带走,使该部分在整个反应过程中时常处于过冷状态,确保了水合物生成所需的温度条件,并使该区域水合物生成的驱动力更大. 因此,此处水合物生长速率较快;同时,在气-液两相界面处,水合物也相应地在水相中垂直生长,但生长速率较慢,直至水合物完全生成。

实验测得在纯水体系中,初始压力分别为 0.5, 0.54 和 0.58 MPa 时, C_3H_8 水合物的平均生成速率分别为 0.0174, 0.0217 和 0.0223 mm/h;而在 1950×10^{-6} SDS 体系中,初始压力分别为 0.5, 0.54 和 0.58 MPa 时, C_3H_8 水合物的平均生成速率分别为 0.0222, 0.0226 和 0.0229 mm/h. 结果表明,与纯水体系相比,加入 SDS 明显提高了 C_3H_8 水合物的生成速率;同时,不论纯水体系还是十二烷基硫酸钠体系,初始压力越大,水合物的生成速率越快. 这主要是由于初始压力越大,水合物生成过程的驱动力越大^[17],使水合物生成过程的推动力更大,更有利于水合物的成核和生长。

3.3 初始压力对水合物生成过程驱动力的影响

气体水合反应驱动力可定义为气-液系统从某一初始状态到另一平衡状态的变化过程中摩尔吉布斯自由能变 Δg 的大小. 水合反应驱动力是当 $\Delta g > 0$ 时水合物不能生成或水合物生成速度小于分解速度; $\Delta g < 0$ 时,水合物可生成或水合物生成速度大于分解速度. Sloan 等^[17]给出了等温条件下气-液系统水合反应的驱动力公式:

$$\begin{aligned} \Delta g &= v_L(p^{eq} - p^{exp}) + RT \sum x_i \ln(f^{eq}/f^{exp}) + v_H(p^{exp} - p^{eq}) \\ &= \Delta v(p^{exp} - p^{eq}) + RT \sum x_i \ln(f^{eq}/f^{exp}), \end{aligned} \quad (1)$$

式中, v_L 为液态水的摩尔体积(cm^3/mol), p^{eq} 为平衡条件下的压力(Pa), p^{exp} 为实验条件下的压力(Pa), R 为摩尔气体常数[J/(mol·K)], T 为实验温度(K), x_i 为 i 组分在气相中的摩尔分数, f^{eq} 为平衡条件下的逸度(Pa), f^{exp} 为实验条件下的逸度(Pa), v_H 为水合物的摩尔体积(cm^3/mol), Δv 为水合物与液态水的摩尔体积差,与水合物的结构类型有关。

在水合反应体系中,由于气体水合物在气-液两相界面上生成,会使两相界面上形成一层水合物薄膜而阻止气体水合反应进一步进行. 与纯水体系相比,在相同条件下表面活性剂体系中 C_3H_8 水合物的生成速率较大. 这是由于在 C_3H_8 水合物生成过程中,加入表面活性剂降低了气液两相界面的表面张力,促使 C_3H_8 气体在溶液中过饱和,增强了气-液两相间的质量传递过程,为水合反应过程中主体分子(水)和客体分子(气体)的络合提供了驱动力,加速了水合物成核过程;同时,表面活性剂的增溶作用显著降低了被增溶体系的化学势,使体系变得更稳定;另外,根据等温条件下气体水合反应驱动力公式,在一定范围内,初始压力越大,水合物生成过程的驱动力就越大,更有利于水合物成核和生长. 但随水合反应过程继续进行, C_3H_8 水合物大量生成,气-液两相界面处温度升高,体系压力逐渐降低,使水合反应驱动力下降. 因此,在水合反应后期,体系压力随时间的变化逐渐减小。

4 结论

利用可视化实验装置分别研究了不同初始压力下纯水体系和 1950×10^{-6} 十二烷基硫酸钠(SDS)体系中 C_3H_8 水合物的生成过程,由研究结果得到如下结论:

(1) 在纯水体系中,初始压力为 0.5, 0.54 和 0.58 MPa 时,水合物生成过程的诱导时间分别为 14.7, 12.3 和 12.1 h,平均生成速率分别为 0.0174, 0.0217 和 0.0223 mm/h.

(2) 在 1950×10^{-6} SDS 体系中,初始压力为 0.5, 0.54 和 0.58 MPa 时,水合物生成过程的诱导时间分别为 11.5, 10.7 和 10.5 h,平均生成速率分别为 0.0222, 0.0226 和 0.0229 mm/h.

(3) 与纯水体系相比,加入表面活性剂明显缩短了水合物生成过程的诱导时间;不论纯水体系还是表面活性剂体系,初始压力越高,水合物生成过程的平均生成速率越大。

参考文献:

- [1] Hao W F, Wang J Q, Fan S S, et al. Evaluation and Analysis Method for Natural Gas Hydrate Storage and Transportation

- Processes [J]. *Energy Convers. Manage.*, 2008, 49(10): 2546–2553.
- [2] Kim D Y, Park Y, Lee H. Tuning Clathrate Hydrates: Application to Hydrogen Storage [J]. *Catal. Today*, 2007, 120(3): 257–261.
- [3] Boswell R. Resource Potential of Methane Hydrate Coming into Focus [J]. *J. Pet. Sci. Technol.*, 2007, 56(1): 9–13.
- [4] Sun C Y, Ma C F, Chen G J, et al. Experimental and Simulation of Single Equilibrium Stage Separation of (Methane+Hydrogen) Mixtures via Forming Hydrate [J]. *Fluid Phase Equilib.*, 2007, 261(1): 85–91.
- [5] Luo Y T, Zhu J H, Chen G J. Numerical Simulation of Separating Gas Mixtures via Hydrate Formation in Bubble Column [J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2007, 15(3): 345–352.
- [6] Javanmardi J, Moshfeghian M. Energy Consumption and Economic Evaluation of Water Desalination by Hydrate Phenomenon [J]. *Appl. Therm. Eng.*, 2003, 23(7): 845–857.
- [7] Akiya T, Shimazuki T, Oowa M, et al. Formation Conditions of Clathrates between HFC Alternative Refrigerants and Water [J]. *Int. J. Thermophys.*, 1999, 20(6): 1753–1763.
- [8] Bi Y, Guo T, Zhu T, et al. Experimental Study for the Influences of Additives on the Gas Hydrate Cool Storage Process [J]. *Journal of Basic Science and Engineering (China)*, 2003, 11(1): 39–45.
- [9] Utaka Y, Satto A, Seki T. Gas Hydrate Cold Storage Using Direct-contact Heat Transfer of Liquid–Vapor Phase Change and Nature Circulation of Refrigeration in Closed Vessel [J]. *Int. J. JSME B*, 1993, 36(1): 150–155.
- [10] 黄犊子, 樊栓狮. 甲烷水合物在静态体系中生成反应的促进 [J]. *化学通报*, 2005, 5: 379–384.
Huang D Z, Fan S S. The Promotion of Methane Hydrate Formation in Quiescent System [J]. *Chemistry Online*, 2005, 5: 379–384.
- [11] 李刚, 李小森, 唐良广. 降温模式对甲烷水合物形成的影响 [J]. *过程工程学报*, 2007, 7(4): 723–727.
Li G, Li X S, Tang L G, et al. Experimental Study on the Effect of Temperature Cooling Profile on Methane Hydrate Formation [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2007, 7(4): 723–727.
- [12] Jensen L, Thomsen K, von Solms N. Propane Hydrate Nucleation: Experimental Investigation and Correlation [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2008, 63(12): 3069–3080.
- [13] 刘永红, 郭开华, 梁德青, 等. 超声波对 HCFC-141b 水合物结晶过程的影响 [J]. *武汉理工大学学报*, 2002, 24(12): 20–23.
Liu Y H, Guo K H, Liang D Q, et al. Experimental Study on Crystallizing Process of HCFC-141b Hydrate by Ultrasonic [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2002, 24(12): 20–23.
- [14] 李金平, 郭开华, 梁德青, 等. 铁丝对 HCFC-141b 气体水合物生成过程的显著影响 [J]. *西安交通大学学报*, 2004, 38(7): 767–770.
Li J P, Guo K H, Liang D Q, et al. Distinct Influence of Iron Rod on the Formation of the HCFC-141b Gas Hydrate [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2004, 38(7): 767–770.
- [15] 刘勇, 郭开华, 梁德青, 等. 在磁场作用下 HCFC-141b 制冷剂气体水合物的生成过程 [J]. *中国科学: B 辑*, 2003, 33(1): 89–96.
Liu Y, Guo K H, Liang D Q, et al. Formation Process of HCFC-141b Refrigerant Gas Hydrate under the Effect of Magnetic [J]. *Science in China (Series B)*, 2003, 33(1): 89–96.
- [16] 李淑霞, 陈月明, 王瑞和, 等. 初始压力对多孔介质中气体水合物生成的影响 [J]. *实验力学*, 2009, 24(4): 313–319.
Li S X, Chen Y M, Wang R H, et al. On the Influence of Initial Pressure on Natural Gas Hydrate Formation in a Porous Medium [J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2009, 24(4): 313–319.
- [17] Sloan E D, Koh C A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd Ed. [M]. Boca Raton: CRC Press Taylor and Francis Group, 2008: 307–310.
- [18] Skovborg P, Ng H J, Rasmussen P, et al. Measurement of Induction Times for the Formation of Methane and Ethane Gas Hydrates [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2008, 48(3): 445–453.