



鼓泡器中环戊烷-甲烷-盐水体系水合物的生成动力学

吕秋楠^{1,2,3}, 宋永臣¹, 李小森^{2,3}

(¹大连理工大学海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024; ²中国科学院广州能源研究所, 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640; ³中国科学院广州能源研究所, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 采用鼓泡装置研究了盐水体系中环戊烷(CP)-甲烷水合物的生成动力学, 分别考察了进气速率、温度、压力对水合物生成速率和进气速率对气体转化率的影响。结果显示, 提高进气速率、压力, 降低温度均可提高水合物生成速率。但进气速率对气体转化率有影响, 进气速率过大, 单位时间内进入到反应器内的气体过多, 气体还未参与反应便被排出, 导致气体转化率反而减小。通过观察到的实验现象, 分析环戊烷-甲烷水合物的生成过程, 认为水合物晶体首先在环戊烷-水界面生成, 并逐步向内部气相生长, 最后水合物壳破裂, 气泡逸出。水合物逐渐生长成粒状, 并不断聚集在一起。

关键词: 鼓泡; 环戊烷; 甲烷; 水合物; 动力学

中图分类号: TE 89 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-6613(2016)12-3777-06

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2016.12.007

Formation kinetics of cyclopentane-methane hydrate in NaCl solution with a bubbling equipment

LÜ Qiunan^{1,2,3}, SONG Yongchen¹, LI Xiaosen^{2,3}

(¹Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; ²Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ³Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: The formation kinetics of cyclopentane(CP)-methane hydrate in NaCl solution were studied using a bubbling equipment. The effect of gas-flow rate, temperature and pressure on the hydrate formation rate and the effect of gas-flow rate on the gas conversion rate were investigated. The results showed that increasing the gas-flow rate, pressure and decreasing the temperature could enhance the hydrate formation rate. But the gas-flow rate affected the gas conversion rate. If the gas-flow rate was too high, the gas entering the reactor was discharged before completing the reaction, which yielded the low gas conversion rate. The observation of the process of CP-CH₄ hydrate found that the hydrate crystals first generated in the CP/water interface, then grew gradually in internal gas phase until the hydrate shell broke and the bubbles escaped.

Key words: bubble; cyclopentane; methane; hydrate; kinetics

气体水合物是主体水分子和客体分子(甲烷、乙烷等烃类气体及氮气、二氧化碳等非烃类气体分子)在低温、高压条件下,通过范德华力相互作用,形成笼状晶体化合物^[1]。水分子间以氢键相互结合形成笼型孔穴,将气体分子包络在其中。因此,水

收稿日期: 2016-04-26; 修改稿日期: 2016-08-17。

基金项目: 国家杰出青年科学基金(51225603)、国家自然科学基金(51506203)及国际科学合作计划(2015DFA61790)项目。

第一作者: 吕秋楠(1982—)女, 硕士, 研究助理。联系人: 李小森, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事天然气水合物方面的研究。E-mail lixs@ms.giec.ac.cn。

合物具有极强的储气能力,标准状态下每立方米的天然气水合物可储存 $160\sim 180\text{m}^3$ 的天然气^[2]。

资源调查显示,我国南海、东海陆坡-冲绳海、青藏高原冻土带都蕴藏着天然气水合物。其储量含有的碳约是当前已探明的所有化石燃料(包括煤、石油和天然气)中碳总量的两倍,因而是一种重要的潜在未来资源^[3]。所以水合物开采对缓解未来能源危机有着重要的意义。目前水合物开采方法主要由降压开采法^[4-5]、热激发开采法^[6-7]、注化学抑制剂法^[8]、 CO_2 置换开采法^[9]和多种方法相互结合^[10]。每种方法都有各自的优点和缺点。降压法虽然能源利用效率高,但开采速率慢,往往与其他方法相结合使用^[11]。而热激法开采过程易控,但热损失大,能量利用率低^[12]。注化学抑制剂法成本高、易造成环境污染^[13]。因此,本文提出一种利用水合物技术原位制备热盐水用于开采海洋天然气水合物的方法,向海底注入一种不溶于水的形成剂,促进水合物快速形成,并利用水合物生成热对原位海水进行加热,从而得到浓缩的热盐水用于注入水合物储层分解海底天然气水合物。环戊烷是一种不溶于水并可以有效降低水合物相平衡压力的热力学促进剂^[14]。但纯环戊烷水合物生成过程的诱导时间非常长^[15],需要加入辅助气体来稳定水合物笼,加速水合物成核^[16]。考虑到在海底水合物开采过程中不断有甲烷气产出,因此选用甲烷作为辅助气体。

国内外关于环戊烷-甲烷水合物热力学方面研究较多,但动力学方面研究较少。ZHONG等^[17-18]向反应体系中添加促进剂环戊烷,利用水合物法分离煤层气中甲烷,结果表明,气体消耗量随着体系中环戊烷量的增加而增大。CAI等^[19]利用环戊烷-甲烷水合物对海水进行淡化。研究发现,同样在搅拌混合方式下,当过冷度小于 4K 时,盐水中环戊烷-甲烷水合物生成速率比在淡水中慢 $2\sim 3$ 倍。本文通过鼓泡法研究在 3.5% 的氯化钠溶液中环戊烷-甲烷水合物的生成动力学,讨论反应温度、压力、气体流速对水合物生成速率和气体流速对气体转化率的影响,为水合物技术原位制备热盐水提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

甲烷(纯度 0.999),佛山华特气体有限公司提供;环戊烷(纯度 0.99),广州西亚试剂有限公司提供;氯化钠(纯度 0.995),广州第二化学试剂厂提供;蒸馏水由南京超纯水技术有限公司超纯水系统

制得。

1.2 实验装置

图1为实验装置示意图。其中装置由夹套式水合物鼓泡反应器、供液和供气系统、温度控制系统和数据采集系统组成。其中反应器尺寸为 $10\text{cm}\times 10\text{cm}\times 400\text{cm}$ 的长方体,体积 40L ,最大工作压力 4MPa 。反应器分4层,每层侧顶装有温度传感器,反应器顶部装有压力传感器,温度和压力的测量精确度分别为 $\pm 0.2\text{K}$ 、 $\pm 0.02\text{MPa}$ 。反应器底部装有孔板,用于产生气泡,反应器顶部分别连接真空泵、压力控制器和集气瓶;供液供气系统包括气瓶、液罐、气体流量计、液体计量泵、静态混合器;温度控制系统包括制冷系统、水箱、冷却液循环泵。

1.3 实验步骤和数据处理

(1)反应器用蒸馏水清洗,再用 3.5% 氯化钠溶液润洗。真空泵抽真空以保证反应器内没有空气纯在。通过液体计量泵向反应器内注入 36L 3.5% 的氯化钠溶液。

(2)开启制冷系统,将制冷系统温度设置到实验温度,待反应液体冷却到实验温度并稳定 2h 。

(3)向反应器内充入甲烷气体,使体系压力达到实验压力并稳定 0.5h 。

(4)同时向反应器内通入 250mL 环戊烷和甲烷,环戊烷经液体计量泵打入,甲烷经气体流量计

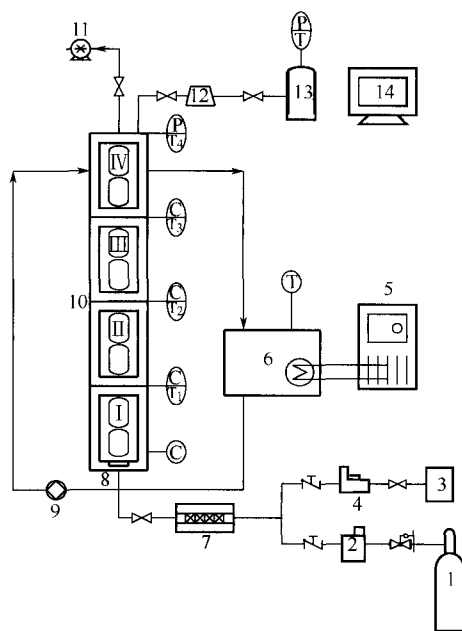


图1 实验装置示意图

1—气瓶; 2—气体流量计; 3—液罐; 4—液体计量泵; 5—制冷系统; 6—水箱; 7—静态混合器; 8—孔板; 9—冷却液循环泵; 10—反应器; 11—真空泵; 12—压力控制器; 13—集气瓶; 14—数据采集系统

控制计量,二者经静态混合器混合后同时进入到反应器内,开始计时,同时记录此时集气瓶压力。打开集气瓶阀门,通过压力控制器控制反应器内压力,保持压力恒定,排出的气体进入到集气瓶内。

(5) 当集气瓶内气体摩尔数呈直线增加时,反应结束。

环戊烷-甲烷水合物生成速率以甲烷气体消耗表示,如式(1)。

$$R_f = \Delta n_{\text{CH}_4} / t \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta n_{\text{CH}_4} &= n_{\text{CH}_4, \text{in}} - n_{\text{CH}_4, \text{out}} \\ &= 22.4 \sum_{i=0}^t Q_i - \left[\left(\frac{PV}{ZRT} \right)_t - \left(\frac{PV}{ZRT} \right)_0 \right] \quad (2) \end{aligned}$$

式中, R_f 为水合物生成速率; $\Delta n_{\text{CH}_4, \text{in}}$ 和 $\Delta n_{\text{CH}_4, \text{out}}$ 分别为进入到反应器和集气瓶内的甲烷气体的量, mol; Q_i 为 i 时刻甲烷气体流速; 下角标 t 和 0 分别为时间 t 和反应初始时刻; P 和 T 分别为集气瓶内压力和温度; V 为集气瓶体积; $R=8.31451\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; Z 为压缩系数。

甲烷以恒定流速进入反应器内,利用集气瓶将未反应的甲烷气体回收,最后甲烷气体转化率(η)可用式(3)计算。

$$\eta = \frac{n_{\text{CH}_4, \text{in}} - n_{\text{CH}_4, \text{out}}}{n_{\text{CH}_4, \text{in}}} \quad (3)$$

2 结果和讨论

2.1 气体流率对水合物生成速率和气体转化率的影响

实验选取温度 277.15K、压力 3MPa, 气体流速分别是 120mL/min、240mL/min、360mL/min、480mL/min、600mL/min 的条件下,分别计算水合物生成速率和气体转化率,实验结果如图 2、图 3 所示。由图 2 可以看出,水合物生成速率随气体流

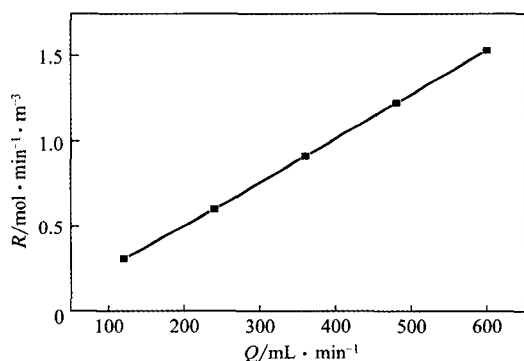


图 2 水合物生成速率随气体流速变化曲线

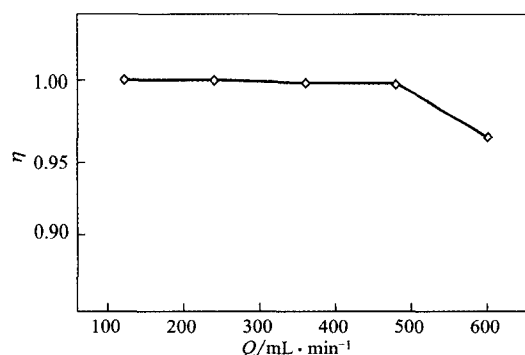


图 3 甲烷气体转化率随气体流速变化曲线

速的增加而逐渐增大。主要是因为气体流速大,从而增强了流体的湍动和相际间混合,加强了气相、液相和固相间的传质^[20];并且随着气体流速的增大,可以为水合物的生成提供丰富的气液接触面积,因此水合物的生成受气体流速的影响^[21-23]。

图 3 是甲烷气体转化率随气体流速变化曲线,当气体流速分别为 120mL/min、240mL/min、360mL/min、480mL/min 时,气体转化率基本相同,且接近于 1。说明当气体流速在 480mL/min 以下时,进入到反应器内的气体几乎全部参与反应,并进入到水合物笼子中。但当气体流速为 600mL/min 时,气体转化率为 0.963,相比其他气体流速的转化率有所降低,主要是因为进入到反应器内的气体未能全部参与水合反应,部分气体还未来得及进入到水合物笼子中就已经通过气体排出口排出到集气瓶中,因此出现了气体流速增大,气体转化率反而减小的现象。

2.2 温度对水合物生成速率的影响

实验在恒温、恒压的条件下,选取 16 组不同温度、压力,气体流速为 600mL/min 的条件下,测定环戊烷-甲烷水合物生成动力学,计算了每组实验的水合物生成速率,实验结果如图 4 所示。图 4 是水合物生成速率随温度变化曲线。由图 4 可以看出,

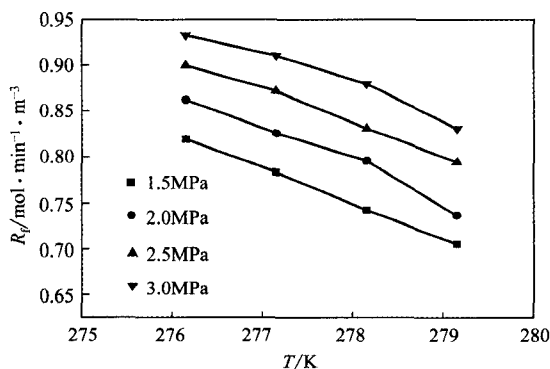


图 4 水合物生成速率随温度变化曲线

当压力一定时，水合物生成速率随温度的降低而逐渐增大。原因在于温度越低，过冷度越大，环戊烷-甲烷水合物反应的推动力更大，有利于甲烷分子进入到水合物笼型结构中，因此水合物生成速率越大。

2.3 压力对水合物生成速率的影响

实验在气体流速为 600mL/min，恒温、恒压的条件下进行，实验结果如图 5 所示。图 5 是不同温度下，水合物生成速率随压力变化曲线。由图 5 可以看出，当温度恒定时，水合物生成速率随着压力的增大而逐渐增大。主要是因为水合物生成的主要推动力是气相和水合物相的逸度差，当压力增大，即甲烷气相逸度增大，二者的逸度差增加。因此水合物生成的驱动力越大，直接导致水合物生成速率增大。另一方面，压力驱动力增大使气泡的表面张力减小，气泡破碎，从而增大了溶液中的气含率和

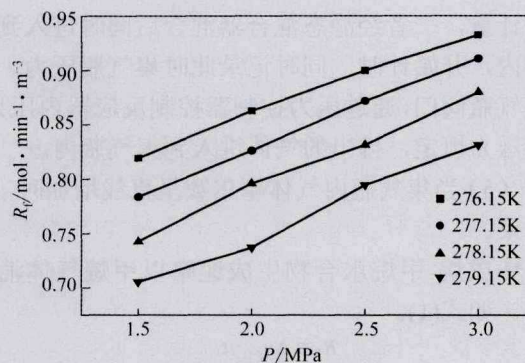


图 5 水合物生成速率随压力的变化曲线

气液接触面积^[24-25]，加速水合物的成核，提高水合物生成速率。

2.4 水合物生成机理的探讨

图 6 表示不同时刻反应器内水合物生成过程

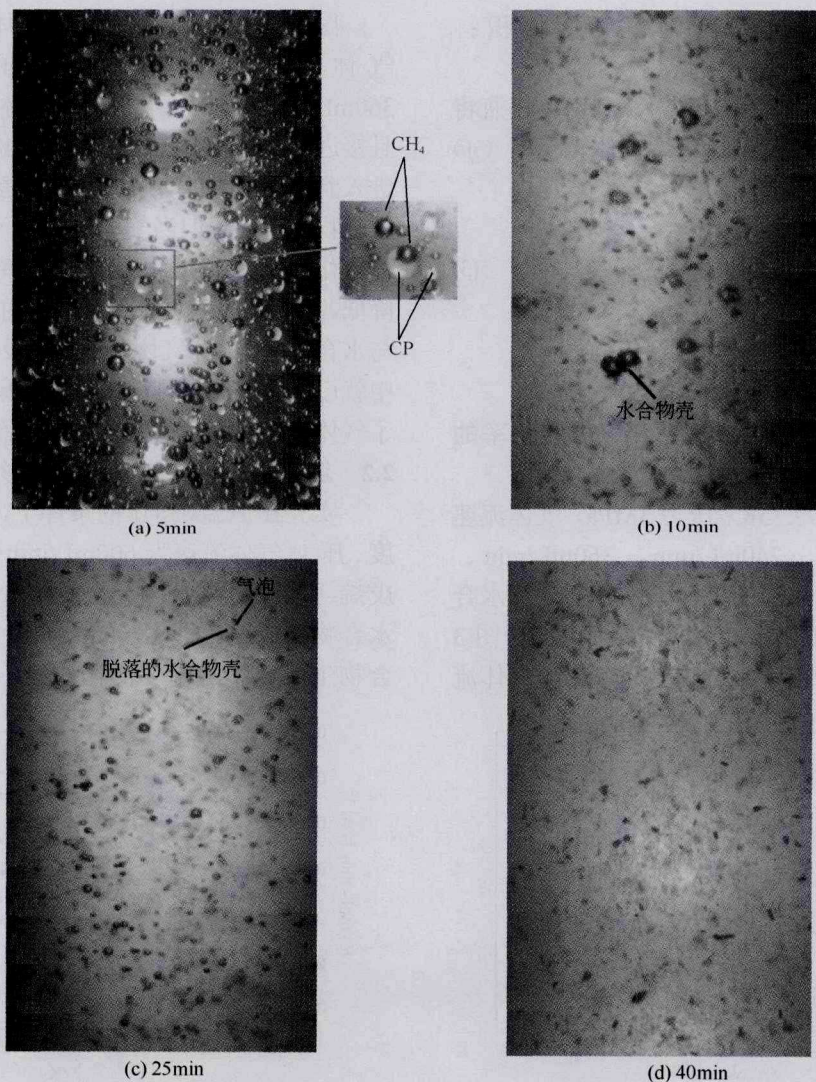


图 6 鼓泡反应器内水合物生成过程

环戊烷和甲烷同时进入到反应器内，此时反应器内澄清透明，环戊烷将甲烷气泡包裹在里面，在气泡外面形成一层液膜。水合物晶体首先在环戊烷和水界面生成，形成水合物壳，并逐渐向气相生长。随着反应进行逐渐消耗内部的气泡，气泡变小。随着水合物逐渐生长，由于重力作用和与液体碰撞，气泡外的水合物壳脱落，气泡逸出。随着反应进行，反应器内已充满水合物颗粒而变得不透明。为了清楚地解释水合物形成过程，绘制了水合物生成过程示意图，如图 7，其生成过程可能分以下 3 步。

(1) 反应分子接触过程 气体或被包裹在环戊烷内或分散到液相溶液中。

(2) 水合物成核过程 水合物首先在环戊烷-水界面生成，可能因为环状环戊烷使水分子氢键按照水合物中的笼型结构排列在它周围，因此水合物膜首先形成在两液相界面。包裹着气泡的水合物逐渐向气泡内生长；水合物膜外的气泡也会逐渐进入到水合物笼子中。

(3) 水合物生长过程 由于水合物在上浮过程中与溶液不断碰撞，水合物膜逐渐塌陷、破碎，未反应完的气泡逸出，脱离水合物，或者水合物膜在其上升过程中逐渐消耗内部的气体，气泡逐渐缩小^[26]。最终水合物不断生长、聚集呈颗粒状，并分散在溶液中。

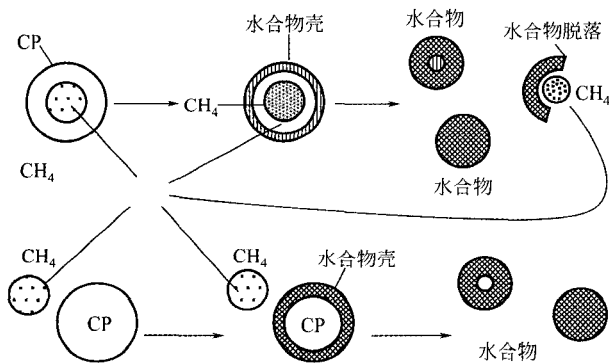


图 7 水合物生成过程示意图

3 结 论

通过在鼓泡反应器内研究了环戊烷-甲烷-盐水体系水合物生成动力学，得出以下结论。

(1) 水合物生成速率随气体流速的增大而增大，但增大气体流量，气体转化率反而减小。

(2) 在压力、气体流速恒定的条件下，水合物生成速率随温度升高而减小。

(3) 在温度、气体流速恒定的条件下，水合物

生成速率随压力增大而增大。

(4) 水合物首先在环戊烷-水界面生成，接着气泡逐渐进入到水合物笼子中；随着反应进行，水合物壳生长、脱落、聚集。

参 考 文 献

- [1] SLOAN E D. Clathrate hydrates of natural gases[M]. 3th ed. New York: Marcel Dekker, 2007.
- [2] 樊栓狮. 天然气水合物储存与运输技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] 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.
- [4] SEOL Y, MYSHAKIN E. Experimental and numerical observations of hydrate reformation during depressurization in a core-scale reactor[J]. Energy & Fuels, 2011, 25 (3): 1099-1110.
- [5] LEE J, PARK S, SUNG W. An experimental study on the productivity of dissociated gas from gas hydrate by depressurization scheme[J]. Energy Conversion and Management, 2010, 51 (12): 2510-2515.
- [6] HE S, LIANG D Q, LI D L, et al. Decomposition characteristics of ethane hydrate and propane hydrate by microwave heating[J]. Acta Phys. Chim. Sin., 2010, 26 (6): 1473-1480.
- [7] YANG X, SUN C Y, YUAN Q, et al. Experimental study on gas production from methane hydrate-bearing sand by hot-water cyclic injection[J]. Energy & Fuels, 2010, 24: 5912-5920.
- [8] YUAN Q, SUN CY, YANG X, et al. Gas production from methane-hydrate-bearing sands by ethylene glycol injection using a three-dimensional reactor[J]. Energy & Fuels, 2011, 25 (7): 3108-3115.
- [9] 宋光春, 李玉星, 王武昌. 温度和压力对 CO₂ 置换甲烷水合物的影响[J]. 油气储运, 2016, 35 (3): 295-301.
- [10] KAWAMURA T, OHTAKE M, YAMAMOTO Y, et al. Dissociation behavior of hydrate core sample using thermodynamic inhibitor—part 3. Inhibitor or steam injection combined with depressurization and high-concentration inhibitor injection[J]. Int. J. Offshore Polar Eng., 2010, 20 (2): 125-131.
- [11] 李淑霞, 李杰, 靳玉容. 不同饱和度的天然气水合物降压分解实验[J]. 化工学报, 2014, 65 (4): 1411-1415.
- [12] 李淑霞, 李杰, 徐新华, 等. 天然气水合物藏注热水开采敏感因素试验研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2014, 38 (2): 99-102.
- [13] 吴西顺, 张百忍, 张炜, 等. 天然气水合物开采技术进展[J]. 新能源进展, 2015, 3 (3): 218-225.
- [14] 孙志高, 郭开华, 王如竹, 等. 甲烷水合物形成促进技术实验研究[J]. 工程热物理学报, 2005, 26 (2): 205-207.
- [15] FAN S S, LIANG D Q, GUO K H. Hydrate equilibrium conditions for cyclopentane and a quaternary cyclopentane-rich mixture[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2001, 46: 930-932.
- [16] TAKEYA S, OHMURA R. Phase equilibrium for structure II hydrates formed with krypton co-existing with cyclopentane, cyclopentene, or tetrahydropyran[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2006, 51 (5): 1880-1883.
- [17] ZHONG D L, DING K, YAN J, et al. Influence of cyclopentane and SDS on methane separation from coal mine gas by hydrate crystallization[J]. Energy & Fuels, 2013, 27: 7252-7258.
- [18] ZHONG D L, DARABOINA N, ENGLEZOS P. Recovery of CH₄ from coal mine model gas mixture(CH₄/N₂) by hydrate crystallization

- in the presence of cyclopentane[J]. *Fuel*, 2013, 106: 425-430.
- [19] CAI L C, PETHICAL B A, DEBENEDETTI P G, et al. Formation of cyclopentane methane binary clathrate hydrate in brine solutions[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2016, 141: 125-132.
- [20] HASHEMI S, MACCHI A, SERVIO P. Gas-liquid mass transfer in a slurry bubble column operated at gas hydrate forming conditions[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2009, 64 (16): 3709-3716.
- [21] 王东雷, 李栋梁, 梁德清, 等. 甲烷-叔丁胺-水体系中水合物的生成过程[J]. *过程工程学报*, 2008, 8 (2): 274-279.
- [22] YANG D, LE L A, MARTINEZ R J, et al. Heat transfer during CO₂ hydrate formation in a continuous flow reactor[J]. *Energy & Fuel*, 2008, 22 (4): 2649-2659.
- [23] 罗艳托, 朱建华, 陈光进. 甲烷-四氢呋喃-水体系水合物生成动力学的实验和模型化研究[J]. *化工学报*, 2006, 57 (5): 1153-1158.
- [24] LUO X, LEE D J, LAU R, et al. Maximum stable bubble size and gas holdup in high-pressure slurry bubble columns[J]. *AIChE Journal*, 1999, 45 (4): 665-680.
- [25] TAKAHASHI M, KAWAMURA T, YAMAMOTO T, et al. Effect of shrinking microbubble on gas hydrate formation[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107 (10): 2171-2173.
- [26] 罗艳托, 朱建华, 陈光进. 鼓泡塔中甲烷水合物生成现象的观测[J]. *石油学报*, 2006, 22 (1): 84-89.