

盐水体系环戊烷-甲烷水合物生成过程温度特性

胡亚飞^{1,2,3}, 蔡晶^{1,2}, 李小森^{1*}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 中科院天然气水合物重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 中科院广州天然气水合物研究中心, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049
3. 海信科龙电器股份有限公司, 广东 佛山 528303)

摘要:研究了盐水体系中环戊烷-甲烷水合物生成过程中的温度变化, 分析了体系的热量损失。在初始温度为 4.0℃和压力为 8.5MPa 的条件下, 考察了不同气液比 R_{gl} 、环戊烷与水体积比 r_v 和盐度 w_{NaCl} 对釜内最高温度 T_{max} 的影响。实验表明, T_{max} 受 r_v 和 w_{NaCl} 影响显著, 而受 R_{gl} 影响较小, 其中 T_{max} 随 r_v 的增加呈现先增后减的趋势, 随 w_{NaCl} 的增加则呈现递减的趋势。在 R_{gl} 为 0.786、 r_v 为 0.556 的条件下, w_{NaCl} 为 0%、3.5%、6.0% 和 7.0% 盐水体系的 T_{max} 分别为 21.3℃、12.6℃、11.5℃ 和 10.7℃。由热量分析发现, 体系的主要热量损耗表现为体系向环境中的散热, 加快釜内水合物生成速率和提高体系绝热效果, 有利于提高水合物生成热热量有效利用率, 从而提高 T_{max} 。

关键词:水合物; 甲烷; 环戊烷; 盐水; 生成热; 温度特性

中图分类号: TQ026 文献标识码: A 文章编号: 1001-9219(2017)01-58-09

气体水合物是由水分子与轻烃、二氧化碳及硫化氢等气体小分子在低温高压条件下结合形成的一种笼型晶体化合物^[1]。在气体水合物的形成过程中伴随有相态改变, 物质由气相或液相转移到水合物固相, 同时释放出一定量的相变热。基于水合物的相变特性, 当前衍生出了一系列的水合物应用技术, 如天然气水合物固态储运^[2-3]、水合物法气体分离^[4-5]、二氧化碳捕获与封存^[6-7]、水合物法海水淡化^[8-9]及水合物法空调蓄冷^[10-11]等。其中, 水合物法空调蓄冷技术是基于水合物形成与分解过程中的相变热特性衍变而来。大多数气体水合物形成条件苛刻且生成时间普遍较长, 生成水合物时相变热释放有限且热量损耗严重, 此时可添加水合物促进剂来加快水合物的形成速率, 从而增加水合物相变热热量的

释放, 同时较快水合物形成速率减少了体系的热量损失。常见的热力学促进剂通过降低形成水合物的相平衡条件来加速水合物的形成, 如环戊烷 (CP) 和四丁基溴化铵 (TBAB) 等^[12-14]; 动力学促进剂则通过增加气液接触面积来加速水合物的形成速率, 从而增加水合物相变热的释放量, 如十二烷基硫酸钠^[15] (SDS) 和十二烷基苯磺酸钠^[16] (SDBS) 等。

依据气体水合物形成与分解过程中的相变特点, 将水合物形成过程中释放的热量称为水合物生成热, 分解过程中吸收的热量称为水合物分解热。其中对水合物形成分解过程中相变热的定量分析一直是水合物热特性研究的重点和难点。目前确定气体水合物相变热数值的方法有两种: 直接法—差示扫描量热仪 (DSC) 实验测定^[17-18]; 间接法—基于相平衡数据利用 Clausius-Clapeyron 方程计算获得^[19-20]。以上两种确定水合物相变热的方法都只从水合物热特性参数的基础研究出发, 而未考虑到水合物相变热的实际应用价值, 尤其针对由水合物生成热释放而引起反应釜内体系温度特性的研究较少。李小森等^[21-23]首次提出了一种直接利用水合物生成热加热海水形成热盐水原位开采天然气水合物的方法, 拓展了气体水合物相变热的应用领域, 研究结果表明该方法相对传统的注热盐水法具有明显的优越性。其中释放的水合物生成热引起的体系温度变化是影响该方法开采效率的关键因素。

收稿日期: 2016-04-28; 基金项目: 国家杰出青年科学基金 (51225603), 国际合作项目 (2015DFA61790), 国家海洋地质专项中国地质调查局项目 (GHZ2012006003), 中石油-中科院高端战略联盟计划项目 (2015A-4813-2), 中海油研究总院委托项目 (CRI2015RCPS00530CN) 及中科院天然气水合物重点实验室基金项目 (Y607j91001); 作者简介: 胡亚飞 (1989-), 男, 硕士研究生, 电邮 huyafei1208@sina.com; * 通讯作者: 李小森, 男, 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, 电话 020-87057037, 电邮 lixs@ms.giec.ac.cn。

因此,本文以釜内温度变化为考察对象,针对环戊烷-甲烷水合物的形成体系,在初始温度为 4.0°C 和压力为 8.5MPa 的条件下,分别考察了气液比、环戊烷与水体积比以及盐度对环戊烷-甲烷水合物生成过程中釜内最高温度的影响,并对水合物生成体系的热量损失进行了分析。

1 实验部分

1.1 实验材料

甲烷气体, $x=99.9\%$,佛山华特气体有限公司;环戊烷, $w=99.0\%$,成都贝斯特试剂有限公司;氯化钠, $w=99.5\%$,天津致远化学试剂有限公司;实验用水为电导率 18.25mW/cm 的去离子水,由南京易普易达科技发展有限公司提供的实验室超纯水器制备。

1.2 实验装置

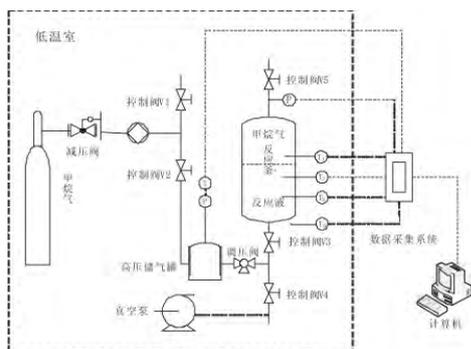


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus



图 2 反应釜结构详图

Fig. 2 Detailed structure schematic of reactor

图 1 为实验装置示意图,该装置主要由供液模块、供气模块、反应釜、低温室以及数据采集模块组成。反应釜由 316 不锈钢制成,釜内有效体积为 125mL ,最大承压为 15MPa ,其中釜高为 100mm ,釜内径为 40mm ,反应釜结构详图如图 2 所示。反应釜内自上往下分布有三个 Pt100 热电偶,其测量值分别为 T_1, T_2, T_3 ,温度的测量精度为 $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ 。整个反应釜外侧用室温下热导率 $\lambda < 0.02\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的气凝胶保温材料进行包裹,其中气凝胶包裹层的厚度为 50mm 。反应釜顶部安置有型号为 trafag8251 的压力传感器,用以测量反应釜内压力,测压范围为 $0 \sim 40\text{MPa}$,测量精度为 $\pm 0.02\text{MPa}$ 。供气模块中高压贮气罐总体积为 8L ,最大承压为 45MPa ,顶部安置有 Pt100 热电偶和型号为 Setra5310 的压力传感器,测压范围为 $0 \sim 40\text{MPa}$,测量精度为 $\pm 0.02\text{MPa}$ 。低温室温度由氟利昂吊顶式冷风机进行控制调节,并通过 Pt100 热电偶监控,记录为 T_0 。其中,实验中的所有压力和温度数值由 Agilent 34970A 自动采集并记录。

1.3 实验方法

水合物生成实验开始前,调节低温室温度为实验设定值,实验中需要使用的液体均放置于低温室中,保证实验前得到充分冷却。实验开始前,用增压泵将贮气罐中甲烷气增压至 30MPa 。使用真空泵对反应釜抽真空,采用负压注入去离子水清洗反应釜三次。随后对反应釜再次抽真空,将环戊烷与水的混合反应液注入反应釜,静置 10min 。之后从釜底鼓泡通入甲烷气体至实验设定压力 8.5MPa ,测定并记录釜内温度变化。实验中分别考察了气液比 R_{g} (体积比)分别为 $0.190, 0.429, 0.786, 1.381$ 和 2.571 ,环戊烷与水体积比 r_{v} 分别为 $0.077, 0.167, 0.308, 0.556, 0.750$ 和 1.800 ,以及盐度 w_{NaCl} 分别为 $0, 3.5\%, 6.0\%$ 和 7.0% 对釜内温度的影响。实验过程中,通过调节调压阀维持釜内压力恒定。当储气罐内的压力保持 30min 不变化时,则认为该条件下的水合物生成过程结束。水合物生成实验结束后,调节釜顶控制阀排空釜内自由气,随后将整个反应釜置于室温条件下进行水合物分解实验,利用排水集气法确定釜内水合物分解相中甲烷气体量。最后,排出釜内反应液,清洗反应釜并将反应釜置于已设定好温度的低温室中,待体系温度冷却后进行下一组实验。

2 结果与讨论

本文一共进行了 13 组盐水体系中环戊烷-甲烷水合物生成过程中的温度特性实验,实验条件及相关实验结果见表 1。实验中考察气液比(实验

1,2,3,4 和 5)、环戊烷与水体积比(实验 3,6,7,8,9 和 10)以及盐度(实验 8,11,12 和 13)对釜内环戊烷-甲烷水合物生成过程中釜内温度的影响,尤其是釜内最高温度的影响。

表 1 实验条件及相关实验结果

Table 1 The experimental conditions and results

No.	$T_0/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_c/mL	V_w/mL	$w_{\text{NaCl}}/\%$	R_{gl}	r_v	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	V_m/L
1	4.0	8.5	8.3	26.7	3.5	2.571	0.308	11.2	1.64
2	4.0	8.5	12.4	40.1	3.5	1.381	0.308	11.8	1.94
3	4.0	8.5	16.5	53.5	3.5	0.786	0.308	12.2	2.40
4	4.0	8.5	20.6	66.9	3.5	0.429	0.308	11.2	2.56
5	4.0	8.5	24.8	80.2	3.5r	0.190	0.308	11.4	2.72
6	4.0	8.5	5.0	65.0	3.5	0.786	0.077	8.1	0.88
7	4.0	8.5	10.0	60.0	3.5	0.786	0.167	8.7	1.16
8	4.0	8.5	25.0	45.0	3.5	0.786	0.556	12.6	2.46
9	4.0	8.5	30.0	40.0	3.5	0.786	0.750	12.3	2.20
10	4.0	8.5	45.0	25.0	3.5	0.786	1.800	9.6	1.62
11	4.0	8.5	25.0	45.0	0.0	0.786	0.556	21.3	2.52
12	4.0	8.5	25.0	45.0	6.0	0.786	0.556	11.5	2.14
13	4.0	8.5	25.0	45.0	7.0	0.786	0.556	10.7	1.82

图 3 为实验 3 在 $T_0=4.0^\circ\text{C}$ 、 $p=8.5\text{MPa}$ 、 $R_{\text{gl}}=0.786$ 、 $r_v=0.308$ 和 $w_{\text{NaCl}}=3.5\%$ 的盐水体系条件下,水合物生成过程中釜内温度和压力随水合物生成时间变化图。 T_0 为低温室温度,在 $\pm 1.5^\circ\text{C}$ 的温度范围内波动。如图 3 所示,釜内不同位置的温度 T_1 、 T_2 、 T_3 均由 4.0°C 上升至 12.2°C 附近。这是因为随着甲烷气体不断地从反应釜底部鼓入,釜内压力从 0 增至 8.5MPa ,并且鼓入的气体对釜内液体产生了一定程度的扰动,此时釜内有一定量的环戊烷-甲烷水合物生成,并伴随有一定量的水合物生成热释放。同时,由于本实验使用的反应釜包裹有保温层,可将水合物形成过程中释放的部分相变热在一定的时间内集中在釜体内,致使釜内温度不断升高,从而加热整个反应体系。具体来讲,釜内温度在水合物生成过程中呈现了三种不同的变化趋势:在 0~75min 内,釜内温度快速上升,如 A 段所示;在 75~150min 内,釜内温度缓慢上升,如 B 段所示;150~410min 内,釜内温度不断下降,如 C 段所示。釜内温度 T_1 、 T_2 和 T_3 呈现出 A、B 和 C 段的变化是因为受到以下 4 个因素的影响:(a)水合物界面堆积:生成的大量水

合物不断堆积在气液界面,釜内气液接触面积不断减小,水合物生成速率逐渐减慢;(b)釜内温度升高:随着水合物的不断生成,釜内温度不断上升,使得形成水合物的驱动力下降,从而致使水合物生成速率减慢;(c)釜内盐度影响:由于水合物形成过程中需要消耗大量的水,从而使得釜内盐水的盐度增高,盐度越高则对应的水合物形成条件越苛刻,进而使得水合物的生成速率减慢,水合物生成量降低;(d)界面更新的影响:釜底不断鼓入的气体产生的扰动有利于釜内气液接触面的更新,这种气液界面的更新能加快釜内水合物的形成速率,增加水合物的生成量。其中,水合物的界面堆积、釜内温度上升和盐度增浓在一定程度上限制了水合物的生成速率和水合物生成量,为釜温升高的消极因素;而界面的更新有利于提高水合物生成速率和水合物生成量,是提高釜内温度的积极因素。由此可知,釜内最高温度是以上 4 个因素相互影响的结果。在升温段前期(A 段前期),气液界面处尚未有大量水合物堆积,釜内气液接触面积大且气体扰动致使气液接触面更新较快,釜内温度主要受到界面更新的影

响,水合物生成速率快,大量水合物的生成所释放的生成热使得此时釜内温升速率快;然而,随着水合物的不断生成,大量的水合物在气液界面处堆积、釜内温度不断升高以及釜内盐度不断增加,而釜内气液接触面的更新有限,从而导致釜内水合物生成速率逐渐减慢,与之对应的釜内温升速率随之减慢,如 B 段至 C 段所示,直至水合物生成过程结束,此时受热量损失的影响釜内温度呈现温度降低的趋势。

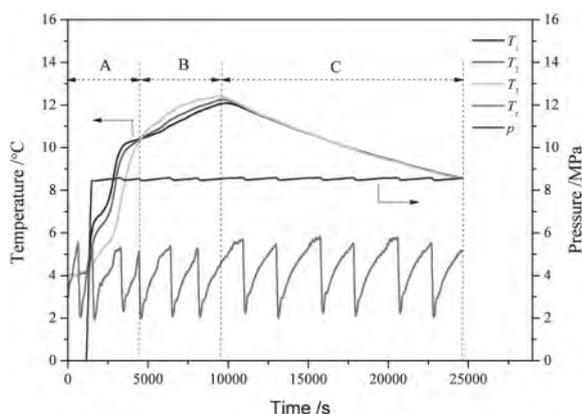


图 3 气液比为 0.786 的 3.5% 盐水体系条件下釜内温度 T_1 、 T_2 、 T_3 的变化图

Fig. 3 Temperature change vs. time in reactor at gas/liquid volume ratio of 0.786 in brine system with w_{NaCl} of 3.5%

此外, A 段釜内温升较快且始终有釜内温度 $T_1 > T_2 > T_3$, 进入 B 段后, 釜内温度升高开始减缓, 且釜内温度 $T_3 > T_2 > T_1$ 。这与测量温度的位置有关, 如图 2 所示温度 T_1 位于气液界面附近, 温度 T_2 、 T_3 均位于溶液中, 由于环戊烷-甲烷水合物最初在气液界面处生成, 随着水合物的不断生成, 水合物生成界面不断地向溶液中移动。因此, 水合物生成过程中释放的相变热首先加热 T_1 , 随后依次加热 T_2 和 T_3 。由此可知, B 段釜内温度 $T_1 > T_2 > T_3$ 转变为 $T_3 > T_2 > T_1$ 是釜内水合物生成界面移动的有利证据。

2.1 气液比的影响

实验 1~5 为在初始温度为 4℃, 压力为 8.5MPa 的盐水体系 (w_{NaCl} 为 3.5%) 中, 研究气液比 R_{gl} 分别为 0.190、0.429、0.786、1.381 和 2.571 对釜内温度 T_1 、 T_2 、 T_3 的影响, 确定不同 R_{gl} 下的釜内最高温度。以下以釜内温度 T_2 为例详述水合物生成过程中釜内温度随时间的变化。从图 4 可知, 在不同 R_{gl} 下, 可将釜内温升速率的整体变化趋势分为两类: (1) 温

升速率快, 较短时间内便可达到 T_{max} , 如 R_{gl} 为 2.571、1.381 和 0.786 所得的温度变化曲线所示; (2) 温升速率先慢后快, 需经历较长时间才能达到 T_{max} , 如 R_{gl} 为 0.429 和 0.190 所得的温度变化曲线所示。这是因为 R_{gl} 较大时, 釜内甲烷气体量充足, 从釜底不断股入的气体造成的气体扰动时间长, 此时釜内水合物气液接触面的更新充分, 水合物生成速率快, 从而使得釜内温升速率快。如图 4 所示, R_{gl} 为 2.571、1.381 和 0.786 时, 釜内温升速率快且达到 T_{max} 的时间短; 然而, 随着气液比的减小, 当 R_{gl} 为 0.429 和 0.190 时, 此时釜内甲烷气体量不充足, 反应液过量, 水合物形成诱导时间长, 经过足够长时间后才有大量水合物生成, 从而呈现釜内温升速率先快后慢的变化趋势。综上可知, 气液比对釜内温升速率影响显著, 气液比越大越有利于提高釜内温升速率。

根据 Chen 等^[20] 的实验结果可知, 在压力为 8.5MPa 的条件下, 3.5% 的盐水体系中环戊烷-甲烷水合物釜内最高温度 T_{max} 的理论最大值应为 8.5MPa 对应的相平衡温度, 约为 27℃。然而, 在实际的水合物生成过程中, 受生成的水合物在气液界面堆积、盐度增浓和釜内温度升高的影响导致釜内水合物生成速率减慢和水合物生成量减少。此外, 反应体系具有一定的热量损失, 以上因素综合所致体系可达的 T_{max} 有一个实验上限值。图 5 为不同 R_{gl} 下釜内最高温度和甲烷气体消耗量对比图。由图 5 可知, 在相同初始温度和压力条件下, R_{gl} 在 0.190 到 2.571 间变化时, T_{max} 始终在 11.2℃ 到 12.2℃ 的范围内变化, T_{max} 的波动值小于 1.0℃, 由此可知 R_{gl} 对 T_{max} 影响不大。其中, 当 R_{gl} 小于 0.429 时, T_{max} 没有明显的变化规律, 当 R_{gl} 增大至 0.429 之后, T_{max} 随 R_{gl} 增大呈现出先增后减的变化趋势, T_{max} 最大值在 R_{gl} 为 0.786 处取得, 此时 T_{max} 为 12.2℃。如图 5 所示, R_{gl} 越大, 甲烷气体消耗量越小。这是因为气液比越大时, 釜内液体量越少, 此时釜内水合物的总生成量越小, 对应甲烷气体消耗量越小。从得到更大的 T_{max} 的角度来看, T_{max} 取值最大点为 R_{gl} 最优, 如图 5 所示本实验装置的最优 R_{gl} 为 0.786。 R_{gl} 为 2.571 和 1.381 时, 水合物整体温升速率快, 此时 T_{max} 分别对应为 11.2℃ 和 11.8℃, 该值小于 R_{gl} 为 0.786 时的 12.2℃; R_{gl} 为 0.429 和 0.190 时, 釜内水合物总生成量大, 对应的 T_{max} 分别为 11.2℃ 和 11.4℃, 该值

亦小于 R_{gl} 为 0.786 时的 12.2°C 。由此可见, T_{\max} 是由水合物生成速率快慢和水合物生成总量共同决定, 而并非受某一因素单方面影响, 水合物生成速率快对应釜内生成的水合物释放的生成热集中, 水合物总生成量大则对应释放的水合物生成热的总热量大。

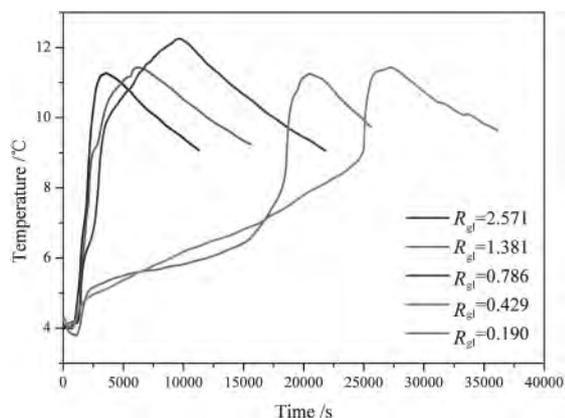


图 4 不同气液比条件下釜内温度 T_2 的对比图

Fig. 4 Temperature change vs time in reactor at different gas/liquid volume ratios

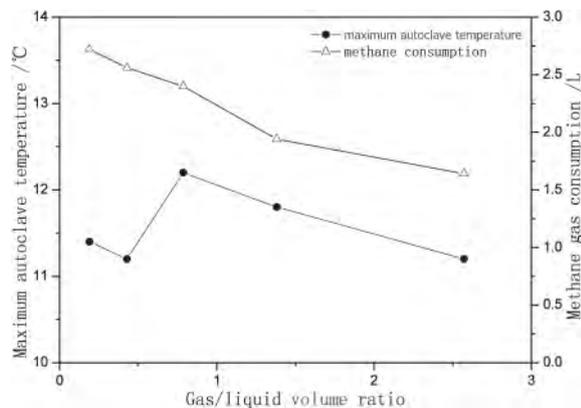


图 5 不同气液比下釜内最高温度和甲烷气体消耗量对比图

Fig. 5 Changes of maximum autoclave temperature and methane gas consumption in reactor at different gas/liquid volume ratios

2.2 环戊烷 (CP) 与水体积比的影响

实验 3 与 6~10 为在初始温度为 4.0°C 、压力为 8.5MPa 和气液比为 0.786 的条件下, 3.5% 盐水体系中环戊烷与水体积比 r_v 分别为 0.077、0.167、0.308、0.556、0.750 和 1.800 时的釜内温度特性情况, 从而确定不同 r_v 条件下的 T_{\max} 值。图 6 为在环戊烷与水的不同体积比条件下, 釜内最高温度和甲烷气体消耗量变化曲线。

环戊烷-甲烷水合物是 II 型水合物^[20], 理想比例构成的环戊烷-甲烷水合物的分子表达式为 $8\text{CP}\cdot 16\text{CH}_4\cdot 136\text{H}_2\text{O}$, 此时 $n(\text{CP})/n(\text{H}_2\text{O})=1/17$, 按反应液体积为 70mL 转换成体积, 则 CP 与 H_2O 两种液体的体积分别为 16.5mL 和 53.5mL, 此时 r_v 为 0.308。因此, r_v 从 0.077 增大至 1.800 的过程中, 釜内液体由水过量逐渐转变为环戊烷过量。从图 6 可知, 随着 r_v 的增大, 釜内最高温度 T_{\max} 和甲烷气体消耗量 V_m 均呈现先增后减的趋势, 并且 T_{\max} 和 V_m 均在 r_v 为 0.556 处取得最大值。 r_v 为 0.556 时, T_{\max} 取得最大值 12.6°C , 从得到更高的釜内最高温度的角度考虑, 环戊烷与水的最优的体积比 r_v 为 0.556。此时釜内含有的 CP 反应液中 CP 过量, H_2O 在理论上可以完全转化到环戊烷-甲烷水合物中。可见反应液中环戊烷稍过量更有利于釜内环戊烷-甲烷水合物的生成, 从而得到更大的釜内最高温度。图 6 中 T_{\max} 与 V_m 呈现同步变化, V_m 越大时 T_{\max} 也越大, 可见此时釜内环戊烷-甲烷水合物的总生成量对 T_{\max} 的影响显著。

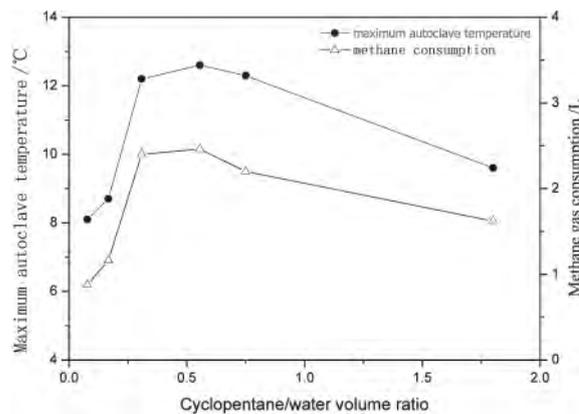


图 6 不同的环戊烷与水体积比下釜内最高温度和甲烷气体消耗量变化图

Fig. 6 Changes of maximum autoclave temperature and methane gas consumption in reactor at different cyclopentane/water volume ratios

2.3 盐度的影响

实验 8 与 11~13 为在 T_0 为 4°C 、 p 为 8.5MPa 、 R_{gl} 为 0.786、 r_v 为 0.556, 盐水盐度 w_{NaCl} 分别为 0、3.5%、6.0% 和 7.0% 时的釜内温度特性情况, 从而确定不同盐度条件下的 T_{\max} 值。图 7 为盐度分别为 0、3.5%、6.0% 和 7.0% 条件下, 釜内最高温度和甲烷气体消耗量图。在李小森等^[21-23]提出的利用水合物生成热加热海水形成热盐水原位开采天然气水合物

的方法中, 盐水体系的盐度在形成水合物的过程中会不断发生变化, 故此处选取了盐度分别为 0、3.5%、6.0% 和 7.0% 进行了盐度对 T_{\max} 影响的实验。如图 7 所示, 随着初始盐度的增加, T_{\max} 与甲烷气体消耗量均呈现下降趋势。 T_{\max} 呈现下降趋势的原因有以下三点: (1) 盐水中盐的存在对水合物的形成具有一定的抑制作用, 盐度越高, 抑制作用越强^[20], 釜内水合物生成速率越慢; (2) 盐度越高, 甲烷气体消耗量越小, 釜内水合物生成量越少; (3) 盐度越高, 环戊烷-甲烷水合物生成热的热量单位释放量越小^[20]。

从图 7 中可知, 釜内盐水的盐度从 0 增加到 3.5% 时, T_{\max} 显著下降, 而盐度从 3.5% 增加到 7.0% 时, T_{\max} 下降幅度较小。这说明体系中是否有盐的存在对 T_{\max} 有显著的影响, 然而随着盐度进一步增加, 盐度对 T_{\max} 影响作用逐渐减弱。盐度从 0% 增加到 3.5% 时, 甲烷气体消耗量稍有减小, 则 T_{\max} 呈现较大的下降幅度, 但是当盐度从 3.5% 增加到 7.0% 时, 甲烷气体消耗量下降幅度相对较大, 而 T_{\max} 的实际下降幅度较小。可见, 盐度实验中水合物生成总量对 T_{\max} 影响小, 此时 T_{\max} 主要受到不同盐度下环戊烷-甲烷水合物生成热数值的大小和釜内水合物生成速率的快慢的影响。

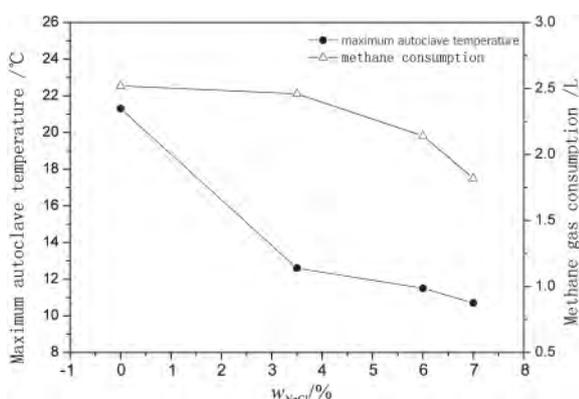


图 7 不同盐度下釜内最高温度和甲烷气体消耗量变化图

Fig. 7 Changes of maximum autoclave temperature and methane gas consumption in reactor at different solution salinities

3 热量分析

实验开始前, 甲烷气、反应液及反应装置均置于控制温度 T_0 为 4.0°C 的低温室中。因反应釜保温层的保温性能有限, 实验过程中体系存在一定的热

量损耗。在整个实验过程中, 释放的水合物生成热中一部分用来加热釜内水合物浆与自由甲烷气, 其余的热量转移到钢釜层和保温层以及低温环境中。釜内环戊烷-甲烷水合物生成热的热量去向具体表现在五个方面: (1) 釜内水合物浆因温升吸收的热量 $Q_{\text{h,h,c}}$; (2) 釜内自由甲烷气因温升吸收的热量 Q_{g} ; (3) 不锈钢釜因温升吸收的热量 Q_{s} ; (4) 保温层温升吸收的热量 Q_{a} ; (5) 体系向低温环境散失的热量 Q_{d} 。另外, 注入的甲烷气溶解于反应液中会释放一定量溶解热, 然而该热量远小于反应过程中的水合物生成热, 以下计算忽略溶解热部分, 并假设以上五部分热量全部来自于釜内水合物生成热的热量 Q_{f} , 即有 $Q_{\text{f}} = Q_{\text{h,h,c}} + Q_{\text{g}} + Q_{\text{s}} + Q_{\text{a}} + Q_{\text{d}}$ 。定义有效热量 $Q_{\text{h,h,c}}$ 与 Q_{f} 的比值为热量有效利用率 η , 其表达式如下:

$$\eta = Q_{\text{h,h,c}} / Q_{\text{f}} \quad (1)$$

以实验 3 条件下水合物生成过程为例, 分析实验过程中水合物生成热在整个装置中的具体分布情况。此时釜内生成的水合物所消耗的甲烷气的体积为 2.40L, 由状态方程 $pV = ZnRT$ 得 $n = 0.113\text{mol}$, 其中 T 为室温 293.15K 。假设实验中生成的水合物最终全部为环戊烷-甲烷水合物, 且分子构成全部为理想分子式 $8\text{CP} \cdot 16\text{CH}_4 \cdot 136\text{H}_2\text{O}$, 计算得水合物晶体中含有的环戊烷与水的量分别为 0.057mol 和 0.961mol 。

环戊烷-甲烷水合物释放的总生成热为:

$$Q_{\text{f}} = nm \cdot q_{\text{f}} \quad (2)$$

因反应过程中釜内盐水的盐度变化复杂, 为简化计算, 此时取 q_{f} 为 3.5% 的盐水体系中环戊烷-甲烷水合物生成热的数值, 在温度范围 $284 \sim 288\text{K}$ 间, q_{f} 处于 $122 \sim 123\text{kJ/mol}$ ^[20] 间, 变化幅度小, 此处取 q_{f} 为 122.5kJ/mol ^[20], 由式 (2) 得 $Q_{\text{f}} = nm \cdot q_{\text{f}} = 13.84\text{kJ}$ 。

$Q_{\text{h,h,c}}$ 的计算公式为:

$$Q_{\text{h,h,c}} = (C_{\text{ph}} \cdot m_{\text{h}} + C_{\text{pb}} \cdot m_{\text{w}} + C_{\text{pc}} \cdot m_{\text{c}}) \cdot \Delta t \quad (3)$$

其中: C_{ph} 、 C_{pb} 、 C_{pc} 分别为环戊烷-甲烷水合物、盐水、环戊烷的定压比热容, 取 $C_{\text{ph}} = 2.80\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ ^[1,24]、 $C_{\text{pb}} = 4.05\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ 、 $C_{\text{pc}} = 1.80\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$; m_{h} 、 m_{w} 、 m_{c} 分别为环戊烷-甲烷水合物、盐水、环戊烷的质量, 计算得 $m_{\text{h}} = 23.1\text{g}$ 、 $m_{\text{w}} = 36.2\text{g}$ 、 $m_{\text{c}} = 8.3\text{g}$; t 为釜内整个水合物浆最大温升值, $\Delta t = 8.2^{\circ}\text{C}$ 。

Q_{g} 的计算公式为:

$$Q_{\text{g}} = C_{\text{pm}} \cdot m_{\text{m}} \cdot \Delta t \quad (4)$$

其中: C_{pm} 为甲烷气体的定压比热容, 取 $C_{\text{pm}} = 3.1\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

m_m 为甲烷气体的质量,经计算得 $m_m=3.16\text{g}$; Δt 为釜内甲烷自由气最大温升值, $\Delta t=8.2^\circ\text{C}$ 。

Q_s 的计算公式为:

$$Q_s = C_{ps} \cdot m_s \cdot \Delta t \quad (5)$$

其中: C_{ps} 为 316 不锈钢定压比热容, $C_{ps}=0.50\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; m_s 为 316 不锈钢的质量,计算得 $m_s=520.2\text{g}$; Δt 为钢釜的平均温升,因钢釜导热系数和热扩散系数均较大,钢釜厚度薄,侧壁厚 2.5mm,底部厚 10mm,热阻 R 小,紧邻钢釜层外包裹有保温层,体系向低温环境散热热流量 ϕ 也较小,则钢层 $\Delta T=R\cdot\phi$ 较小,可认为钢釜整体处于均一温度,且 $\Delta t'$ 小于 Δt ,此处取 $\Delta t'=7.4^\circ\text{C}$ 。

Q_a 的计算公式为:

$$Q_a = C_{pa} \cdot m_a \cdot \Delta t \quad (6)$$

其中: C_{pa} 为气凝胶定压比热容, $C_{pa}=0.56\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})^{[25]}$; m_a 为气凝胶的质量,计算得 $m_a=662.5\text{g}$; Δt 为保温层的平均温升,对于保温层,散热热流量 ϕ 虽小,但热阻 R_s 较大,因保温层包裹圆柱型反应釜,为空心圆柱型结构,其温度分布复杂,将保温层的平均温度采用等效温度简化计算,近似取值 $\Delta t=3.4^\circ\text{C}$ 。

因直接计算 Q_d 较为复杂,此处采用间接计算方式计算 Q_d ,即

$$Q_d = Q_f - (Q_{h,b,c} + Q_m + Q_s + Q_a) \quad (7)$$

各热量具体计算数值见表 2。表 2 中列出了实验过程中水合物生成热在环戊烷与水体积比 r_v 分别为 0.308、0.556 和 0.750 的条件下,各热量具体数值、各热量占水合物生成热总热量的百分比及各热量有效利用率。

表 2 反应体系各热量计算数值及百分比

Table 2 Calculated value and corresponding percentage of different heats in reaction system

R_{gl}	Q_f / kJ	$Q_{h,b,c}$ / kJ	Q_m / kJ	Q_s / kJ	Q_a / kJ	Q_d / kJ	η
0.308	13.84	1.89	0.08	1.93	1.26	8.67	13.68%
	100%	13.68%	0.58%	13.96%	9.11%	62.67%	
0.556	14.21	1.78	0.08	2.04	1.41	8.90	12.51%
	100%	12.51%	0.56%	14.37%	9.92%	62.64%	
0.750	12.74	1.61	0.08	1.96	1.30	7.79	12.63%
	100%	12.63%	0.63%	15.38%	10.20%	61.16%	

由表 2 可知, η 值处于 12.51% ~ 13.68% 之间,可见釜内水合物生成热的热量有效利用率较低,仅有较少一部分热量用于加热釜内液体,而绝大部分热量被反应装置自身吸收及釜体向低温环境扩散。其中,釜体向环境扩散的热量 Q_d 占 Q_f 的 61.16% ~ 62.67%,为生成热热量损失的最主要的去向。由表 2 可知,在不同 r_v 下, $Q_{h,b,c}$ 、 Q_s 、 Q_a 三者值相近,且明显小于 Q_d ,此时若减小 Q_d 占总热量的比例,则 $Q_{h,b,c}$ 、 Q_s 、 Q_a 占总热量的比例会增大,此时热量有效利用率也会相应增大。其中,减小 Q_d 的方式主要有提高反应釜的绝热效果和加快釜内水合物的生成速率。综合以上热量分析可知,提高反应釜的绝热效果和加快釜内水合物的生成速率,可在一定程度上增大,并有利于 T_{max} 的进一步增大。

4 结语

本文进行了盐水体系中环戊烷-甲烷水合物生

成过程温度特性的实验研究,在初始温度为 4.0°C 和压力为 8.5MPa 时,考察了气液比 R_{gl} 为 0.190、0.429、0.786、1.381 和 2.571,环戊烷与水的体积比 r_v 为 0.077、0.167、0.308、0.556、0.750 和 1.800 以及盐度 w_{NaCl} 为 0%、3.5%、6.0% 和 7.0% 对釜内最高温度 T_{max} 的影响,并对盐水体系中水合物生成热的热量去向进行了分析,得到了以下结论:

(1) R_{gl} 小于 0.429 时, T_{max} 没有明显的变化规律,随着 R_{gl} 进一步增大, T_{max} 呈现先增后减的趋势,但变化幅度较小。

(2) 随着 r_v 的增大, T_{max} 呈现先增后减的趋势。

(3) 随着 w_{NaCl} 的增大, T_{max} 呈现递减的趋势。其中 w_{NaCl} 从 0 增加到 3.5% 时, T_{max} 显著减小,随着 w_{NaCl} 的进一步增加, T_{max} 下降幅度明显变慢。

(4) 在 R_{gl} 为 0.786、 r_v 为 0.786 的最优条件下, w_{NaCl} 为 0、3.5%、6.0% 和 7.0% 的盐水体系中 T_{max} 分别为 21.3°C 、 12.6°C 、 11.5°C 和 10.7°C 。

(5) 实验过程中体系的热量有效利用率 η 不足 15%, 即仅有较小一部分热量用于加热釜内水合物浆, 绝大部分热量散失到低温环境中, 可通过提高体系绝热效果和加快釜内水合物生成速率的方式来提高 η , 从而提高 T_{\max} 值。

符号说明

C_p —一定压比热容, $J/(g \cdot K)$; ΔH —气体水合物的相变热, kJ/mol ; m —质量, g ; n —物质的量, mol ; $Q_{h,hc}$ —釜内反应液和水合物因温度升高而吸收的热量, kJ ; Q_m —釜内自由甲烷气因温升而吸收的热量, kJ ; Q_s —316 不锈钢釜温度升高吸收的热量, kJ ; Q_a —保温层温度升高吸收的热量, kJ ; Q_d —体系向低温环境散失的热量, kJ ; Q_t —水合物生成热的总热量, kJ ; q_t —单位物质的量的水合物生成热热量, kJ ; R —通用气体常数, $8.314 J/(mol \cdot K)$; R_g —气液体积比; r_v —环戊烷与水体积比; w_{NaCl} —盐水 NaCl 的质量分数 (盐度), %; T_i —釜内温度 ($i=1, 2, 3$), $^{\circ}C$; T_0 —反应初始温度, $^{\circ}C$; T_c —低温室温度, $^{\circ}C$; T_{\max} —釜内最高温度, $^{\circ}C$; V_m —甲烷气体的消耗量, L ; Z —压缩因子; Δt —釜内温升, $^{\circ}C$; $\Delta t'$ —316 不锈钢釜层的温升, $^{\circ}C$; $\Delta t''$ —气凝胶层的温升, $^{\circ}C$; η —热量有效利用率; λ —热导率, $W/(m \cdot K)$;

下角标: h—环戊烷-甲烷水合物; b—盐水; c—环戊烷; m—甲烷; s—316 不锈钢; a—气凝胶

参考文献

[1] Sloan E D, Koh C A. Clathrate hydrates of natural gases [M]. Florida, USA: CRC Press, 2007.

[2] Mimachi H, Takahashi M, Takeya S, *et al.* Effect of long-term storage and thermal history on the gas content of natural gas hydrate pellets under ambient pressure [J]. *Energ Fuel*, 2015, 29: 4827-4834.

[3] 张琦. 天然气水合物的生产储运技术及现状[J]. *石油与天然气化工*, 2013, 42(3): 261-264.

[4] Babu P, Ong H W N, Linga P. A systematic kinetic study to evaluate the effect of tetrahydrofuran on the clathrate process for pre-combustion capture of carbon dioxide [J]. *Energy*, 2016, 94: 431-442.

[5] 钟栋梁, 何双毅, 严瑾, 等. 低甲烷浓度煤层气的水合物法提纯实验[J]. *天然气工业*, 2014, 34(8): 123-128.

[6] Linga P, Adeyemo A, Englezos P. Medium-pressure clathrate hydrate/membrane hybrid process for postcombustion capture of carbon dioxide [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 42: 315-320.

[7] Li X S, Xu C G, Chen Z Y, *et al.* Hydrate-based pre-combustion carbon dioxide capture process in the system with tetra-n-butyl ammonium bromide solution in the

presence of cyclopentane [J]. *Energy*, 2011, 36: 1394-1403.

- [8] Lee H, Ryu H, Lim J H, *et al.* An optimal design approach of gas hydrate and reverse osmosis hybrid system for seawater desalination [J]. *Desalin Water Treat*, 2015, 57: 1-9.
- [9] 刘昌岭, 任宏波, 孟庆国, 等. 添加 R141b 促进剂的 CO₂ 水合物法海水淡化实验研究 [J]. *天然气工业*, 2013, 33(7): 90-95.
- [10] Wang X L, Dennis M, Hou L Z. Clathrate hydrate technology for cold storage in air conditioning systems [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2014, 36: 34-51.
- [11] 杨光, 祁影霞, 姬利明, 等. 制冷剂气体水合物蓄冷工质的试验研究进展 [J]. *流体机械*, 2010, 38(10): 70-73+43.
- [12] Tzirakis F, Stringari P, Von Solms N, *et al.* Hydrate equilibrium data for the CO₂+N₂ system with the use of Tetra-n-butylammonium bromide (TBAB), cyclopentane (CP) and their mixture [J]. *Fluid Phase Equilib*, 2016, 408: 240-247.
- [13] Daraboina N, Von S N. The combined effect of thermodynamic promoters tetrahydrofuran and cyclopentane on the kinetics of flue gas hydrate formation [J]. *J Chem Eng Data*, 2014, 60: 247-251.
- [14] Lv Q N, Li X S, Chen Z Y, *et al.* Phase equilibrium and dissociation enthalpies for hydrates of various water-insoluble organic promoters with methane [J]. *J Chem Eng Data*, 2013, 58: 3249-3253.
- [15] Li J P, Liang D Q, Guo K H, *et al.* The influence of additives and metal rods on the nucleation and growth of gas hydrates [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2005, 283: 223-230.
- [16] Sun Z G, Wang R Z, Ma R S, *et al.* Natural gas storage in hydrates with the presence of promoters [J]. *Energ Convers Manage*, 2003, 44: 2733-2742.
- [17] Lee S, Park S, Lee Y, *et al.* Measurements of dissociation enthalpy for simple gas hydrates using high pressure differential scanning calorimetry [J]. *Korean Chem Eng Res*, 2012, 50: 666-671.
- [18] Gupta A, Lachane J, Sloan E D, *et al.* Measurements of methane hydrate heat of dissociation using high pressure differential scanning calorimetry [J]. *Chem Eng Sci*, 2008, 63: 5848-5853.
- [19] Saw V K, Udayabhanu G, Mandala, *et al.* Methane hydrate formation and dissociation in the presence of silica sand and bentonite clay [J]. *Oil Gas Sci Technol*, 2015, 70: 1087-1099.
- [20] Chen Z Y, Li Q P, Yan Z Y, *et al.* Phase equilibrium and dissociation enthalpies for cyclopentane + methane

- hydrates in nacl aqueous solutions [J]. J Chem Eng Data, 2010, 55: 4444-4449.
- [21] 陈朝阳, 李小森, 颜克凤, 等. 一种开采天然气水合物的方法及装置[P]. CN: 101016841A, 2007.
- [22] Li L, Lv Q N, Li X S, *et al.* Phase equilibrium and dissociation enthalpies of trimethylene sulfide+ methane hydrates in brine water systems [J]. J Chem Eng Data, 2014, 59: 3717-3722.
- [23] Chen Z Y, Feng J C, Li X S, *et al.* Preparation of warm brine in situ seafloor based on the hydrate process for marine gas hydrate thermal stimulation[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53: 14142-14157.
- [24] Stombari E, Presto S, Salvetti G, *et al.* Heat capacity of tetrahydrofuran clathrate hydrate and of its components, and the clathrate formation from super cooled melt [J]. J Chem Phys, 2006, 124: 154507.
- [25] 周祥发, 冯坚, 肖汉宁, 等. 二氧化硅气凝胶隔热复合材料的性能及其瞬态传热模拟 [J]. 国防科技大学学报, 2009, 31(2): 36-40+69.

Temperature properties in brine system in the formation process of cyclopentane-methane binary hydrates

HU Ya-fei^{1,2,3}, CAI Jing^{1,2}, LI Xiao-sen¹

(1. Guangzhou Center of Gas Hydrate Research, CAS, Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Key Laboratory of Natural Gas Hydrate, CAS, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China 3. Hisense Kelon Electrical Holdings Company Limited, Foshan 528303, China)

Abstract: The system temperature change and heat loss in the process of cyclopentane-methane binary hydrates formation in the system containing brine at 4.0°C and 8.5MPa were investigated. The values of the maximum temperature (T_{\max}) were measured under different conditions, including gas/liquid volume ratio (R_{gl}), cyclopentane/water volume ratio (r_v) and salinities of the solutions (w_{NaCl}). The experimental results show that r_v and w_{NaCl} have a significant influence on T_{\max} while R_{gl} has a little effect on T_{\max} . The optimum R_{gl} and r_v are 0.786 and 0.556, respectively. Under the optimized conditions, the values of T_{\max} are 21.3°C, 12.6°C, 11.5°C and 10.7°C obtained in the brine system with w_{NaCl} of 0, 3.5%, 6.0% and 7.0%, respectively. In addition, the heat analysis indicates that the major heat is consumed via heat radiating from the inner reactor to the outside cold environment. Therefore, accelerating the formation rate of hydrates in the reactor and improving the insulation properties of insulating layer are helpful to enhance the heat efficiency and T_{\max} in the process of the cyclopentane-methane binary hydrates formation.

Keywords: hydrate; methane; cyclopentane; brine; formation heat; temperature property

动态简讯

佐治亚理工学院研究利用四冲程发动机循环 由甲烷产生氢气并捕捉二氧化碳

美国佐治亚理工学院的 Andrei Fedorov 教授和本科生研究助理 Yuzhe Peng 展示了一种实验室规模的相对低温的甲烷重整制氢系统, 可以放大或缩小, 以满足特定的需求。该系统是将催化剂, 氢分离膜和二氧化碳吸附剂加入到有百年历

史的四冲程发动机的工作循环, 称为二氧化碳/氢气活性膜活塞(CO₂/H₂ Active Membrane Piston, CHAMP)反应器。该过程可以为住宅燃料电池或社区发电装置提供氢气, 在天然气汽车中生产电力和动力, 为城市公共汽车或其他氢燃料车辆加氢, 以及补充间歇性的可再生能源, 如光伏发电。

(王熙庭)