

文章编号:1671-6833(2013)04-0085-05

超重力因子对 CO₂ 水合物生成过程的影响

白净^{1,2}, 梁德青^{2,3}, 吴能友^{2,3}, 樊栓狮⁴, 方书起¹

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; 4. 华南理工大学 化工与能源学院, 广东 广州 510640)

摘 要: 围绕静态超重力水合反应器构建了一套气体水合物连续生产工艺, 考察了该反应器内超重力因子对 CO₂ 水合物生成过程中一些重要参数的影响. 实验发现, CO₂ 水合物生产速率与超重力因子成指数增长关系, 超重力因子为 390.285 时, CO₂ 水合物生产速率达到最大值 36.85 kg/h. 在实验范围内 CO₂ 气体转化率与超重力因子的关系曲线类似抛物线, 超重力因子大约为 250 左右时 CO₂ 气体转化率达到峰值, 但总体上转化率不大于 27%. 同时, 对新型水合反应器内 CO₂ 水合物生产过程的热量进行分析发现, 实验范围内水合反应器热量利用的效率与超重力因子成线性增长关系, 其最大值为 87.39%.

关键词: 水合物; 超重力技术; 水合反应器; 生成速率; 转化率

中图分类号: TQ026 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2013.04.020

0 引言

气体水合物是气体和水在高压低温环境下形成的类冰笼型络合物, 其热物理性质较为独特. 水合物具有储存气量大、储气条件相对温和、安全高效和经济等优点, 所以水合物技术在气体储运、海水淡化、空调蓄冷、气体分离等方面具有广阔的应用前景, 特别是在天然气储运和 CO₂ 地质或海洋水合物法封存等方面得到了广泛的关注^[1-3]. 该技术产业化的关键之一是如何大规模快速生成气体水合物. 气体水合物生成过程相当复杂, 水合物生成过程中存在铠甲效应, 放热量也很大, 这就需要开发出相应的反应器以提供水合反应所需环境和保证生成效率^[4].

以往文献中报道了多种有特色的水合反应器, 如搅拌式、喷淋式、管式、射流式等, 但大多只能用于间歇或者半连续生产工艺, 而且存在生产速率低、能耗高、水合物取出较难等问题, 仍然不能适用于工业大规模气体水合物生产过程^[5-6]. 上世纪末研究者发现超重力场能够促进多相反应介质间的质量传质, 因而超重力工程技术吸引了

众多学者的关注^[7], 这成为化工传质领域的新进展之一. 笔者把超重力技术应用于气体水合物的快速生产工艺, 开发出了一种静态超重力水合反应器, 构建了一套气体水合物连续生产工艺, 考察了该反应器内超重力因子对 CO₂ 水合物生成过程的影响.

1 实验部分

1.1 工艺与设备

如图 1 所示, 围绕着静态超重力水合反应器, 笔者构建了一套气相和冰水相均可以连续运转的气体水合物生成系统. 实验中温度、压力、流量信号由相应的传感器和数据采集仪和计算机记录. 在反应器上部和中部分别装置了两个温度传感器, 反应器的温度取二者平均值; 在冰水进出口管路和气体进出口管路上分别装置了温度、压力和流量计量传感器. 实验中所用的主要仪器见表 1.

1.2 静态超重力气体水合反应器

超重力技术起源于上世纪末美国太空署微重力场实验项目研究, 项目组成员 Colin Ramshow 等

收稿日期: 2013-03-20; 修订日期: 2013-05-25

基金项目: 国家重点基础研究专项 973 (2009CB219504); 中国科学院广州天然气水合物研究中心开放基金 (CASHYD08-y007s2); 河南省教育厅科技攻关计划 (13A530642)

作者简介: 白净 (1975-) 男, 河南汝南人, 郑州大学讲师, 博士, 主要从事天然气水合物研究. E-mail: baijing8279@163.com.

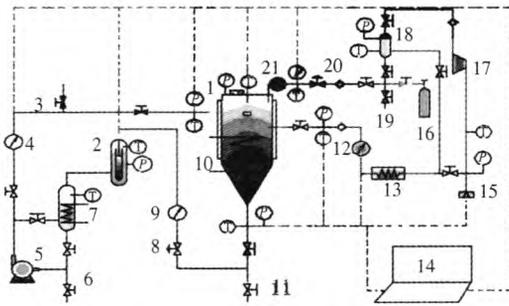


图1 静态超重力气体水合物快速生产工艺

Fig. 1 CO₂ hydrate formation process with the static high gravity hydrate reactor

1—静态超重力气体水合反应器;2—水合物与水二相分离和储存器;3—冰浆取样阀;4—进口冰水流量计;5—冰水泵;6—冰水罐排污阀;7—冰水储罐;8—压力调节阀;9—出口冰水流量计;10—反应器内冷却器;11—水合反应器排污阀;12—气体进口流量计;13—气体冷却器;14—计算机与数据采集系统;15—安全阀;16—气瓶;17—气体循环压缩机;18—气体储存与缓冲罐;19—放空阀;20—气体出口压力调节阀;21—气体出口流量计

表1 实验主要仪器一览表

Tab. 1 The main apparatus in the experiment

仪器	型号	精度	生产商
冷却器	THD2015	±0.1℃	宁波天恒公司
压力传感器	CYB20S	±0.1%	北京威特斯
冰浆流量计	HF-25	±0.25%	美国德威斯特
热电阻	W-Pt100	±0.2%	北京威特斯
气体流量计	LZD15Y	±0.15%	上海华脉
数据采集仪	34970A		美国安捷伦
电子天平	BS2000S	±0.01%	德国赛特
电子量热仪	8775A	±0.25%	上海华研

发现微重力场对传统的化工蒸馏和吸收等传质过程不利,相反超重力场却能大大提高质量传递速率,由此超重力场得到了众多研究者的关注,超重力技术也得以蓬勃发展.超重力实际上就是利用旋转造成一种稳定或者可控的离心力场,其加速度是重力加速度的成百上千倍.在超重力环境下气液、液固或气固界面上表面张力的作用将变得微不足道,强大的离心力会使超重力场内的流体在巨大的剪切和撞击作用下被拉伸为极薄的膜,细小的丝和极微小的滴,提高了反应物料间的接触面积和表面更新速率,强化了反应物料间的微观混合,极大地促进了反应物料间的质量传递^[8].笔者所采用的一种超重力水合反应器如图2所示,该反应器为带有平盖上封头和锥形下封

头的高压圆筒形容器,其体积约为1.76 L,内置有特殊结构的盘管换热器可以移除部分水合反应热,而大部分水合热依靠进料液体中冰粒的融化来移除.该反应器的最大特点是没有动件,依靠CO₂气体的涡旋流动来产生超重力场,所以称为静态超重力水合反应器.在实验过程中CO₂为连续相,其从接管3中切向高速流入反应器中,沿内壁旋转形成强大的离心力场;冰浆为分散相,从反应器上接管1中进入,通过顶部的冰浆喷嘴高速喷淋而下,并与在反应器底部形成的高速涡旋向上流动的CO₂气流撞击,在这个过程中水合物也大量快速生成.一般采用超重力因子 β 表征超重力场的强弱,其值越大表明超重力场越强,其定义为离心力加速度与重力加速度的比值,如式1所示^[9].

$$\beta = \frac{u^2}{R \cdot g} \quad (1)$$

式中: u 为气体切向流入反应器的速度,m/s; R 为反应器内半径,m; g 为重力加速度,9.81 m/s².

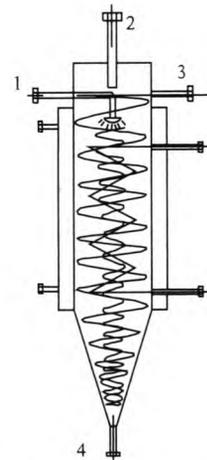


图2 静态超重力水合反应器内流场示意图

Fig. 2 The flow field and structure sketch in the hydrate reactor

1—冰水溶液入口;2—未反应气体出口;3—气体进口;4—冰浆出口

1.3 实验材料与方法

实验中所用材料主要是CO₂、蒸馏水和冰粉.CO₂由广东佛山华特气体有限公司提供,其纯度不小于99.999%;蒸馏水通过实验室的双蒸器制取;冰粉由蒸馏水在低温室内冷冻而成,并通过机械粉碎成直径不大于833 μm的冰粒,将其混入273 K左右的蒸馏水中即配制成为一定浓度的冰浆.实验中冷却系统的制冷液是通过低温槽循环冷却的酒精乙二醇溶液,另外在冰浆流入静态超

重力水合反应器管路上装置了冰浆取样阀,取出冰浆溶液后采用量热法测得冰浆中冰的质量浓度为 13.539%^[10]。

实验方法是首先对整个系统进行抽真空,开启 CO₂ 气瓶对静态超重力反应器、气体储存和缓冲罐、水合物与水分离储存器以及相关的管路进行充气至一定的压力。然后打开计算机与数据采集系统,同时启动冷却系统对系统进行冷却。接着把配制好的冰浆装入冰水储罐中。待系统中温度降到 273 K 时,打开气路循环上的相关阀门,启动气体循环压缩机和数据采集系统记录数据,待气路循环稳定后立即打开冰水管路上相关阀门,启动冰水泵,实验系统开始运行。反应器内温度出现明显持续升高时,关闭气体循环压缩机和冰水高压泵结束实验。实验中采用不同的系统压力 and 利用变频器调节气体循环压缩机的电机转速获得不同的超重力因子,进而考察超重力因子对反应器中 CO₂ 水合物的生成过程的影响。

2 结果与讨论

2.1 超重力因子和 CO₂ 水合物生产速率的关系

CO₂ 水合物的生成反应是放热反应,而冰浆中冰粒的融化是吸热过程,冰转化成 CO₂ 水合物放出的热量可以成为冰融化吸收的热量,实验利用这个原理来及时移走大量的水合反应热。实验中采取气体进出反应器的摩尔量差值作为水合物的生成量^[11]。实验研究了温度 273 K、压力 3.0 MPa 和 2.5 MPa 左右下静态超重力水合物反应器中超重力因子对 CO₂ 水合物生产速率的影响。

如图 3 所示静态超重力水合物反应器中 CO₂ 水合物生产速率与超重力因子成指数增长关系,二者的拟合关系如式 2 所示,相关系数 R^2 为 0.997。实验发现超重力因子在 390.285 时,CO₂ 水合物生产速率达到最大值 36.85 kg/h;而超重力因子低于 60 时 CO₂ 水合物生成缓慢,生产速率也较低,主要原因是超重力因子比较低时反应器中的水流以膜状和丝状为主,分散程度较低;一旦超重力因子超过 100,液体以微滴状分散流动为主^[12],这大大提高了气液固三相的微观混合能力和传质传热速率,所以 CO₂ 水合物生成较快,生产速率也较高。

$$\gamma = 48.2 - 48.37 \times \exp\left(\frac{-\beta}{275.5}\right). \quad (2)$$

式中: γ 为 CO₂ 水合物生产速率,kg/h。

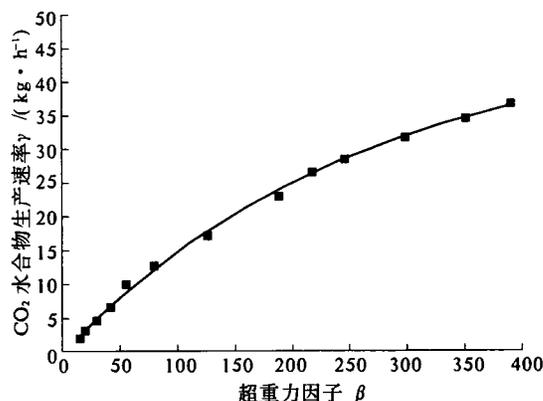


图 3 CO₂ 水合物生产速率与超重力因子的关系

Fig.3 The relation of high gravity factor and CO₂ hydrate formation rate

2.2 超重力因子和 CO₂ 气体转化率的关系

水合物快速生成过程中气体转化率是衡量水合物反应器系统的重要参数之一,其值越高说明水合反应器对 CO₂ 气体的利用能力越高,整个系统的气液传质能力越强。CO₂ 气体转化率 η_c 定义为水合反应 CO₂ 消耗速率与进入水合反应器 CO₂ 速率的比值,如式 3 所示。实验对超重力因子与 CO₂ 转化率的关系进行了研究。

$$\eta = \frac{1000 \cdot \gamma}{147.5 \cdot n_i}. \quad (3)$$

式中: η 为 CO₂ 气体转化率; n_i 为进入水合反应器 CO₂ 摩尔量, mol/h。

如图 4 所示在实验范围内在超重力因子小于 150 时,CO₂ 气体转化率随着与超重力因子的增大而增大;超重力因子 β 大约为 250 左右时达到峰值,此后随着超重力因子的增大而减小。主要原因可能是超重力因子小于 150 时 CO₂ 水合物生产速率较低,CO₂ 消耗量较少,维持反应器内涡旋

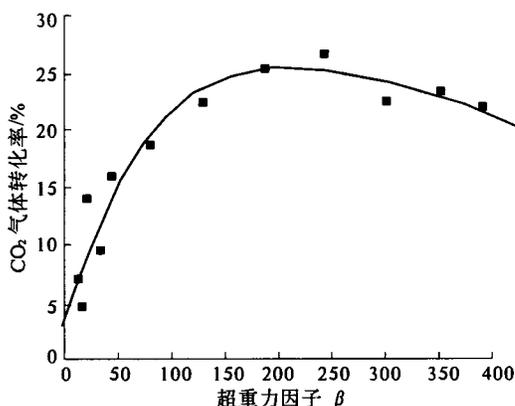


图 4 CO₂ 气体转化率与超重力因子的关系

Fig.4 The relation of high gravity factor and CO₂ percent conversion

超重力流场所需气体也较少,随着超重力因子的增大 CO_2 转化率也增大;当超重力因子超过 250 时,需要大量的气体来维持反应器内涡旋超重力流场,而此时反应器内 CO_2 消耗速率增长趋缓导致 CO_2 转化率减小.但总体上 CO_2 气体转化率不大于 27%,说明大部分气体起了维持反应器内涡旋超重力流场的作用.

2.3 超重力因子和 CO_2 水合物生产过程中热量利用效率的关系

CO_2 水合物生成过程中放热量高达 60.2 kJ/mol,这部分热量如不及时移除,水合反应的温度条件即会打破,因此水合热的移除能力是衡量水合反应器性能的重要参数之一.本系统中采用冰粒的融化来移除大部分的水合反应热,静态超重力水合反应器的热量利用效率 η_i 可以反映出其水合热的移除能力.如图 5 所示进出超重力水合反应器的热量可以分为 CO_2 水合反应热 Q_R 、冰水浆带入的冷量 Q_{L1} 、冰水浆带出的冷量 Q_{L2} 、气体流入带入的热量 Q_{G1} 、气体流出带走的热量 Q_{G2} 、 CO_2 水合物带走的热量 Q_H 、冷却器带入的冷量 Q_C 和静态超重力反应器系统散失的热量 Q_S 八部分.如式 4 所示对反应器进行热量衡算,可以得知

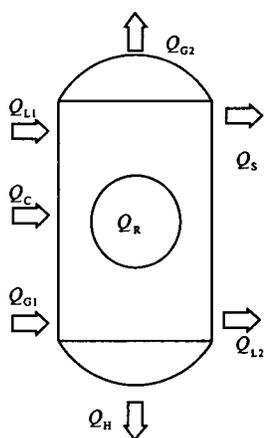


图 5 静态超重力水合反应器热量分析示意图
Fig. 5 The thermal analysis on the static high gravity hydrate reactor

系统输入反应器的热量为冰水浆带入的冷量 Q_{L1} 和冷却器带入的冷量 Q_C 之和,而其中只有 Q_R 部分完全用于了水合物生成,所以静态超重力反应器利用外加热量生产 CO_2 水合物的效率 η_i 可以定义为式 5.

$$Q_{L1} + Q_C = Q_H + Q_{L2} + Q_R + Q_{G1} - Q_{G2} + Q_S; \quad (4)$$

$$\eta_i = Q_R / (Q_{L1} + Q_C); \quad (5)$$

$$\eta_i = 29.94 + 0.16\beta. \quad (6)$$

如图 6 所示,实验中静态超重力水合反应器的热量利用效率 η_i 与超重力因子 β 成直线增长关系,二者拟合关系如式 6 所示,相关系数 R^2 为 0.97.在超重力因子低于 150 时,反应器利用外界热量的能力较低,其热量利用效率不足 50%;随着超重力因子的增大,静态超重力水合物反应器热量利用效率越来越高,在实验范围内可以达到 87.39%,这说明超重力场能够强化反应器内的热量传递,对 CO_2 水合物反应热的移除有促进作用,该反应器能够提供提供一个 CO_2 水合物快速生成的环境.

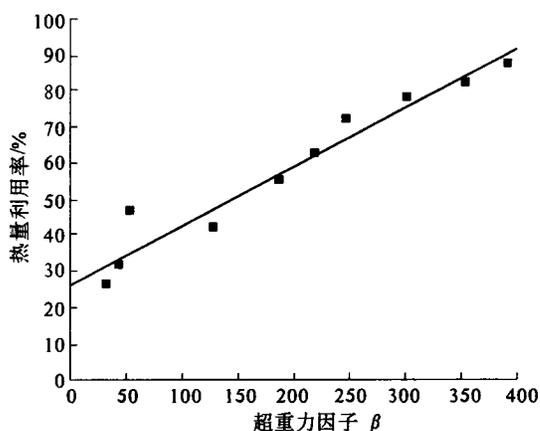


图 6 反应器热量利用效率与超重力因子的关系
Fig. 6 The relation of the high gravity factor and the energy utilization efficiency

3 结论

(1) CO_2 水合物生产速率与超重力因子成指数增长关系,超重力因子为 390.285 时, CO_2 水合物生产速率达到最大值 36.85 kg/h.

(2) 实验范围内 CO_2 气体转化率与超重力因子的关系曲线类似抛物线,超重力因子大约为 250 时 CO_2 气体转化率达到峰值,但总体上 CO_2 气体转化率不大于 27%,说明大部分气体起了维持反应器内涡旋超重力流场的作用.

(3) 实验范围内水合物反应器热量利用的效率与超重力因子成线性增长关系,其最大可达 87.39%.

参考文献:

- [1] SLOAN E D. Clathrate hydrates of natural gases; Marcel Dekker [M]. New York: [s. n.], 1998: 68-155.
- [2] GUDMUNDSSON J S, Brrehaug A. Frozen hydrate for transport of natural gas. 1996 [C] // Proceedings of the

- 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates, France: Toulouse, 1996: 439 - 446.
- [3] YAMASAKI A, WAKATSUKI M, H, et al. A new ocean disposal scenario for anthropogenic CO₂: CO₂ hydrate formation in a submerged crystallizer and its disposal [J]. *Energy*, 2000, 25:85 - 96.
- [4] MORI Y H. Recent advances in hydrate - based technologies for natural gas storage - a review [J]. *Journal of Chemical and Engineering (China)*, 2003, 54: 1 - 17.
- [5] SCOTT D M, DAVID E R, OLAGE Y Z, et al. Effect of pressure vessel size on the formation of gas hydrates [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 156: 54 - 64.
- [6] 白净,梁德青,李栋梁,等. 天然气水合反应器研究进展 [J]. *石油化工*, 2008, 137(10):1083 - 1088.
- [7] 陈建峰. 超重力技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002:1 - 11.
- [8] MUNJAL S, DUDUKOVIC P M, Palghat R. Mass-transfer in rotating packed beds-I. Development of gas-liquid and liquid-solid mass-transfer correlations [J]. *Chemical Engineering Science*, 1989, 44: 2245 - 2256.
- [9] BUDHIJANTO B. Reaction engineering study of natural gas hydrate formation in special packed-bed reactors by controlling the boundary layer surfaces of the gas-liquid-solid phases [D]. Morgantown West Virginia: West Virginia University, 2003:12 - 28.
- [10] 青春耀,宋文吉,徐今强,等. 四丁基溴化铵(TBAB)包络化合物浆(CHS)固相含量的电导率法测量研究 [J]. *仪器仪表学报*, 2009, 30(3):542 - 547.
- [11] 林于拉. 微气泡法天然气水合物快速生成特性研究 [D]. 广州:中国科学院广州能源研究所,2006:36 - 48.
- [12] BURNS J R, RAMSHAW C. Process intensification: Visual study of liquid maldistribution in rotating packed beds [J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51: 1347 - 1352.

Influence of the Higeer Factor on the CO₂ Hydrate Formation Process

BAI Jing^{1,2}, LIANG De-qing^{2,3}, WU Neng-you^{2,3}, FAN Shuan-shi⁴, FANG Shu-qi¹

(1: School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2: Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3: Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China; 4: School of Chemical Engineering and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this paper, a static high gravity gas hydrate reactor was introduced into, and the CO₂ gas hydrate formation process was continuous with the processing equipment. The influence of the high gravity factor on the important parameters during the CO₂ hydrate formation process in the new hydrate reactor was investigated. It was shown that the CO₂ hydrate formation rate increased with the high gravity factor by the exponential function. When the high gravity factor was 390.285, the maximal value of the CO₂ hydrate formation rate was up to 36.85kg/h. Within the experiments, the change process was similar to a parabola between the CO₂ gas percent conversion rate and the high gravity factor. When the high gravity factor was about 250, the CO₂ gas conversion was up to the perk value, but on the whole of it was not more than 27%. Besides thermal analysis on the processes were investigated with the high gravity factor from 20.162 to 390.285. It was found that the energy utilization efficiency increased as a linear function with the high gravity factor, which the maximum value was 87.39%.

Key words: hydrate; high gravity; hydrate reactor; formation rate; conversion rate