

喷射反应器中天然气水合物生成实验^{*}

杜燕^{1,2} 何世辉^{1,2} 黄冲^{1,2} 冯自平^{1,2} 林于拉^{1,2}

(1.中国科学院广州能源研究所 2.中国科学院“可再生能源与天然气水合物”重点实验室)

杜燕等. 喷射反应器中天然气水合物生成实验. 天然气工业, 2008, 28(8): 126-128.

摘要 基于实验室自行研制的一套喷射循环反应器进行水合物快速生成的实验。系统核心部件为由射流器和静态混合器组成的气泡发生器,通过控制气体循环速度的变化可控制气泡流型。水合物生成实验始终保持喷射器处于自由抽吸状态,流态为高速向上的喷射型。采用静态混合器的情况下,喷射装置产生的微气泡可以极大地缩短水合物生成的诱导时间,但会降低水合物的生成速度,由于采用静态混合器增加系统背压,造成气体循环速度减小。经过对实验数据的进一步分析得出:喷射反应器中水合物的生成速度主要依赖于过冷度、气体循环流量、压力等因素;射流反应器生成水合物的方法与其他方法相比具有明显的优越性。

关键词 喷射 反应器 天然气 水合物 实验室试验 诱导期 过冷度

喷射反应器是近几十年迅速发展起来的多相反应器,多用于气液两相反应,其原理是利用高速流动相去卷吸其他相,使各相密切接触,继而在反应器内均匀分散,并完成反应^[1]。当气液混合流通过喷嘴进入反应釜,在大量水体中气泡会形成二次扩散作用。喷射反应器具有多相传质性能好、气液混合更充分、传热能效大、气体循环确保气体的高利用率、反应器结构简单、无动件、节约能耗等优点^[2]。

一、实验装置与过程

基于喷射反应器技术的天然气水合物生成装置^[3]系统见图1,主要包括一个高压反应釜、气泡发

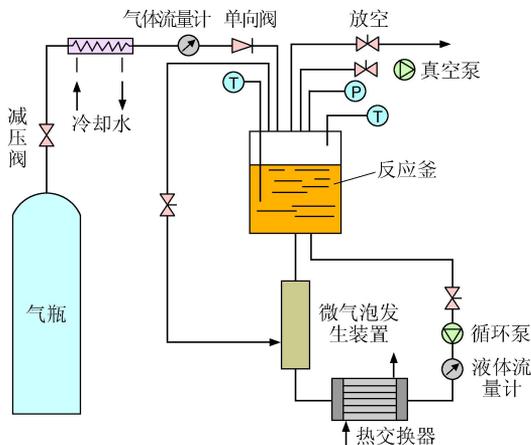


图1 实验装置系统图

生器、液体循环回路(包括流量调节阀、高压循环泵、液体流量计、热交换器)、气体循环回路、进气管路(包括气瓶、减压阀、冷却盘管、气体流量计、单向阀)、恒温室及温控装置。实验在恒温室中进行。高压反应釜是由有机玻璃制成的一圆柱体,直径140 mm,高度300 mm。实验中水温度和气体温度分别由两个Pt100铂电阻测量。水合物生成热采用外部热交换装置排出。实验装置中水温的控制部分由PID温度控制仪表、电动比例阀、热交换器和测水温的热电阻组成。气体先经预冷后进入反应釜。

气泡发生器是本系统的核心部件,由射流器和静态混合器两部分组成,作用在于通过液体循环产生负压,把反应釜上面的气体吸入,与水充分混合后产生大量的微小气泡,增大气液的接触面积,从而加快水合物的生成速度。射流器剖面见图2。

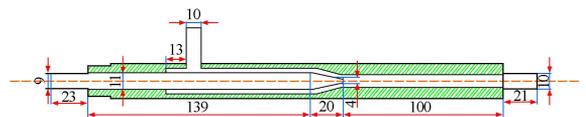


图2 射流器尺寸图(单位:mm)

液体在泵的作用下,途经管路热交换器换热,循环至射流器喷嘴,连同被抽吸气体一同形成高速射流,进入反应釜。液体循环回路的循环泵为一台高

^{*} 本文受到广东省自然科学基金(编号:05000723)的资助。

作者简介:杜燕,女,1978年生,博士研究生。地址:(510640)广东省广州市天河区五山能源路2号能源大楼307室。电话:(020)87059478。E-mail:duyan@me.giec.ac.cn

压三柱塞泵,通过变频器可以在一定范围内调节泵的流量。为了进一步减小由射流器产生的气泡大小,实验配合采用SV静态混合器(型号SV-2.3/20)。静态混合器是一种非活动部件,由装在一根空直管段里的数个混合元件组成。从射流器出来的气液射流经过静态混合器,发生进一步混合,主要通过3种方式:逆向流、流体分割、径向流混合。

实验用天然气的摩尔比例分别为甲烷92.02%、乙烷3.01%、丙烷4.97%。实验用水为自制的蒸馏水。每次实验开始之前,整个循环系统都要用蒸馏水反复冲洗,并对实验系统进行检漏。确保系统正常后,启动真空泵抽真空。打开进气阀门,把反应釜内的气体压力升到低于反应温度对应的平衡压力(0.5 MPa)下;把恒温箱的设定温度设为实验的反应温度并启动制冷机开始降温,反应釜内压力随着反应釜中气体温度的下降而下降,通过减压阀会有气体补充进去。当系统温度达到平衡后,启动循环泵,气液循环系统开始工作,同时通过调节热交换器的制冷量,将反应釜内的水温稳定在反应温度。由于天然气在水中的溶解度较低,在这个阶段中,会有少量气体会补充进去。之后,停止循环泵,迅速注气将反应釜内的压力提高至反应压力,数据采集系统开始采集。再次启动液体循环,水合物生成开始,随着反应的继续,天然气不断补充。实验在某个特定时间即可终止或直到没有进气补充为止。

二、实验结果与讨论

当气相作为分散相进入液相,由于射流的不稳定性,破裂产生大量气泡。在未装静态混合器的实验条件下,固定水循环速度不变,可通过控制气体循环速度来调节流型状态。当气体循环流量增大到一定程度后出现连续的气泡流,射流由大而紧密排列的不规则气泡组成,形成高速向上的漩涡,这种流型即为喷射流。本实验在该状态下完成。另外,在射流器后装有静态混合器的情况下,气泡尺寸大大减小,从混合器出来的气液混合液呈雾状,旋即导致整个反应釜中溶液转变为乳状液。

水合物生成的实验共进行14组,生成条件见表1。在射流器完全自由抽吸情况下,气体循环流量的大小很大程度上依赖于液体循环流量和实验压力。从表1中可以看出,气体循环流量会随着液体循环流量和实验压力的增大而增大。考虑到采用静态混合器的情况,射流器的背压增大,吸气量明显减小。例如,在实验压力为3.0 MPa,液体循环流量为8.5

L/min时,气体循环流量从不使用混合器的19.0 L/min(实验2)到使用混合器的11.3 L/min(实验13)。

表1 水合物生成条件表

实验	压力 (MPa)	温度 (°C)	过冷度 (°C)	液体循环流量 (L/min)	气体循环流量 (L/min)	静态混合器使用与否
1	3.0	3.1	7.9	8.5	19.00	否
2	3.0	5.2	5.8	8.5	19.00	否
3	3.0	6.9	4.1	9.0	21.67	否
4	3.0	7.0	4.0	8.5	18.33	否
5	3.0	7.1	3.9	8.0	16.67	否
6	3.0	7.0	4.0	7.5	13.00	否
7	3.0	9.5	1.5	8.5	18.67	否
8	3.5	8.4	3.9	8.5	30.50	否
9	3.5	8.4	3.9	8.0	27.50	否
10	3.5	8.4	3.9	7.5	24.67	否
11	3.5	8.3	4.0	7.0	18.30	否
12	3.0	5.0	6.0	8.6	11.67	是
13	3.0	9.5	1.5	8.5	11.33	是
14	3.5	8.4	3.9	8.5	20.20	是

1. 水合物生成诱导时间

诱导时间与过冷度的关系如图3所示,分有、无静态混合器两种情况。从图中可以得到几点结论:①成核过程虽是一随机过程,但实验表明诱导时间随着过冷度的增大而减小。②在相同的实验温度、压力等条件下,采用静态混合器时的诱导时间明显比未采用时减小。例如,实验7与13相比,温度、压力、液体循环流量等条件都相同,但采用静态混合器后,诱导时间从195 s降至75 s。③利用喷射器产生气泡能够大大缩减生成的诱导时间。即使在过冷度较低的1.5 °C,且不使用静态混合器时,诱导时间也低于200 s。Nerheim等^[4]报道,当实验用气为组分为94%甲烷、6%丙烷的天然气,温度为275 °C,压力为3.5 MPa时,搅拌装置以50 rpm的转速搅拌,成核诱导时间为25~110 min。本实验中由于产生微气泡,诱导时间比以往的文献报道大大减小。

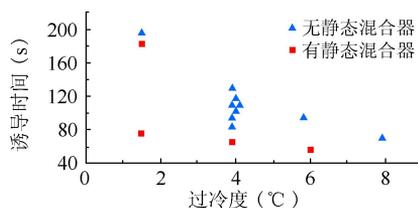


图3 诱导时间与过冷度的关系图

2. 生成过程中的气体消耗率

在水合物生成过程中,气体的消耗率随时间的

变化而变化^[5]。图4中对比了3组不同实验条件下,有、无静态混合器时的气体消耗率。结果表明:不论在何种既定的实验条件下,无静态混合器的实验总比有混合器时气体消耗率大,也就是说水合物生成速度更快。因此,尽管使用静态混合器可以缩短反应的诱导时间,但却降低反应速度。这是因为采用静态混合器会造成背压增大,气体循环流量减小(参见表1)。例如,实验8与14,两次实验压力、温度、液体循环流量都一致,但采用静态混合器后,气体循环流量从30.5 L/min降至20.2 L/min。该现象同时表明,虽然静态混合器的使用大大减小了气泡尺寸,但在决定水合物生成速率方面,吸气的循环流量大小比气泡直径影响更大。

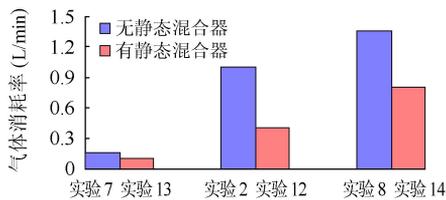


图4 静态混合器对气体消耗率的影响图

图5中,对比在无静态混合器的情况下,过冷度在3.9~4.1℃小范围内变化,压力分别为3.0 MPa与3.5 MPa时各4组实验中,气体消耗率和气体循环流量的关系。从图中可看到,压力对水合物的生成有积极的影响,压力越高,生成速度越快。同时,对于每一个工作压力下的4组实验,气体消耗率都随着气体循环量的增大而增大。水合物的生成是一个传质过程,当气液混合物进入反应釜,使得釜内液体产生非常激烈地扰动,进一步改善气体在液体中的扩散作用,加强传质,从而能够加快水合物的生成速度。

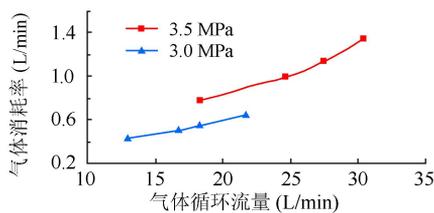


图5 气体循环量和生成气体消耗率关系图

此外,过冷度对水合物生成速度的影响可从图6中的耗气率与过冷度的关系曲线得出。取未采用静态混流器时,压力为3.0 MPa下的7个实验点(参见表1)。从图中可以看出:①在压力不变的情况下,随着过冷度的增加,气体消耗率整体呈现增长的趋势。

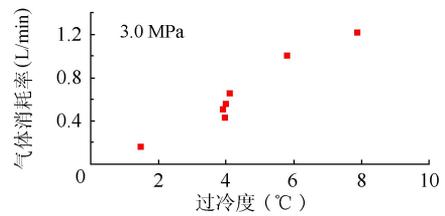


图6 过冷度与气体消耗率的关系图

过冷度越大,相当于生成的驱动力越强。②在该压力下,过冷度对水合物生成的影响程度远远大于气体循环流量。

三、结 论

①可通过控制气体循环速度的变化来调节流型。水合物生成实验始终保持喷射器处于自由抽吸状态,流态为喷射型。当喷射器配以静态混合器使用时,产生乳状微气泡。②采用静态混合器时,喷射装置产生的微气泡可以极大地缩短水合物生成的诱导时间,但会降低水合物的生成速度,因采用静态混合器增加系统背压,造成气体循环速度减小。需要针对不同的实验压力,对射流器进行优化。③喷射反应器中水合物的生成速度主要依赖于过冷度、气体循环流量、压力等因素。自由抽吸状态下的气体循环流量不能满足最大的水合物生成速率。④射流反应器生成水合物的方法与其他方法比较体现出明显的优越性。

参 考 文 献

- [1] HAVELKA P, LINEK V, SINKULE J, et al. Effect of the ejector configuration on the gas suction rate and gas hold-up in ejector loop reactors [J]. Chemical Engineering Science, 1997, 52(11): 1701-1713.
- [2] LAURENT L VAN DIERENDONCK, ZAKRADNÍK J, VÁCLAV LINEK. Loop venturi reactor—a feasible alternative to stirred tank reactors? [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(3): 734-738.
- [3] 林于拉. 微气泡法天然气水合物快速生成特性研究[D]. 广州: 中科院广州能源研究所, 2006.
- [4] NERHEIM A R, SVARTAAS T M, SAMUELSEN E K. Investigation of hydrate kinetics in the nucleation and early growth phase by laser light scattering [C]// Proceeding of 4th International Offshore & Polar Engineering Conference. Osaka, Japan: [s.n.], 1994.
- [5] 李燕, 诸林, 朱天阁, 等. 促进天然气水合物生成的研究进展[J]. 西南石油大学学报, 2007, 29(增刊1): 46-49.

(修改回稿日期 2008-04-22 编辑 罗冬梅)