

喷雾法合成天然气水合物的工艺设计

张亮, 刘道平, 钟栋梁, 李刚, 郭丹芳

(上海理工大学动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 根据合成水合物的工艺特点, 设计出多反应釜的喷雾强化连续制备水合物工艺流程, 并且进行了流程工艺参数设定和主要设备的设计, 指出该流程中的技术关键点。该工艺流程装置结构简单、经济实用、固化效果好, 具有应用潜力。

关键词: 天然气; 水合物; 喷雾

中图分类号: U473.24; TK02

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)10-0064-04

Process design for production of natural gas hydrate by water spraying

ZHANG Liang, LIU Dao-ping, ZHONG Dong-liang, LI Gang, GUO Dan-fang

(College of Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: According to the characteristics of natural gas hydrate production process, The process of multi-reactor, with water spraying to improve the efficiency of natural gas hydrate preparation, is designed, and the parameters and major equipments are determined, and then the key technical points of this process are pointed out. It shows that the process is simple, low-cost, and it has a good solidification effect and enormous potential application.

Key words: natural gas; hydrate; spraying

与传统的储运方式相比, 以水合物形式储存和运输天然气的温度和压力要求相对较低^[1-2], 避免了液化天然气(LNG)的超低温环节和压缩天然气的高压要求, 同时具有储气密度大、制备技术条件简单、性能稳定、储存安全等特点, 而且采用天然气水合物(NGH)技术比 LNG 技术的投资低 20%。随着我国天然气“西气东输”工程已经启动, 对天然气输送技术将提出更高的要求, 利用固体水合物法收集、输送天然气, 可发挥其灵活、经济的优势, 因此, 水合物储运技术在我国大有发展潜力。

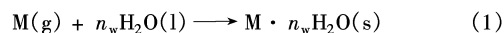
在工业上用水合物技术来储运天然气的的一个主要障碍是如何快速合成水合物。因为天然气水合物的形成要经过气体溶解、晶核生成和晶体生长等阶段, 而天然气组分气体在水中的溶解度很小, 水合物只能在气、液界面形成。因此, 必须采用适当的方式来增加气-水接触面, 强化传热、传质, 来加速水合物的生成。其中喷雾法是一种高效强化制取天然气水合物的方法^[3-4]。喷雾法是将水经过喷嘴雾化到气腔中, 目的都是为了在单位反应釜体积内获得较大的气-水接触面积, 提高水合反应速率。本文探索设计出多反应釜高效动态连续制备固体天然气水合物的工艺流程, 为天然气水合物技术的工业化奠定了基础, 并对流程中的主要设备进行工艺参数设

计, 为该技术的工业化应用提供了理论依据。

1 工艺流程设计

1.1 设计思路

天然气和水在一定的温度和压力条件下形成晶体 NGH, 过程用式(1)表示:



式中, n_w 为水合数, 即水合物结构中水分子和气体分子摩尔数之比。

水合物形成过程类似于盐类的结晶过程, 通常包括诱导成核和生长 2 个阶段(见图 1)。

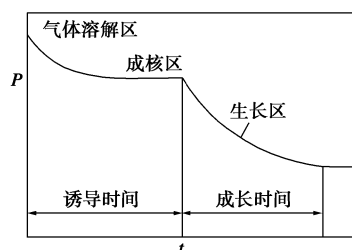


图 1 水合物的生成过程示意图

水合物诱导成核是指形成具有临界尺寸、稳定的水合物晶核的过程; 水合物生长是指稳定核生长到固态水合物晶体的过程。当过饱和溶液中的晶核达到某一稳定的临界尺寸时, 系统将自发进入水合

收稿日期: 2008-06-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(50276038); 上海市重点学科建设项目(T0503)

作者简介: 张亮(1985-), 男, 硕士生; 刘道平(1963-), 男, 博士, 教授, 主要从事气体水合物研究, 通讯联系人, 021-55270305, ZL_16800@163.com。

物快速生长期。因此,反应系统至少有2个反应釜:诱导反应釜和主反应釜,实现将诱导反应和快速结晶反应分离控制,便于有效制备天然气水合物。

NGH的原始组分是水和天然气,通常含有质量分数15%的气体和85%的水,即天然气、水质量比为1:6。净化后的气体通过压缩后,进入反应容器中,以维持反应所需要的工作压力,但是考虑到压力越高越有利于水合物的生成,故适当提高反应器内的压力,然而,压力又不能太高,这一方面是考虑到安全生产问题,二是考虑到增压要增加成本^[5],综合考虑将反应容器的工作压力定为5 MPa。由于表面活性剂能有效降低水-气界面的界面张力,而且不含电负性很强的氧原子^[6],所以水中表面活性剂各离子的存在可以增强水分子之间的氢键力,增快气体分子进入水气界面层的速率,因此原始水中需加入一定量活化剂。

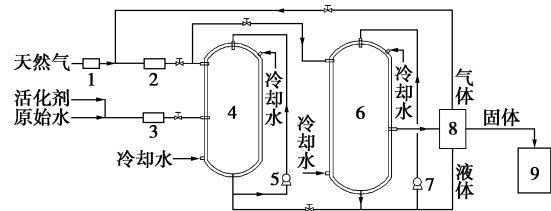
NGH水合反应是放热过程,快速传导热量是反应顺利进行的重要保证,必须设置恒温系统。冷却水通过诱导反应釜和主反应釜的内外壁通道,可实现将水合反应放出热量的有效移除。根据现场应用情况,选用夹套式壁外冷却结构的反应釜,冷却介质为制冷系统提供的水。因为冷却系统提供的水温一般低于室温(25℃),所以釜体夹套外应用绝热材料进行包装。

诱导反应釜中雾化水滴与气体充分接触,形成含有大量晶核的历史水;历史水进入主反应釜中,通

过雾化,水合物会大量、快速形成。从主反应釜出来的含有水合物、气体、水的混合物料进入三相分离器,分离出的少量纯水由分离器下部引出,由于这部分水有一种保持晶体结构的趋势,重新循环后进入反应釜;对分离出的气体进行回收,重新循环利用;分离后得到的大量水合物进入冷冻储罐。试验结果表明:储存在冷冻条件下的样品能够保持稳定,一般设置冷冻罐的储存温度为-15℃。

1.2 工艺流程确定

多反应釜喷雾强化天然气水合物连续制备装置,由供应系统、雾化系统、冷却系统、分离系统、控制系统组成(见图2)。

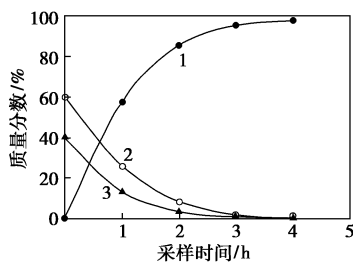


1—净化设备;2—稳压缓冲罐;3—换热器;4—诱导反应釜;
5,7—柱塞泵;6—主反应釜;8—分离器;9—冷冻储罐

图2 喷雾强化连续制备天然气水合物工艺流程图

天然气通过净化设备,吸收少量的 H_2S 、 CO_2 、 N_2 、He等有害物质,再经压缩机增压到设定的水合物形成压力条件后,通入到诱导反应釜和主反应釜中;将水合反应所需的原始水和活化剂通入诱导反应釜中;开启冷却水循环系统,将两反应釜中的天然气

(上接第63页)



1—产物;2—反应物2;3—反应物1

图3 产物及反应物含量随时间变化的关系

由图3可见,该模试系统可以很好对反应进程进行监测。实验结果表明:采用自吸式搅拌器后,反应在4 h后反应物2的质量分数仅为0.2%,达到了客户的要求,和原工艺相比,大大缩短了反应时间,提高了时空产率。该模试系统除用于液相催化加氢试验研究外,还可用于其他各种气、液反应条件下的试验研究。

参考文献

- [1] 徐善利,陈宏博,李树德.催化加氢还原芳香硝基化合物制备芳胺的技术进展[J].精细石油化工,2006,23(4):58-61.
- [2] 童孟良.骨架镍液相催化加氢制甲基丁基甲醇[J].石油化工,2006,35(7):661-664.
- [3] 沈春银,陈剑佩,张家庭,等.气液两相机械搅拌釜中翼型组合桨持气特性[J].化学工程,2004,32(1):23-27.
- [4] Van Dierendonck L L, Zahradnik J, Linek V. Loop venturi reactor: A feasible alternative to stirred tank reactors? [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(3):734-738.
- [5] 刘国庆.精细化工中的气-液-固加氢反应器[J].浙江化工,2004,35(3):20-21.
- [6] 赵建明,黄宣东,冯连芳,等.高效自吸式气液搅拌装置:中国,2649170Y[P].2004-10-20.
- [7] 陈小鹏,王琳琳,韦小杰,等.松香催化加氢实验装置的研究[J].广西大学学报:自然科学版,2004,29(2):161-164.
- [8] Fierz G, Forschner P, Landert J P, et al. Apparatus for gas-liquid reactions: US, 5478535[P]. 1995-12-26. ■

温度和诱导反应釜中的水降到反应所需条件。在诱导反应釜中,水被雾化成极小的水滴与天然气进行充分接触,形成大量天然气水合物晶核的历史水。当诱导反应釜中的水达到一定要求后,进入主反应釜的雾化系统,进行水合物制备,生成的水合物浆液浮在主反应釜的水面上,通过排出管进入水合物分离器,分离出的少量纯水由分离器下部引出,重新循环进入主反应釜;对分离出的气体进行回收,重新循环利用,分离后得到的大量水合物进入冷冻储罐。

2 设计重要原则

天然气水合反应是复杂的过程,要保证水合物能够快速生长,传热、传质作为重要影响因素,设计中应遵循以下原则:①保证反应体系具有较大的过冷空间,以加大正向反应的推动力;②加强气—液间的扰动,提高传质系数,使雾化系统更优化;③天然气固化既属于天然气开发范畴,又有化工特征,因而其“准化工”性质的工艺管道和阀门的设计,更应遵守化工装置设计安装要求,要求功能合理、结构紧凑、层次清晰、操作方便、安全可靠、美观协调。

3 主要设备参数设计

3.1 反应釜

反应釜是整个流程中最重要的设备,反应釜由釜体、雾化系统、恒温系统、温度压力测量系统、数据自动采集系统以及防爆片装置等部分组成。水从反应器顶部的喷嘴喷洒进入反应器,与气体充分接触,这种强扰动可以尽可能地提高气、水混合效率,增加气、液接触面积,有利于加速水合物的生成。反应釜釜体结构的选取主要与传热、传质形式有关,釜内温度和压力必须保持为互相匹配的值,以达到水合物的生成条件:温度既不能太高也不能太低,温度太高,生成水合物所需的压力就会随之升高;温度太低,对设备的耐低温性能要求会提高,因此工作压力为 5 MPa 时,诱导反应器定为 10℃,主反应器温度定为 5℃,反应釜需要冷却系统使其保持这一温度状态。反应釜筒体呈圆柱形,筒体的基本尺寸是内径 D 和高度 H ,它们决定于工艺要求,同时结合单位时间内的气体处理量,这要根据具体生产情况来定。

3.2 实心锥形喷嘴

用带有压力雾化的实心锥形喷嘴对水进行雾化。以下为喷嘴雾化参数的相关式。

平均直径 SMD(m)

$$\text{SMD} = 4.4 ST^{0.6} \mu_L^{0.16} \rho_L^{-0.16} Q_L^{0.22} \Delta P_L^{-0.43} \quad (2)$$

喷雾角 θ_c 为

$$\theta_c = 60.076 \left(\frac{A_p}{D_s d_o} \right)^{-0.322} \quad (3)$$

式中, ST 为表面张力; μ_L 为水的动力黏度; ρ_L 为水的密度; Q_L 为水的流量; ΔP_L 为水滴喷雾前后压降; A_p 为喷嘴进口面积; D_s 为内腔面积; d_o 为出口孔直径。

3.3 柱塞泵

为了保证水能够雾化成细小的颗粒,使之在雾化状态下与气体进行充分接触,克服反应釜内的高背压,保证水的雾化效果,根据设计条件,选用柱塞泵。

$$\text{输出流量} \quad Q_L = \frac{V \cdot n \cdot \eta_v}{1000} \quad (4)$$

$$\text{输入力矩} \quad M_c = \frac{V \cdot \Delta p}{20 \cdot \pi \cdot \eta_{mh}} \quad (5)$$

式中, V 为排量(cm^3); n 为转速(r/min); Δp 为相对压力($P_{HD} - P_{ND}$)(MPa); η_v 为容积效率; η_{mh} 为机械效率; P_{HD} 为高压侧压力(MPa); P_{ND} 为低压侧压力(MPa)。

3.4 冷却设备

反应过程中反应容器内的温度要升高,这会阻碍反应的进一步进行,因此必须设置恒温系统。精密热电偶随时监测反应温度,传送给温控器,来控制反应釜内温度恒定。整个实验系统的制冷量 q 由 3 部分组成:反应釜内的水合反应热 q_r ,反应釜的散热量 q_1 ,热流体的热量 q_2 。

$$q = q_r + q_1 + q_2 \quad (6)$$

$$q_2 = m_s C_p (t_2 - t_1) \quad (7)$$

式中, m_s 为热流体的质量流速(kg/s); C_p 为热流体的质量定压比热 [$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$]; t_1, t_2 为热流体的进出口温度($^\circ\text{C}$)。

3.5 旋风式分离器

旋风式分离器计算:

$$D_f = 0.536 \left[\frac{Q_{gf}^2 C_D \rho_{gf}}{\Delta p_f} \right]^{0.25} \quad (8)$$

$$Q_{gf} = \frac{Q_{gf}}{86400} \frac{0.101325}{p_f} \frac{T_f Z_f}{293} \quad (9)$$

$$\Delta p_f = C_D \rho_g \frac{v^2}{2g} \quad (10)$$

式中, D_f 为分离器圆筒部分的直径; Q_f 为在分离器内的压力与温度条件下的气流流量; Q_{gf} 为标准状态下的气体处理量; C_D 为水力阻力系数; ρ_{gf} 为在分离器内压力、温度条件下的气体密度; Δp_f 为旋风式分离器内的压力降; v 为平均流速。

3.6 净化设备

根据工程应用情况,可设计反应釜进料时间,根

据净化处理的天然气量,以及天然气中含有的有害物质的比例要求来配备净化装置。

4 技术关键点

4.1 反应时间的确定

固体天然气形成的完整过程由溶解、成核、生长、成型一系列步骤所组成,即反应总需要一定的时间。由于反应是动态连续进行,气流在反应器内的流速很高,若反应时间太短,则气、水尚未完全反应,不能满足生产工艺条件。因此论证反应时间具有重要意义。20世纪70年代,前苏联科学家在大量试验基础之上,确认气体完全转化为水合物所需要的诱导时间(τ),可以按照公式(1)计算。

$$\tau = \frac{6 \times 10^5 \lambda p d}{Z T_r \Delta T K R} \quad (11)$$

式中, λ 为水合物生成热; R 为通用气体常数; Z 为气体压缩系数; d 为气泡直径; K 为传热系数; T_r 为反应温度; ΔT 为过冷度(平衡温度与反应温度的差值)。

由于在生产流程中,过冷空间很大,根据水合物反应动力学理论,其反应时间可借鉴前苏联科学家的研究成果。

4.2 注入水量的确定

注入水量值与生产效率及流程的进度密切相关,即若注入量太低,则成品率很低,生产效率不高;若注入水量过大,则在过冷空间很大的情况下,反应深度很大,大量的气体被固化为水合物颗粒,气流中固气比很高,为固体颗粒的气力输送带来了问题。因此合理地选择注入量是非常重要的。注入水量的确定必须基于以下2条原则:①保证一定的生产规模及较高的成品率,使生产高效进行;②始终保持气体的过量,同时保证混合气流合适的固、气比,以使气力输送顺利进行,防止水合物固体颗粒的大量

沉积。

4.3 保持系统较大的过压度

过压度是系统压力与平衡压力的差值,过压度作为水合物生长的驱动力,当过压度越大,水合物生长越快。反应釜的工作压力设定为5 MPa,则可通过降低平衡压力,常用的方法是在处理后的天然气中加入摩尔分数5%的丙烷。在同等条件下,甲烷的生成压力最高,乙烷和丙烷的存在都会降低水合物的生成压力。

5 结语

多反应釜喷雾强化连续制备天然气水合物,装置结构简单,运行能耗较少、经济实用,固化效果好。考虑天然气水合物生长热力学和动力学因素,按照工业装置试验的要求,进行了流程工艺及主要设备参数的设计,指出流程应用中的技术关键点,为该技术工业化应用提供了理论依据,加速水合物技术工业化应用。但设计中存在不足之处需要以后进一步加以改进,如水合物的储气率及转化率的确定等。

参考文献

- [1] Sloan E D. Clathrate hydrates of natural gases[M]. 2ed. New York: Marcel Dekker, 1998.
- [2] 樊栓狮,梁德青,陈勇.天然气水合物资源开发现状及前景[J].现代化工,2003,23(9):1-5.
- [3] 刘道平,潘云仙,周文铸,等.喷雾制取天然气水合物过程的特性[J].上海理工大学学报,2007,29(2):132-136.
- [4] Kazuya Fukumoto, Jun-ichiro Tobe, Ryo Ohmura, et al. Hydrate formation using water spraying in a hydrophobic gas: A preliminary study[J]. Environmental and Energy, 2001, 47(8):1899-1904.
- [5] 付越,陈树军.天然气水合物生成及分解的工艺流程设计[J].天然气工业,2006,26(3):134-137.
- [6] 韩小辉,王胜杰,陈孝彦,等.表面活性剂加速天然气水合物生成实验研究[J].天然气工业,2002,22(5):90-93. ■

沙索公司和神华集团同意将全部工作重心放在宁夏煤制油项目

2008年8月28日,沙索公司和神华集团在南非约翰内斯堡宣布将工作重点放在位于宁夏回族自治区的煤制油项目上,该项目计划80 000万桶/d合成油。

神华宁夏煤业集团与沙索公司在宁夏回族自治区共同合作的煤制油项目是获批继续研究开发的2个煤制油示范项目之一。这一工作重点的调整与中国发展与改革委员会新近颁布的通知相符。

宁夏项目拟定设在宁东化工能源基地。该基地具备完善的基础设施。在项目选址期大部分工作已经完成,这为将来潜在的扩大规模提供了平台。此做法的重大积极意义已经在南非的塞空达工厂二期、三期建设中得到充分验证。

尽管工作重心放在宁夏(煤制油)项目的可行性研究上的这一决定将使沙索在陕西的(煤制油)项目目前不能继续开展,但是沙索和神华将继续与陕西省保持过去几年已经建立的良好关系。

沙索公司首席执行官戴佩德(Pat Davies)先生说:“将工作重点和资源放在宁夏回族自治区,以确保设计、建设一个世界级产能8万桶/d燃油的综合性煤制油工厂的决定是正确的。作为该综合性煤制油工厂的全面合作伙伴,沙索很乐意将我们世界领先的专有技术及商业煤制油经验带到中国,生产出高质量、环保的燃油;这将为中国的经济和沙索公司带来重大的价值。(杨瑞影)