

II 型二元氢气水合物相边界条件测定及分解焓计算

杜建伟^{1,2,3}, 李栋梁^{1,2,3}, 陈玉凤^{1,2,3}, 梁德青^{1,2}, 李新军^{1,2}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 510640, 广州; 2. 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 510640, 广州; 3. 中国科学院研究生院, 100039, 北京)

摘要: 针对水合物法储氢存在相平衡数据较少及其分解焓直接实验测定非常困难的问题, 在已有的高压可视蓝宝石反应釜中测定了环戊烷/丙酮/叔丁胺/四氢呋喃-水-氢气三组分体系中的水合物相边界条件, 并结合 Clausius-Clapeyron 方程计算确定了 4 种 II 型二元氢气水合物的分解焓. 结果表明: 含环戊烷/丙酮/叔丁胺/四氢呋喃的 II 型二元氢气水合物的相平衡压力可降低至纯氢气水合物同温度下相平衡压力的 1/10 甚至更多. 二元氢气水合物的分解焓与添加剂和相平衡温度有关, 对于同一种添加剂, 随着相平衡温度的升高, 所得到的二元氢气水合物分解焓增加. 二元氢气水合物相平衡边界和分解焓的测定对进一步研究和开发水合物法储氢技术具有重要价值.

关键词: 二元氢气水合物; 相平衡; 分解焓; 水合物法储氢

中图分类号: TQ517.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)09-0079-05

Measurement of Phase Boundary Conditions and Calculation of Dissociation Enthalpy of sII Binary Hydrogen Hydrate

DU Jianwei^{1,2,3}, LI Dongliang^{1,2,3}, CHEN Yufeng^{1,2,3}, LIANG Deqing^{1,2}, LI Xinjun^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Experiments on sII binary hydrogen hydrate phase boundary conditions of the cyclopentane/tetrahydrofuran/tert-butylamine/acetone-hydrogen-water system were conducted in a high pressure visual sapphire reactor to obtain the phase equilibrium data for hydrogen hydrate. On the basis of the experimental data, the dissociation enthalpy of sII binary hydrogen hydrate was calculated with the Clausius-Clapeyron equation. The results show that the phase equilibrium pressure of sII binary hydrogen hydrate is one-tenth or even more lower that of hydrogen hydrate without additives. The dissociation enthalpy of sII binary hydrogen hydrate is related to the additives and the phase equilibrium temperature, and with the same kind of additives the dissociation enthalpy of the binary hydrogen hydrate increases with the phase equilibrium temperature. The results of this study may lead to the development of hydrogen storage by hydrate technique.

Keywords: binary hydrogen hydrate; phase equilibrium; dissociation enthalpy; hydrate storage hydrogen

氢气水合物是近年来发现的一种新型的固体储氢材料. 氢气分子被水分子所形成的不同尺寸和形

状的笼子所包裹, 并通过与水分子之间的范德华力相链接^[1]. 氢分子能够以气态分子的形式被高密度

物理封存于固态类冰状晶体中,从而使得纯氢气水合物的理论储氢密度(质量分数)达到 5.3%. 因此,作为一种可供选择的储氢方式,氢气水合物以其高含气率的特性及释氢容易、安全性高的优点受到了越来越多的重视.

但是,纯氢气水合物的生成需要极其苛刻的温压条件(220 MPa, 249 K)^[2]. 为降低氢气水合物的生成压力,使其满足工业化应用的需要,加入某些添加剂作为第二客体分子与氢气一起形成 II 型、H 型以及半笼型的二元水合物来稳定水合物中氢气分子是一种极为有效的方法. 四氢呋喃(THF)、四丁基溴化铵(TBAB)、四丁基氟化铵(TBAF)、1,1-二甲基环己烷、甲基叔丁基醚以及甲基环己烷等均用于二元氢气水合物的形成,并使得氢气水合物的生成压力大大降低^[3-6]. 尽管在常见的几种类型氢气水合物中,H 型氢气水合物的小笼和大笼的比例最高,理论储氢密度最高,但是其生成压力比 II 型氢气水合物要高几倍,而半笼型氢气水合物尽管生成压力最低,但是目前的研究结果发现,其储氢密度过低. 因此,II 型二元氢气水合物从生成条件和储氢密度两方面考虑都更适合用于储氢材料. 此外,由于水合物的生成过程伴随着相变,有大量的相变潜热放出,而氢气水合物生成和分解过程的相变焓对于氢气水合物的合成以及利用水合物技术储氢或者分离含氢混合气有重要 * 的影响. 目前,有关二元氢气水合物相变焓的数据很少,氢气水合物形成条件比较苛刻而且实验要求生成的水合物要接近理想状况,所以直接实验测量氢气水合物分解焓困难较大. 采用通过测定水合物相平衡数据来计算水合物的分解焓可以满足工程上的需要,是一种可靠而直观的方法.

THF、环戊烷(CP)、叔丁胺(*tert*-Butylamine)和丙酮(Acetone)均能在适当条件下形成 II 型水合物^[7-10]. 本文采用定容压力搜索法实验测得了组成为 II 型氢气水合物计量比的环戊烷+氢气+水、四

氢呋喃+氢气+水、叔丁胺+氢气+水和丙酮+氢气+水等 4 种体系 II 型二元氢气水合物的相平衡数据,并使用 Clausius-Clapeyron 方程计算了其各自的分解焓,对其进行分析后发现二元氢气水合物的分解焓与添加剂的种类和相平衡温度有关.

1 实验研究

1.1 实验设备及材料

实验设备主要是法国 Sanchez Technologies 公司研制的带有蓝宝石可视反应釜的高压相平衡测试装置、抽真空装置、温度与压力测量仪表和数据采集系统等(详见文献[11]). 实验所用添加剂(图 1)为环戊烷、叔丁胺、四氢呋喃、丙酮,它们的质量分数均为 99.5%,原料气为氢气(体积分数为 99.999%).

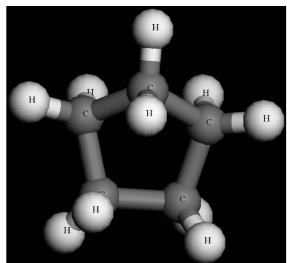
1.2 实验过程与方法

实验采用定容压力搜索法并结合可视法确定最终分解点,具体实验过程和方法参见文献[10].

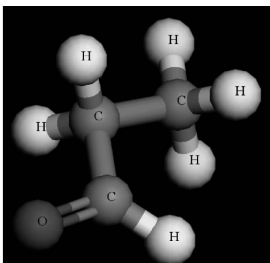
2 研究结果分析

2.1 II 型二元氢气水合物相边界条件

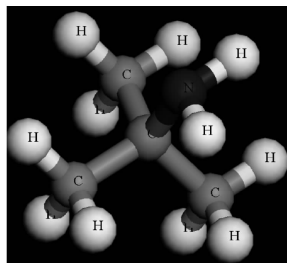
根据 Gibbs 相律,对于三组分三相体系,在初始浓度一定的条件下,相变温度和相变压力一一对应,因此对于固定组成的 II 型二元氢气水合物相边界条件,可以通过测得不同初始温度压力条件下同一体系水合物的最终分解点来唯一确定. 本文采用定容压力搜索法绘制出相图来确定水合物的相变点. 图 2 给出了水合物的生成和分解过程,以及水合物最终分解点前后温度-压力曲线斜率的突变情况. 由于二元氢气水合物生成过程存在滞后效应,即到达生成条件后仍需较大的过冷度/过压度才能生成,因此直接通过生成过程温压曲线的斜率变化来确定水合物的相平衡条件会产生很大偏差. 水合物的最终分解点不受过冷度/过压度的影响,并且伴随着相态的最终转变(从三相体系 L(液相)-H(水合物相)-G



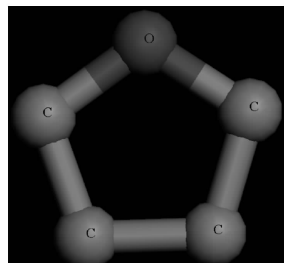
(a) 环戊烷



(b) 丙酮



(c) 叔丁胺



(d) 四氢呋喃

图 1 实验所用添加剂分子结构

(气相)随水合物相的消失转变为两相体系 L-G)会产生大量的水合物相变潜热,表现在温度压力图上即为温压曲线的斜率变化有明显“转折点”,该“转折点”即为热力学上二元氢气水合物的最终分解点.同一体系在不同初压和温度条件下得到的相变点不同,一系列的相变点构成该体系的相边界条件.因此,本文也采用画出实验中水合物分解的相平衡温压曲线的办法来确定水合物的相变点,并最终确定水合物的相边界条件.

从图 2 还可以看出:4 组不同初压和温度条件下的同一添加剂-氢气-水体系的生成分解曲线确定的 4 个相变点构成了该体系的相边界曲线,且相边界左侧区域有二元氢气水合物晶体存在,即稳定的三相(水合物相-液相-气相)存在区域,而跨过相边界线之后水笼破裂,水合物晶体消失,完全释放出氢气同时水笼中添加剂分子进入液相;随着体系初始温度压力条件的不同,最终分解点也处于相边界上不同的位置,初始温度和压力越高,最终相变点温度压力也越高,即维持氢气在水合物笼中的稳定所需的条件越苛刻.图 3 给出了采用定容压力搜索法确定的环戊烷+氢气+水、四氢呋喃+氢气+水、叔丁胺+氢气+水和丙酮+氢气+水等 4 种 II 型二元氢气水合物相边界条件,可以看出,在同样的初始温度条件下,环戊烷+氢气+水体系中的二元氢气水合物的相平衡压力最低,四氢呋喃+氢气+水体系中二元氢气水合物相平衡压力略高,而丙酮+氢气+水体系中二元氢气水合物相平衡压力最高,这说明环戊烷对氢气水合物的稳定性最大,四氢呋喃次之,丙酮最小.图 3 中添加剂与氢气所形成的二元氢气水合物可以在低于 30 MPa 的压力和高于 265 K 的温度范围内存在,远低于纯氢气水合物的 220 MPa、249 K 的储存条件,说明环戊烷的存在稳定了氢气水合物的结构,提升了相平衡温度,降低了相平衡压力.

2.2 II 型二元氢气水合物分解焓的确定

最终二元氢气水合物的分解焓是由测得的相平衡数据点,并结合 Clausius-Clapeyron 方程计算得到.该方法由 Handa(1986)、Sloan(1992)等人在计算甲烷等气体水合物中采用并证实了其可靠性^[1].Peters 等人^[12]证实了其在计算二元氢气水合物分解焓中的准确性

$$\frac{d\ln P}{d(1/T)}=-\frac{\Delta H_{\text{dis}}}{zR}$$

(1)

结合式(1)可知,二元水合物生成压力的半对数

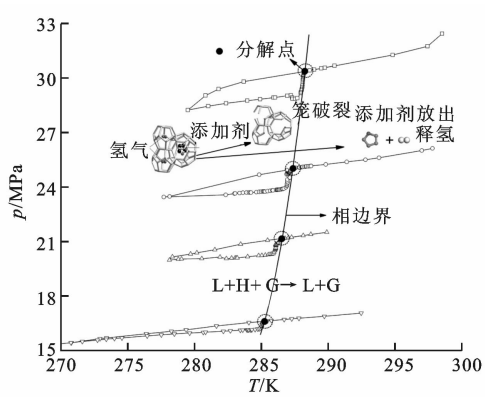


图 2 II 型二元氢气水合物的生成和分解过程

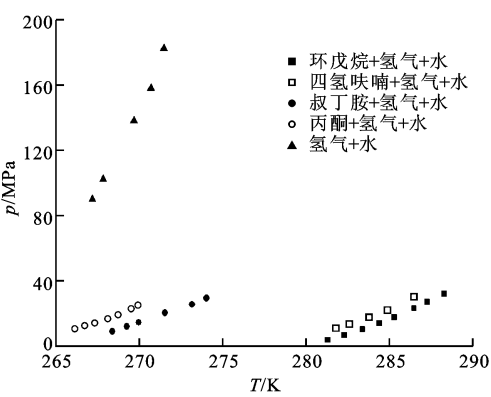
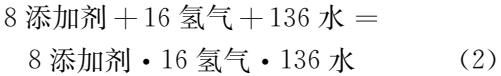


图 3 II 型二元氢气水合物相边界条件

值与绝对温度的倒数的比值在一定温度范围内是否呈线性关系是由分解焓 ΔH_{dis} 、压缩因子 z 以及所形成的二元水合物晶体中添加剂分子、氢气与水分子是否保持化学计量比确定的,其中氢气的压缩因子由 SHBWR 方程编程算出.

添加剂+氢气+水三组分 II 型二元氢气水合物的生成过程由下式表示



其中添加剂分子、氢气与水分子的量比为 8 : 16 : 136.

表 1 是根据图 3 中的相平衡数据并结合 SHBWSR 方程计算得到的氢气压缩因子及 II 型二元氢气水合物的分解焓.水合物的分解焓为水合物分解时所吸收的热量,与其生成焓数值相当,水合物的生成焓为水合物生成时所放出的热量.对于 II 型二元氢气水合物,其分解焓大小与相平衡条件、添加剂分子在水合物笼中与水分子之间范德华作用力大小以及水合物笼中的水分子之间缔结的氢键强弱等因素相关.但是,对于同样相平衡条件下的水合物来说,

表 1 II 型二元氢气水合物分解焓计算结果

体系组成	相平衡温度/K	z	$\Delta H_{\text{dis}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
氢气+水	267.2	1.811	174.48
	267.8	1.917	184.69
	269.7	2.205	212.43
	270.7	2.358	227.17
	271.5	2.538	244.52
环戊烷+氢气+水	281.3	1.024	134.69
	282.3	1.044	137.25
	283.4	1.069	140.68
	284.4	1.099	144.52
	285.3	1.131	148.63
	286.5	1.178	154.87
	287.3	1.212	159.39
	288.3	1.256	165.17
四氢呋喃+氢气+水	281.8	1.074	151.52
	282.6	1.093	154.21
	283.8	1.128	159.23
	284.9	1.168	164.81
	286.5	1.239	174.79
叔丁胺+氢气+水	268.4	1.061	126.65
	269.2	1.085	129.49
	269.9	1.107	132.06
	271.5	1.157	138.13
	273.2	1.206	143.89
丙酮+氢气+水	274.0	1.241	148.13
	266.1	1.072	142.18
	266.7	1.086	144.06
	267.3	1.101	146.08
	268.1	1.124	149.09
	268.7	1.146	151.99
	269.5	1.181	156.54
	269.9	1.202	159.46

分解焓越大,则说明水合物分解所需热量越多,能耗越大,越不适合采用水合物法储氢.对比表 1 中的纯氢气水合物与不同添加剂所形成的 II 型二元氢气水合物的分解焓可以发现,同等相平衡温度条件下

的纯氢气水合物的分解焓要高于 II 型含添加剂体系的二元氢气水合物的分解焓,这说明添加剂的加入能够降低纯氢气水合物形成所需能耗,有利于水合物法储氢.

此外,从表 1 还可以看出,对于同一体系的二元氢气水合物,随着温度的升高,分解焓均增加.这说明二元氢气水合物相平衡温度越高,采用水合物法储氢所需热量越多,而对于不同体系的水合物,分解焓越低则说明水合物生成所需移除热量越少.因此,在相同的温度条件下,由环戊烷+氢气+水体系生成 II 型二元氢气水合物较四氢呋喃+氢气+水体系生成 II 型二元氢气水合物耗能更少.同样,叔丁胺+氢气+水体系在同样的温度条件下也比丙酮+氢气+水体系消耗更少的能量用于移除生成水合物放出的热量,而对于环戊烷+氢气+水体系及四氢呋喃+氢气+水体系,其具有与叔丁胺+氢气+水体系和丙酮+氢气+水体系相同分解焓时的相平衡温度条件更为温和,这也说明前两个体系从能耗角度考虑更适合用于水合物法储氢.

3 结 论

根据本文的研究,可以得到以下结论.

(1)含添加剂的 II 型二元氢气水合物的相平衡条件均远低于无添加剂时氢气水合物的相平衡条件.

(2)II 型二元氢气水合物的分解焓与添加剂的种类和体系的相平衡温度相关.对于同一种添加剂,水合物分解焓随相平衡温度的升高而增大.在相同的相平衡温度下,分别含 4 种添加剂的二元氢气水合物的分解焓由大到小依次为:丙酮、叔丁胺、四氢呋喃、环戊烷.

(3)从能耗角度考虑,环戊烷及四氢呋喃更适合用于水合物法储氢.

参考文献:

[1] SLOAN E D, KOH C A. Clathrate hydrates of natural gases[M]. 3rd ed. Boca Raton, USA: CRC Press, 2007:243.

[2] MAO W L, MAO H, Goncharov A F, et al. Hydrogen clusters in clathrate hydrate [J]. Science, 2002, 297(5590):2247-2249.

[3] FLORUSSE L J, PETERS C J, SCHOONMAN J, et al. Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate [J]. Science, 2004, 306(5695): 469-471.

- [4] HASHIMOTO S, MURAYAMA S, SUGAHARA T, et al. Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on H_2 + tetrahydrofuran + water and H_2 + tetra-n-butyl ammonium bromide + water mixtures containing gas hydrates [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(24): 7884-7888.
- [5] SAKAMOTO J, HASHIMOTO S, TSUDA T, et al. Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on hydrogen + tetra-n-butyl ammonium fluoride semi-clathrate hydrates [J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(24): 5789-5794.
- [6] DUARTE A R C, SHARIATI A, PETERS C J. Phase equilibrium measurements of structure sH hydrogen clathrate hydrates with various promoters [J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2009, 54(5): 1628-1632.
- [7] 谢应明,梁德青,郭开华,等. 四氢呋喃水合物换热管外结晶分解动力学研究[J]. 西安交通大学学报,2005, 39(3):313-316.
XIE Yingming, LIANG Deqing, GUO Kaihua, et al. Kinetics of tetrahydrofuran hydrate formation-decomposition outside of a heat transfer tube [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2005, 39(3): 313-316.
- [8] TOHIDI B, DANESH A, TODD A C, et al. Equilibrium data and thermodynamic modelling of cyclopentane and neopentane hydrates [J]. Fluid Phase Equilibria, 1997, 138(1/2):241-250.
- [9] LIANG Deqing, DU Jianwei, LI Dongliang. Hydrate equilibrium data for methane + tert-butylamine + water [J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2010, 55(2):1039-1041.
- [10] DU Jianwei, LIANG Deqing, LI Dongliang, et al. Phase equilibrium data of binary hydrate in the system hydrogen + acetone + water [J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2010, 55(10): 4532-4535.
- [11] SUN Zhigao, FAN Shuanshi, GUO Kaihua, et al. Gas hydrate phase equilibrium data of cyclohexane and cyclopentane [J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2002, 47(2): 313-315.
- [12] KOMATSU H, YOSHIOKA H, OTA M, et al. Phase equilibrium measurements of hydrogen-tetrahydrofuran and hydrogen-cyclopentane binary clathrate hydrate systems [J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2010, 55(6):2214-2218.

(编辑 荆树蓉)