

气体水合物相变蓄冷材料的研究进展

焦丽君, 尹晓霞, 李元超

(青岛职业技术学院海尔学院, 山东青岛 266555)

摘要: 气体水合物相变蓄冷材料具有储能密度大、相变温度低、导热系数大等优点, 具有较好的应用前景, 成为近年来的研究热点。本文以 CO₂ 气体水合物为代表, 详述了气体水合物的晶体结构、晶格类型、热物性和相平衡热力学方面的研究进展; 针对气体水合物在应用过程中存在的过冷度大、诱导时间长、转化率低等特点, 介绍了通过使用添加剂、制备水合物浆以及搅拌和磁场等促晶措施解决上述问题的方法及进展; 对气体水合物相变蓄冷材料的研究进行了展望, 认为移动气体水合物的相平衡、加强传热传质是未来工作的主要方向。

关键词: 材料科学其他学科; 蓄冷; 综述; 气体水合物; 相平衡; 相变材料

中图分类号: O795 文献标识码: A

文章编号: 1674-2850(2020)03-0263-09

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Gas hydrate based phase change materials for cold storage: a review

JIAO Lijun, YIN Xiaoxia, LI Yuanchao

(Department of Haier, Qingdao Technical College, Qingdao, Shandong 266555, China)

Abstract: Gas hydrate based phase change material for cold storage with good application prospect has become a hot area of research in recent years because of its high energy storage density, low phase change temperature and high thermal conductivity. Taking CO₂ gas hydrate as a representative, the research progress in the respects of crystal structure, crystal type, thermal properties and phase equilibrium thermodynamics of the gas hydrate are described in detail. In view of high super-cooling degree, long induction time and low conversion rate of the gas hydrate in the application process, the methods and progress to solve the above problems by using additives, preparing hydrate slurry, stirring and magnetic field to promote crystallization are introduced. Finally, recommendations are given for further research and applications of the gas hydrate based phase change materials: moving phase equilibrium and enhancing heat and mass transfer.

Key words: other subjects of materials science; cold storage; review; gas hydrate; phase equilibrium; phase change material

0 引言

能源消耗和温室气体的排放是当前空调使用面临的两大问题, 使用蓄冷技术可以有效缓解这一现状。对于电制冷, 可以调节电力负荷, 移峰填谷; 对于太阳能制冷, 针对太阳能不稳定的特点, 其可以实现太阳能中断期间的供冷, 减少供需矛盾。目前, 常用的空调蓄冷方式有水蓄冷、冰蓄冷、共晶盐蓄冷。针对水蓄冷储能密度小、冰蓄冷相变温度低、共晶盐蓄冷换热性差等问题, 1982年 TOMLISON 提出以气体水合物作为蓄冷工质, 2005年日本的 JFE 公司将水合物浆应用于空调系统^[1], 气体水合物“暖冰”蓄冷技术得到了广泛的关注和发展。

气体水合物是由具有相对较低分子质量的气体及一些挥发性液体和水在低温高压条件下形成的一种笼状结构的固态类冰状物质，具有储能密度大、相变温度低、导热系数大等优点，可以作为空调蓄冷介质使用，能克服水蓄冷储能密度小、冰蓄冷相变温度过低、共晶盐蓄冷传热性能差等缺点，在蓄冷空调领域具有较强的理论研究和应用价值。同时，CO₂的排放量较高，温室效应加剧，CO₂的海底封存一直是研究热点。方法之一就是形成CO₂气体水合物实现CO₂的捕集和封存，缓解温室效应。CO₂气体水合物因其适合的相变温度、较大的相变热、洁净环保、来源广泛等特点，有望成为良好的蓄冷介质。然而，研究的瓶颈在于水合物形成需要较大的压力，以及缓慢、低效的水合转化过程。目前，CO₂气体水合物蓄冷工质的研究尚处于起步阶段。

关于气体水合物的研究内容主要有：基础物性、热力学添加剂对气体水合物相平衡的影响以及形成动力学等。气体水合物不止应用于空调蓄冷，还用于海水淡化、CO₂气体捕集与封存、多组分气体分离、天然气储运、潜在新能源“暖冰”的开发使用等领域。气体水合物的物性研究可为多领域提供基础技术数据。

1 气体水合物基础物性研究

1.1 气体水合物微观结构研究

通常来讲，气体水合物中水笼的构型是两个水分子之间通过一个氢原子和氧原子形成氢键而构成的笼状结构，而分子尺寸合适便可以装到笼子中，并在合适的温度和压力条件下完成气体分子的包覆过程。根据水笼的构型和连接方式，气体水合物主要可以形成3种不同的晶体结构：I型、II型和H型，晶体特性如表1^[2]所示。研究较多的半笼型添加剂有四丁基溴化铵（TBAB）、四丁基氯化铵（TBAC）、四丁基氟化铵（TBAF）、四丁基溴化磷（TBPB）等。它们在不同浓度条件下生成不同结构的半笼型气体水合物，常见的结构有HS型、TS型以及SCS型。

表1 气体水合物晶体类型与结构^[2]
Tab. 1 Crystal types and structures of gas hydrate^[2]

晶体特性	I型		II型		H型		
	小晶穴	大晶穴	小晶穴	大晶穴	小晶穴	中晶穴	大晶穴
晶穴结构	5 ¹² (X)	5 ¹² 6 ² (Y)	5 ¹² (X)	5 ¹² 6 ⁴ (Y)	5 ¹² (X)	4 ³ 5 ⁶ 6 ³ (Y)	5 ¹² 6 ⁸ (Z)
单位晶胞中晶穴数	2	6	16	8	3	2	1
晶穴平均半径/nm	0.395	0.433	0.391	0.473	0.391	0.406	0.571
单位晶胞中水分子数	46		136		34		
理想分子式	2X·6Y·46H ₂ O		16X·8Y·136H ₂ O		3X·2Y·1Z·34H ₂ O		
晶体结构	立方型		立方型		六面体		

气体水合物的结构特征，对于分析气体水合物形成机理、鉴定气体水合物样品等具有重要意义。拉曼光谱可以测定气体水合物的微观结构，确定气体水合物形成的孔穴。史伶俐等^[3]使用激光拉曼光谱仪系统性地进行了TBAB+CH₄和TBAC+CH₄半笼型气体水合物的光谱实验，研究了不同条件下生成的气体水合物的微观结构性质。她指出半笼型气体水合物中的5¹²小笼可以将CH₄分子包络其中；且当添加剂浓度较低时，CH₄分子对半笼型结构产生HS结构诱导作用，当添加剂浓度较高时，添加剂对半笼型结构的影响占主导作用。在气体水合物晶体结构的测定研究中，X射线衍射（X-ray diffraction, XRD）

技术是非常有效的手段之一。梁坤峰等^[4]以 R141b 制冷剂气体水合物为研究对象, 对所制备的水合物样品进行了 XRD 测试, 通过分析水合物结晶过程的反应温度曲线和实验样品的 X 射线粉末衍射图谱得出结论, R141b 加入量对气体水合物生成的结晶微观环境有关键影响。LEE 等^[5]通过 XRD 测试, 证实了由 CH₄/CO₂ (50:50, 体积比) 气体混合物制备的 CH₄+CO₂ 气体水合物为 sI 型水合物, 四氢呋喃 (THF) + CO₂+CH₄ 水合物为 sII 型水合物。WANG 等^[6]通过连续拍照记录了半笼型水合物的宏观生成形态, TBAB 和 TBAF 水合物呈柱状, 逐步展开呈放射状, 最后形成致密的纯白色水合物, 而 TBPB 水合物呈六角形。使用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察水合物的微观形态, 将水合物形态与合成机理相关联, 或许能促进水合物生成, 改进相平衡。分子动力学模拟能够表征气体水合物的形成过程, 分析微观机理, 解释宏观现象。CHOUDHARY 等^[7]通过分子动力学模拟, 研究了添加剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 对 CH₄ 气体水合物形成影响的机理, 并结合气体水合物生长动力学得出结论, SDS 分子的疏水尾部与气体水合物的生长表面发生良好的相互作用, 可能占据部分水合物笼, 而头部基团仍暴露在水中。

1.2 气体水合物热物性研究

气体水合物资源是不稳定的, 它通常存在于其相平衡的边界区域, 轻微改变温压条件可使气体水合物不同程度的分解。因此, 正确评估气体水合物的热物性能够提供非常重要的基础性数据资料。气体水合物的热物性研究主要包括热导率、热扩散率、相变热和相平衡关系。

热导率和热扩散率可以通过实验和基于微观热输运理论模型的分子动力学模拟获得。气体水合物的导热系数不仅依赖于主客体分子的相互作用, 而且还可能与笼子的结构有关, 大体上是 I 型>II 型>H 型>半笼型水合物。此外, 还与客体分子的种类有关。已报道的气体水合物的热扩散率几乎是水的两倍, 而其导热系数与水差不多, 如果结合导热系数和热扩散率, 热方法也可成为一种有效的水合物勘探新方法。也可以使用独立探头 3ω 法表征气体水合物的热导率和热扩散率^[8-10]。

气体水合物在形成与分解过程中的相变热是气体水合物基础物性参数之一, 对其准确数值的确定一直是气体水合物基础物性研究中极其重要的一部分。相变热的测量方法有差示扫描量热法 (differential scanning calorimetry, DSC)、差热分析法 (differential thermal analysis, DTA)、相平衡计算法^[1]。采用 DSC, 测量的样本体积小、过冷度大, 测得的相变温度一般较真实值低。快速加热和制冷循环导致误差增加, 可重复性不强。部分气体水合物的相变热难以用量热法直接测得, 而相平衡数据相对容易测量, 此时基于相平衡数据使用 Clausius-Clapeyron 方程便可间接得到气体水合物相变热。

1.3 气体水合物相平衡热力学研究 (气体水合物分解过程)

相平衡热力学是气体水合物研究的一个重要领域, 热力学研究的主要目标是获得气体水合物的相平衡数据及其稳定存在的条件范围, 故相平衡热力学的研究有助于气体水合物应用于基于水合物蓄冷的蓄冷空调技术。

表 2 为水合物等相变储能介质的相平衡参数和相变热。研究者对每一种相变材料进行相平衡实验和相变热的测定, 以期找到适合蓄冷的介质。除单一的水合物相变蓄冷材料外, 可以混合形成多元工质对, 以优化相平衡参数, 提高水合物的蓄冷特性。HASHEMI 等^[11]采用混合类制冷剂水合物 R404A、R406A、R408A 和 R427A 进行相平衡分解研究, 通过实验研究和热力学模拟, 得到了较为一致的水合物相平衡数据和分解焓: 水合物相平衡压力范围为 0.079~ 9.995 MPa, 温度范围为 0.3~15.7°C, R408A 水合物分解焓值较大, 可达 142 kJ/mol, 可以用于空调蓄冷。

表 2 相变介质的相平衡参数与相变热
Tab. 2 Phase equilibrium parameters and phase change heat of phase-change media

相变介质	分解点		反应热 ΔH	文献来源
	温度 $T/^\circ\text{C}$	压力 p/MPa		
环戊烷	7.80	0.100	82.3 kJ/mol	[1]
R141b	8.40	0.100	344.0 kJ/kg	[1]
四氢呋喃	4.40	0.100	270.0 kJ/kg	[1]
CO ₂	7.00	3.000	500.0 kJ/kg	[1, 12]
CH ₄	7.50	9.230	54.4 kJ/mol	[1]
C ₃ H ₈	1.15	0.320	127.7 kJ/mol	[1]
R11	8.50	0.543	344.0 kJ/kg	[13]
R12	11.80	4.390	316.0 kJ/kg	[13]
R22	16.30	8.160	380.0 kJ/kg	[13]
R141b	8.40	0.424	344.0 kJ/kg	[13]
R142b	12.10	2.250	349.0 kJ/kg	[13]
R152b	15.00	4.340	383.0 kJ/kg	[13]
R134a	10.00	4.100	358.0 kJ/kg	[13]
R125	11.20	9.440	362.0 kJ/kg	[13]
TBAB	2.00	0.100	263.0 kJ/kg	[6, 14]
TBPB	2.00	0.100	200.7 kJ/kg	[6, 13]
TBAF	16.00~25.00	0.100	229.7 kJ/kg	[6, 13]
水	0	0.100	333.0 kJ/kg	[12]
石蜡 C ₁₄	4.50	0.100	165.0 kJ/kg	[12]
微胶囊正十四烷	5.20	0.100	215.0 kJ/kg	[12]
石蜡 C ₁₅ -C ₁₆	8.00	0.100	153.0 kJ/kg	[12]
聚乙二醇 PEG400	8.00	0.100	99.6 kJ/kg	[12]
十二醇/辛酸	1.60~4.50	0.100	168.4 kJ/kg	[13]
正辛酸-月桂酸	3.77	0.100	151.5 kJ/kg	[13]

气体水合物一般在低温高压下形成, 若应用于空调蓄冷领域, 需要寻找合适的方法来促进相平衡的移动。调节水合物相平衡的促进剂分为水溶性和非水溶性。水溶性促进剂可以分为动力学促进剂和热力学促进剂两大类。TBAB、THF 是常见的热力学促进剂。VELUSWAMY 等^[15]指出 CH₄ 水合物的结构为 sI 型, CH₄-THF (摩尔分数为 5%) 水合物的结构为 sII 型, 相平衡向右侧移动。YANG 等^[16]指出 CO₂ 气体水合物在 5 MPa 下形成和分解的效果较好。WANG 等^[17]对 CO₂-TBAB 水合物进行了相平衡测试, 当 TBAB 的质量分数为 10%~32%时, 相平衡温度为 6.5~14.5℃, 压力为 0.25~0.95 MPa, 与 YANG 等^[16]的研究相比, 大大降低了水合物生成压力。SUN 等^[18]对 CO₂-TBAC 水合物进行了相平衡测试, TBAC 的质量分数为 0.05%~0.30%, 相平衡温度为 9.15~18.75℃, 压力为 0.5~4.5 MPa。与纯水溶液相比, 平衡压力下降 2.5 MPa。WU 等^[19]测定了含 THF+TBAC 的 CH₄ 水合物形成体系的相平衡条件, 混合液的加入使 CH₄ 水合物的相平衡边界明显向高温低压方向转移, THF+TBAC+CH₄ 混合体系的热稳定性优于 TBAC+CH₄ 单添加剂体系, 为混合添加剂的使用提供了可能。

非水溶性促进剂包括各种碳氢化合物, 例如环己烷 (CH)、环戊烷 (CP)、环丁烷 (CB)、甲基环己

烷、甲基环戊烷 (MCP)、环庚烷 (CHP)、1,4-二甲基环己烷、2,2-二甲基丁烷和环辛烷 (CO)。其可以占据大的空穴, 形成 II 型或 H 型水合物, 使相平衡压力降低。甲基环戊烷 (MCP)、甲基环己烷 (MCH) 等大分子形成三种多面体空腔的 sH 水合物^[20]。GALFRÉ 等^[21]制备了 CP 乳液, 分析在不同 CP 浓度下 CO₂ 和 N₂ 水合物的相平衡及成核特性, 发现 CO₂ 吸收率增加, 温度在 282.8~287.5 K 时, 相平衡压力下降了 95%~97%。ZHENG 等^[22]从气体捕集和海水淡化的角度出发, 研究了 CO₂-MCP 水合物在多孔介质中的形成特性和相平衡。发现随着 MCP 浓度的增加, 水合物相平衡温度和吸气量不断增加。MCP 促进了 CO₂-MCP 水合物的形成, 改善了水合物相平衡条件, 增加了水合物的气体吸收率。当 MCP/水摩尔比增加到 0.03 时, 平衡温度增加约 3 K, 气体水合物气体吸收率增加约 15%。CP 和 C₃H₈ 是 sII 气体水合物的共客体, MCP 极有可能协助 sH 水合物的形成。不同结构气体水合物对水合物客体分子的吸收顺序为 sH>sI>sII。WANG 等^[23-24]通过实验研究了 THF、R141b 和 CP 对 CO₂ 气体水合物相平衡条件的影响, 添加 THF、R141b 和 CP 均能有效降低水合物相平衡压力。当 THF 的质量分数低于 19.05% 时, 浓度越高, 水合物相平衡压力越低。SEIF 等^[25]对 THF 和 CP 两种热力学促进剂在 CH₄/CO₂ 混合体系中进行了相平衡实验和建模研究, 表明 THF 和 CP 均具有重要的热力学促进作用, 当 THF 和 CP 同时使用时, 促进效果更加显著, 其相平衡温度范围为 294.8~301.3 K, 压力范围为 1.91~4.95 MPa。

热力学抑制剂会使气体水合物相平衡向低温高压方向移动。GUEMBAROSKI 等^[26]研究了 NaCl 和乙醇对 CO₂ 水合物相平衡的影响, 由于 NaCl 在溶液中电离, 溶解离子的水不能再生成水合物, 盐析作用和离子聚类作用使水合物形成更加困难, 相平衡向左移动, 且浓度越高, 抑制作用越强烈。乙醇的羟基与水分子的氢键相作用, 同样引发聚类作用, 使水合物更难形成。

2 气体水合物形成蓄冷特性研究 (气体水合物形成过程)

衡量水合物相变蓄冷特性的基本参数包括气体吸收率、水合物转化率、诱导时间、形成时间、过冷度、蓄冷量、记忆效应和循环稳定性等。水合物蓄冷存在诱导时间长、过冷度大、转化率低等问题。研究人员普遍采用搅拌、外场作用、改进蓄冷装置、使用添加剂、制备水合物浆、制备相变乳液等方式, 试图解决以上问题, 提高气体水合物的蓄冷性能。

2.1 添加剂的使用对气体水合物蓄冷性能的影响

由于采用搅拌或者外场作用等方式需要消耗外部能量, 而且不便于观察水合物的生长形态。因此, 在静态系统下研究添加剂对水合物合成的促进作用是目前研究的主要方向。添加剂的选择要综合考虑相平衡和热物性。

添加剂通常有热力学添加剂和动力学添加剂, 其影响包括促进作用和抑制作用。热力学添加剂通过转移气体水合物的相平衡来实现, 动力学添加剂不会显著改变气体水合物的相平衡条件, 其通过增加气体水合物的吸收率、提高成核速率、加快晶体生长来实现。而醇类 (甲醇、乙醇、乙二醇、二甘醇或三甘醇) 是比较常见的热力学抑制剂。PRASAD 等^[27]的研究表明, 氨基酸类有明显的过冷作用, 可降低生成速率, 显著抑制气体水合物的形成, 且抑制效果与疏水性质、侧链长度及溶解度等有关。

常用的添加剂有 THF、TBPB、TBAF、TBAC、TBAB、CP 等热力学添加剂, Span 20、Span 80、Tween 80、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、十二烷基三甲基氯化铵 (DTAC)、辛基苯基聚氧乙烯醚 (TX100)、十二烷基苯硫酸 (DBSA)、SDS、十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB)、烷基糖苷 (APG) 等表面活性剂。表面活性剂可以帮助成核, 提供成核剂, 打破亚稳态。临界胶束浓度 (critical

micelle concentration, CMC) 是最有利于气体水合物生成的浓度, 在该浓度下, 液体表面张力最小。PAN 等^[14]的研究表明, 摩尔分数为 3% 的 THF 溶液中, SDS 的 CMC 值为 2.5%。CHOU DHARY 等^[7]通过实验发现 SDS 的存在显著提高了气体水合物生成动力学和最终水-气体水合物转化率。CHOI 等^[28]水合生成了 CO₂ 水合物, 实验表明加入表面活性剂 SDS 和 Al₂O₃ 纳米颗粒可极大地加快气体水合物形成速率。WANG 等^[17]对 CO₂-TBAB 水合物进行了实验, 当 TBAB 的质量分数为 10%~32% 时, 相平衡温度为 6.5~14.5℃, 压力为 0.25~0.95 MPa。但随着 TBAB 质量分数的增加, 气体吸收率降低。添加表面活性剂 SDS, 气体吸收率增加, 在质量分数小于 0.3% 时, 气体水合物生成诱导时间和过冷度均减小。添加 20 nm 和 80 nm 的 TiO₂ 纳米颗粒, 气体吸收率增加, 气体水合物生成诱导时间和过冷度均减小。VELUSWAMY 等^[15]对 CH₄-THF (摩尔分数为 5.6%) 水合物进行了实验, 在实验压力为 7.2 MPa 下, 将实验温度分别设定为 10.2, 15.2, 20.2℃, 水合物形成所需时间依次增长, 气体消耗率分别包含一个阶段、两个阶段和三个阶段, 且依次降低。推测气体水合物在三个不同的温度下生成机理可能不同。实验温度为 10.2℃ 时, 分别在 7.2, 5.0, 3.0 MPa 的压力下实验, 诱导时间和生成时间依次增长, 气体消耗量略有降低。SDS 浓度为 0.1% 时, 气体吸收率最好。WANG 等^[6]对 TBAB、TBPB、TBAF 三种单一或二元半笼型水合物的形成, 进行了实验研究。质量分数为 0.05%~0.50% 的 SDS 均能减少诱导时间、降低过冷度、促进气体水合物的生成。TiO₂ 纳米粒子能提高导热系数, 加速成核, 但可控性较差。对于半笼形水合物的形成, TBAF 成核温度较高, 所需能量较少, 更易于成核。TBA⁺与 TBP⁺相比, 可以更好地适应气体水合物的半笼型结构。

制冷剂气体水合物不溶于水, 水合物转化率低, 诱导时间长。使用表面活性剂在外力的作用下, 可以制备乳液或微乳液, 促进水合物形成, 提高蓄冷特性。周麟晨等^[29]在 R141b、有机相变材料 (正癸酸和十二醇) 和水体系中添加表面活性剂 Span 80 和 Tween 80 作为乳化剂, 采用高速搅拌的方法制备了乳液, 水合物蓄冷量增加, 诱导时间减小, 降低了气体水合物生成的随机性。

2.2 水合物浆改善气体水合物蓄冷特性

CO₂ 水合物浆是一种类似冰浆, 由 CO₂ 水合物固体小颗粒均匀分布在水中形成的固液悬浮液。CO₂ 水合物浆的制备方法包括降温鼓泡法和增压鼓泡法。降温鼓泡法是指先向实验装置中缓慢充注 CO₂ 气体到某一压力 (如 4 MPa), 再将装置的温度降到对应压力的相平衡温度以下; 增压鼓泡法是指先将反应装置的温度降到某一值 (如 1℃), 再向体系中缓缓注入 CO₂ 气体, 直到有大量的水合物生成^[30]。

ZHOU 等^[12]在 3 MPa, 7~8℃ 条件下制备了 CO₂ 水合物浆, 通过壳管式流化床换热器连续生成水合物, 与蓄冷罐相结合, 形成夜间生产 CO₂ 水合物浆蓄冷、白天供冷的蓄冷空调系统。通过 5 d 实验测试, 空调性能系数 (coefficient of performance, COP) 比常规系统提高 23%~43%, 节能效果显著。

2.3 影响气体水合物蓄冷特性的其他因素

搅拌可以有效地提高气体吸收率。搅拌的原理是加速扰动, 同样原理的方法还有喷雾式、喷射式、鼓泡式等机械扰动方法。在磁场作用下, 气体水合物的生成方向和生长区域会发生改变, 诱导时间缩短, 气体水合物生成量增多。超声波能提高传质传热和气体过饱和度, 因此对气体水合物的生长也有明显的影响^[13, 31]。汤小蒙等^[32]研究了金属铜网对水合物生成的影响, 发现铜网的存在能降低晶核形成所需克服的表面能, 诱导 THF 水合物成核, 减少水合物生成的诱导时间。利用大小石英砂、膨润土等多孔介质, 扩大气体与水分子的接触面积, 提高水合物生成动力学。尤其当添加剂与水不相溶时, 多孔介质可以改

善水、添加剂和气体的接触。

3 结论与展望

气体水合物相变蓄冷材料具有储能密度大、相变温度低、导热系数大等优点, 具有较好的应用前景。国内外对气体水合物开展了大量的研究工作, 包括晶体结构、热物性、相平衡特性、气体水合物生成动力学等方面, 为其应用提供了科学依据。然而, 气体水合物作为相变蓄冷材料, 仍存在相平衡压力过大、过冷、诱导时间长、转化率低等问题, 许多学者进行了大量的研究工作, 也在不同程度上解决了部分问题, 但未完全解决。

相平衡热力学的研究可以获得气体水合物相平衡数据及其稳定存在的条件范围, 在实际应用中意义重大。因此, 不同的气体水合物在静态系统中的相平衡数据还需要进一步丰富, 而且高压气体水合物如 CO_2 等, 尚需实现相平衡条件的右移, 即升温降压。在动力学研究方面, 气体水合物成核率低、诱导时间长等问题仍需要突破。此外, 在机理研究方面, 气体水合物晶格结构、传热传质、添加剂微观作用、相平衡预测等, 仍需要结合分子动力学完善和加强。

[参考文献] (References)

- [1] 胡亚飞, 蔡晶, 徐纯刚, 等. 气体水合物相变热研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35 (7): 2021-2032.
HU Y F, CAI J, XU C G, et al. Research progress on phase change heat of gas hydrates[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(7): 2021-2032. (in Chinese)
- [2] 朱金龙, 赵予生, 靳常青. 水合物研制、结构与性能及其在能源环境中的应用[J]. 物理学报, 2019, 68 (1): 108-124.
ZHU J L, ZHAO Y S, JIN C Q. Structure and properties of nature clathrate and its application in energy and enviromental science[J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(1): 108-124. (in Chinese)
- [3] 史伶俐, 梁德青, 丁家祥. 季铵盐半笼型甲烷水合物激光拉曼光谱研究[J]. 工程热物理学报, 2018, 39 (11): 2362-2365.
SHI L L, LIANG D Q, DING J X. Laser Raman spectroscopic studies on semicathrate hydrates formed with tetrabutylammonium salts and CH_4 [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2018, 39(11): 2362-2365. (in Chinese)
- [4] 梁坤峰, 袁争印, 王林, 等. R141b 气体水合物的晶体结构与结晶特性分析[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31 (6): 1293-1300.
LIANG K F, YUAN Z Y, WANG L, et al. Analysis of crystal structure and crystallization characteristics of R141b gas hydrate[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2017, 31(6): 1293-1300. (in Chinese)
- [5] LEE Y J, KAWAMURA T, YAMAMOTO Y, et al. Phase equilibrium studies of tetrahydrofuran (THF)+ CH_4 , THF+ CO_2 , CH_4 + CO_2 , and THF+ CO_2 + CH_4 hydrates[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012, 57(12): 3543-3548.
- [6] WANG X L, DENNIS M. An experimental study on the formation behavior of single and binary hydrates of TBAB, TBAF and TBPB for cold storage air conditioning applications[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 137: 938-946.
- [7] CHOUDHARY N, HANDE V R, ROY S, et al. Effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on methane hydrate formation: a molecular dynamics study[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2018, 122(25): 6536-6542.
- [8] 李栋梁, 梁德青. 水合物导热系数和热扩散率实验研究[J]. 新能源进展, 2015, 3 (6): 464-468.
LI D L, LIANG D Q. Experimental study on thermal conductivities and diffusivities of gas hydrate[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2015, 3(6): 464-468. (in Chinese)
- [9] 姚贵策, 苑昆鹏, 吴硕, 等. 独立探头 3ω 法表征甲烷水合物热导率和热扩散率[J]. 化工学报, 2016, 67 (5): 1665-1672.
YAO G C, YUAN K P, WU S, et al. Characterizing of thermal conductivity and thermal diffusivity of methane hydrate by free-standing sensor 3ω method[J]. CIESC Journal, 2016, 67(5): 1665-1672. (in Chinese)

- [10] LI J, WANG Z L, YAO G C. Reconstruction of intrinsic thermal parameters of methane hydrate and thermal contact resistance by freestanding 3ω method[J]. Chinese Physics Letters, 2018, 35(7): 070502.
- [11] HASHEMI H, BABAEE S, MOHAMMADI A H, et al. Clathrate hydrate dissociation conditions of refrigerants R404A, R406A, R408A and R427A: experimental measurements and thermodynamic modeling[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015, 90: 193-198.
- [12] ZHOU H, de SERA I E E. Modelling and experimental validation of a fluidized bed based CO₂ hydrate cold storage system[J]. Applied Energy, 2015, 158: 433-445.
- [13] 李兆宁, 赵彦杰, 范亚茹. 相变蓄冷浆体材料研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(增1): 108-116.
LI Z N, ZHAO Y J, FAN Y R. Research progress of phase change cold storage slurry materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(Suppl. 1): 108-116. (in Chinese)
- [14] PAN A, NASKAR B, PRAMEELA G K S, et al. Micellization and related behavior of sodium dodecylsulfate in mixed binary solvent media of tetrahydrofuran (Tf) and formamide (Fa) with water: a detailed physicochemical investigation[J]. Soft Matter, 2014, 10(31): 5682-5694.
- [15] VELUSWAMY H P, KUMAR S, KUMAR R, et al. Enhanced clathrate hydrate formation kinetics at near ambient temperatures and moderate pressures: application to natural gas storage[J]. Fuel, 2016, 182: 907-919.
- [16] YANG M J, SONG Y C, JIANG L L, et al. Effects of operating mode and pressure on hydrate-based desalination and CO₂ capture in porous media[J]. Applied Energy, 2014, 135: 504-511.
- [17] WANG X L, DENNIS M. Phase equilibrium and formation behaviour of CO₂-TBAB semi-clathrate hydrate at low pressures for cold storage air conditioning applications[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 155: 294-305.
- [18] SUN Z G, JIAO L J, ZHAO Z G, et al. Phase equilibrium conditions of semi-clathrate hydrates of (tetra-*n*-butyl ammonium chloride + carbon dioxide)[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014, 75: 116-118.
- [19] WU W Z, GUAN J A, SHEN X D, et al. Phase equilibrium data of methane hydrate in the aqueous solutions of additive mixtures (THF+TBAC)[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016, 61(10): 3498-3503.
- [20] BABAEE S, HASHEMI H, MOHAMMADI A H, et al. Experimental measurement and thermodynamic modeling of hydrate dissociation conditions for the argon + TBAB + water system[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(11): 3900-3906.
- [21] GALFRÉ A, KWATERSKI M, BRÂ NTUAS P, et al. Clathrate hydrate equilibrium data for the gas mixture of carbon dioxide and nitrogen in the presence of an emulsion of cyclopentane in water[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(3): 592-602.
- [22] ZHENG J N, YANG M J. Phase equilibrium data of CO₂-MCP hydrates and CO₂ gas uptake comparisons with CO₂-CP hydrates and CO₂-C₃H₈ hydrates[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, 64(1): 372-379.
- [23] WANG M, SUN Z G, LI C H, et al. Equilibrium hydrate dissociation conditions of CO₂ + HCFC141b or cyclopentane[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016, 61(9): 3250-3253.
- [24] WANG M, SUN Z G, QIU X H, et al. Hydrate dissociation equilibrium conditions for carbon dioxide + tetrahydrofuran[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2017, 62(2): 812-815.
- [25] SEIF M, KAMRAN-PIRZAMAN A, MOHAMMADI A H. Thermodynamic stability conditions of clathrate hydrates in methane/carbon dioxide + tetrahydrofuran + cyclopentane + water systems: experimental measurement and modelings[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, 64(3): 934-943.
- [26] GUEMBAROSKI A Z, NETO M A M, BERTOLDI D, et al. Phase behavior of carbon dioxide hydrates: a comparison of inhibition between sodium chloride and ethanol[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2017, 62(10): 3445-3451.
- [27] PRASAD P S R, KIRAN B S. Are the amino acids thermodynamic inhibitors or kinetic promoters for carbon dioxide hydrates?[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 52: 461-466.

- [28] CHOI J W, CHUNG J T, KANG Y T. CO₂ hydrate formation at atmospheric pressure using high efficiency absorbent and surfactants[J]. *Energy*, 2014, 78: 869-876.
- [29] 周麟晨, 孙志高, 陆玲, 等. 有机相变乳液中 HCFC-141b 水合物生成及稳定性[J]. *化工学报*, 2019, 70(5): 1674-1681. ZHOU L C, SUN Z G, LU L, et al. Formation and stability of HCFC-141b hydrate in organic phase change emulsion[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(5): 1674-1681. (in Chinese)
- [30] 陈伟军, 刘妮, 肖晨, 等. CO₂ 水合物浆在蓄冷空调中的应用前景[J]. *制冷学报*, 2012, 33(3): 1-4, 8. CHEN W J, LIU N, XIAO C, et al. Perspective of CO₂ hydrate slurry application in air conditioning system with cool storage[J]. *Journal of Refrigeration*, 2012, 33(3): 1-4, 8. (in Chinese)
- [31] 谢振兴, 谢应明, 舒欢, 等. 蓄冷用 CO₂ 水合物浆的强化制备研究进展[J]. *制冷学报*, 2013, 34(5): 82-89. XIE Z X, XIE Y M, SHU H, et al. Research progress of CO₂ hydrate slurry formation enhancement in cool storage application[J]. *Journal of Refrigeration*, 2013, 34(5): 82-89. (in Chinese)
- [32] 汤小蒙, 孙志高, 陈之帆, 等. 铜网促进四氢呋喃水合物生成实验[J]. *低温工程*, 2018(4): 25-29. TANG X M, SUN Z G, CHEN Z F, et al. Promoting tetrahydrofuran hydrate formation with copper mesh[J]. *Cryogenic*, 2018(4): 25-29. (in Chinese)

(责任编辑: 李曦)