

• 研究论文 •

## 甲烷水合物膜生长动力学研究

彭宝仔 罗 虎 孙长宇 马庆兰 周 伟 陈光进\*

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室 北京 102249)

**摘要** 采用水中悬浮气泡法测定了温度为 273.4~279.4 K、压力为 3.60~11.90 MPa 范围内甲烷微小气泡表面水合物膜生长动力学数据. 应用无因次 Gibbs 自由能差( $-\Delta G^{\text{exp}}/RT$ )作为推动力, 提出了具物理意义的水合物膜生长动力学模型, 并回归得到甲烷水合物膜生长动力学反应级数为 1.60, 表观活化能为  $55.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 指前因子为  $1.65 \times 10^{11} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . 同时考察了温度和压力对甲烷水合物膜生长速率的影响.

**关键词** 甲烷; 水合物; 悬浮气泡; 动力学; 活化能

## Study on Growth Kinetics of Methane Hydrate Film

PENG, Bao-Zi LUO, Hu SUN, Chang-Yu MA, Qing-Lan  
ZHOU, Wei CHEN, Guang-Jin\*

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249)

**Abstract** Film growth kinetics data of methane hydrate were measured by a suspended gas bubble in water over the temperature and pressure ranges of 273.4~279.4 K and 3.60~11.90 MPa, respectively. The dimensionless Gibbs free energy difference ( $-\Delta G^{\text{exp}}/RT$ ) was used as the driving force to correlate the experimental data and a model involving parameters of physical significance for hydrate film growth kinetics was proposed. The reaction order ( $n = 1.60$ ), apparent activation energy ( $55.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and pre-exponential factor ( $1.65 \times 10^{11} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) of methane hydrate film growth kinetics was regressed. Meanwhile the influences of temperature and pressure upon the film growth rate of methane hydrate were also discussed.

**Keywords** methane; hydrate; suspended bubble; kinetics; activation energy

甲烷是天然气中最重要的组分, 也是炼油厂中干气的主要成分. 传统的天然气储运方式有两种, 一种是铺设管线, 以气态形式将天然气从气井输送给用户; 另一种是将天然气液化, 以液体的形式贮存, 一般用储气罐运输. 研究者从天然气水合物得到启发, 将水合物法用于储存天然气<sup>[1,2]</sup>, 可克服上述两种方法投资大、费用多、风险高的缺点. 此外炼油厂中延迟焦化的气体产物也主要是以甲烷为主的低沸点混合气体, 一般采用放空方式处理, 没有进行回收利用, 主要原因是使用现有的分离方法(深冷分离、变压吸附、膜分离等)成本过高, 而

水合物分离技术正好弥补了这一缺憾<sup>[3]</sup>. 但甲烷水合物生长速率慢是影响以上技术工业化的因素之一, 因此, 对甲烷水合物生长动力学的研究具有重要的工业意义.

目前许多研究者认为水合物只能在气/液界面生成并在界面以膜的形式生长. Vysniauskas 和 Bishnoi 等<sup>[4]</sup>研究了甲烷水合物生成动力学, 认为由于甲烷在液相中的溶解度较低而不能使水合物在液相主体中生成; 同样水分子在气相中的溶解度也较低, 水合物也不能在气相中生成, 只有在气/液界面处才有足够高的气液浓度来促进水合物的生成. Freer 等<sup>[5]</sup>研究了甲烷水合物膜在气/

\* E-mail: gjchen@cup.edu.cn

Received April 24, 2006; revised June 15, 2006; accepted September 14, 2006.

国家自然科学基金(Nos. 20490207, 20506016)、高等学校全国优秀博士学位论文作者专项资金(No. 200447)资助项目.

液界面处的生长, 在假定传热和本征动力学共同控制的条件下, 提出了甲烷水合物膜生长动力学模型, 并回归出甲烷水合物的表观活化能为  $171 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

本文采用水中悬浮气泡法<sup>[6]</sup>, 即通过显微镜放大技术研究静态水溶液中单个微小气泡表面水合物的生长过程. 由于气泡为静态, 水合物在气/液接触面上直接生成, 基本上不受传质、传热因素影响, 生长速率仅取决于温度、压力条件. 利用此方法测定了不同温度(273.4~279.4 K)、压力(3.60~11.90 MPa)条件下甲烷水合物膜生长动力学数据, 采用无因次 Gibbs 自由能差作为推动力对数据进行关联建模, 得到了甲烷水合物本征动力学模型, 同时考察了温度和压力对甲烷水合物膜生长的影响.

## 1 实验

### 1.1 实验装置

实验采用 D. B. Robinson 公司(加拿大)生产的 JEFFRI 高压界面张力仪, 并根据实验要求进行了必要的改进, 操作温度由三个 Pt100 热电偶测定并由三个 Eurotherm 温控仪控制, 温控误差  $\pm 0.1 \text{ K}$ , 所有压力表通过标准 RUSKA 压力死重仪进行了标定, 压力表误差为  $\pm 0.25\%$ . 实验装置详见文献[6].

### 1.2 实验样品

实验所用甲烷(99.9%)由北京氮普北分气体工业有限公司提供, 实验用水为二次蒸馏水, 电导率小于  $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ .

### 1.3 实验方法

具体实验步骤详见文献[6]. 实验中通过探针在悬滴室中鼓出一个气泡, 如图 1 所示, 使其顶点和气液界面处已存在的水合物相切, 由于在切点处存在水合物结晶中心, 水合物将从切点开始对称生长逐步覆盖气泡表面, 该过程不受成核过程(诱导期)影响并由摄像机拍摄下来, 计算出气泡表面积即可获得水合物在气泡表面的覆盖速率.

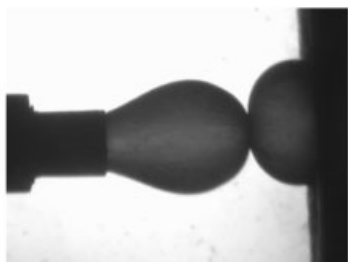


图 1 甲烷气泡表面水合物膜生长

Figure 1 Film growth of hydrate on the surface of methane bubble

### 1.4 数据处理

整个气泡被水合物覆盖过程由 Panasonic 摄像机记录并存储于计算机中, 形成水合物泡的表面积( $A_f$ )由图像处理软件计算, 根据所测水合物生长时间( $t_f$ )和表面积( $A_f$ ), 水合物生长速率( $r$ )可由下式计算:

$$r = A_f / t_f \quad (1)$$

### 1.5 模型推动力的选择

在研究气体水合物时, 需确定能综合描述气体水合物成核和生长的推动力, 许多文献对此也有报道, 如: Vysniauskas 和 Bishnoi<sup>[4]</sup>提出的( $T^{\text{exp}} - T^{\text{eq}}$ ), Skovborg 等<sup>[7]</sup>定义的( $\mu_{\text{wH}}^{\text{exp}} - \mu_{\text{wL}}^{\text{exp}}$ ), Natarajan 等<sup>[8]</sup>采用的( $\frac{f_i^{\text{exp}}}{f_i^{\text{eq}}} - 1$ )及 Christiansen 和 Sloan<sup>[9]</sup>提出的 Gibbs 自由能差( $\Delta G^{\text{exp}}$ ). 本文采用具有普遍意义的 Gibbs 自由能差<sup>[10]</sup>作为推动力来表征水合物膜生长动力学, 其表达式为:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{exp}} &= v_w (p^{\text{eq}} - p^{\text{exp}}) + RT \sum x_i \ln \left( \frac{f_i^{\text{eq}}}{f_i^{\text{exp}}} \right) + v_h (p^{\text{exp}} - p^{\text{eq}}) \\ &= RT \sum x_i \ln \left( \frac{f_i^{\text{eq}}}{f_i^{\text{exp}}} \right) + \Delta v (p^{\text{exp}} - p^{\text{eq}}) \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $p^{\text{exp}}$  为实验压力;  $f_i^{\text{exp}}$  和  $f_i^{\text{eq}}$  分别表示  $i$  组分在实验及生成平衡压力下的逸度;  $x_i$  表示  $i$  组分在气相中的摩尔组成;  $v_w$  和  $v_h$  分别表示液态水和水合物的摩尔体积,  $\Delta v = v_h - v_w$  为水合物结构类型相关的常数, 对于 I 型水合物,  $\Delta v$  为  $4.62 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ , 气相逸度  $f_i$  由 Peng-Robinson 状态方程<sup>[11]</sup>计算; 水合物生成压力( $p^{\text{eq}}$ )由 Chen-Guo 模型<sup>[12]</sup>计算.

## 2 结果分析及讨论

### 2.1 模型关联

针对测得的甲烷水合物在不同压力、温度条件下的膜生长速率, 以  $-\Delta G^{\text{exp}}/RT$  作为推动力提出了以下水合物膜生长动力学模型:

$$r = k \times \left[ e^{\left( \frac{-\Delta G^{\text{exp}}}{RT} \right)} - 1 \right]^n \quad (3)$$

式中  $k$  为速率常数,  $n$  是该水合物的反应级数. 该模型与 Ma 等<sup>[6]</sup>提出的水合物膜生长动力学模型相比较, 其模型中的  $A, B$  值仅是回归参数, 而无具体的物理意义. 本文所提出的模型中参数  $k, n$  具有一定的物理意义.

图 2 给出了该模型在不同温度下的 Gibbs 自由能差 ( $-\Delta G^{\text{exp}}/RT$ ) 和甲烷水合物膜生长速率 ( $r$ ) 关系, 并回归出参数  $k$ ,  $n$  及关联系数值, 列于表 1.

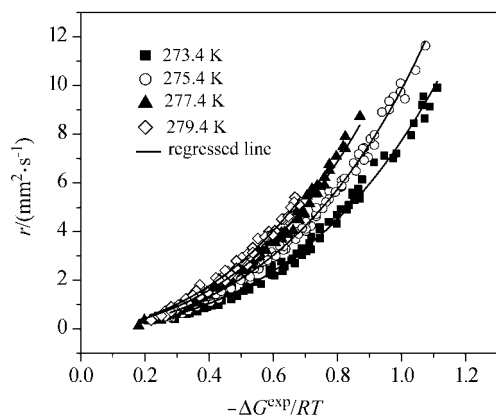


图 2 甲烷水合物膜生长速率随 Gibbs 自由能差推动力变化的曲线

Figure 2 Variation of film growth rate of methane hydrate with driving force of Gibbs free energy difference

表 1 不同温度下甲烷水合物膜生长动力学模型参数

Table 1 Parameters for film growth kinetics model of methane hydrate at different temperatures

温度/K	$k/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$n$	关联系数
273.4	3.256	1.60	0.9919
275.4	4.140	1.60	0.9955
277.4	4.963	1.60	0.9921
279.4	5.512	1.60	0.9872

从图 2 可以看出, 采用 Gibbs 自由能差 ( $-\Delta G^{\text{exp}}/RT$ ) 作为推动力能较好地反映水合物生长速率. 当温度恒定时, 甲烷水合物膜生长速率随着推动力 ( $-\Delta G^{\text{exp}}/RT$ ) 的增加而呈现先慢后快的增大趋势, 而且当推动力较高时几乎近似直线, 且线性斜率随温度升高而增大, 由此可以说明, 在较高的推动力时温度对水合物膜生长速率的影响较大, 温度越高, 水合物膜生长速率越快. 当  $-\Delta G^{\text{exp}}/RT$  相同时, 甲烷水合物膜生长速率随温度的升高而增大; 当  $-\Delta G^{\text{exp}}/RT$  值趋近于 0 时, 水合物膜生长速率也趋近于 0.

由于根据实验数据回归出参数  $n$  均在 1.60 左右, 因此本文采用  $n=1.60$  进行回归. 从表 1 中回归出的  $k$  值也可以看出, 随温度升高  $k$  逐渐增大, 与相同推动力条件下的膜生长速率随温度的变化是一致的. 同时从关联系数值也可以看出, 采用  $n=1.60$  回归出的  $k$  值具有较高的准确度.

根据 Arrhenius 方程  $k=k_0\exp(-\frac{E_a}{RT})$  可得:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (4)$$

式中  $k_0$  为指前因子,  $E_a$  为活化能.

采用表 1 中回归的参数值用  $\ln k$  与  $\frac{1}{T}$  作图(如图 3 所示), 可回归得到甲烷水合物的表观活化能和指前因子分别为  $55.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $1.65 \times 10^{11} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ .

实验回归出的活化能与 Mullin<sup>[13]</sup>报道的值基本一致, 其认为在表面结晶过程中, 如果是扩散控制, 那么表观活化能  $E_a$  范围为  $10\sim 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 如果是表面反应控制, 那么表观活化能  $E_a$  范围为  $40\sim 60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 由此可见甲烷水合物应该是表面反应控制.

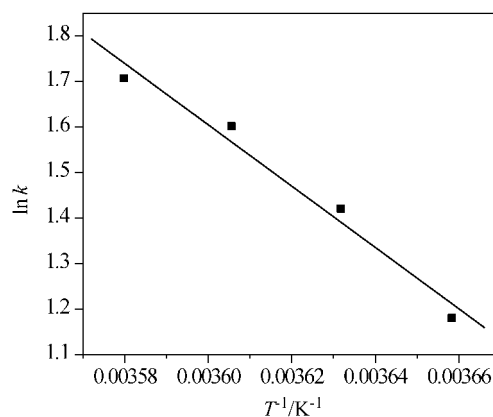


图 3  $\ln k$  与  $\frac{1}{T}$  变化曲线

Figure 3 Variation of  $\ln k$  with  $\frac{1}{T}$

然而, 与 Freer 等<sup>[5]</sup>报道的甲烷水合物表观活化能 ( $171 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 比较, 该模型回归出的活化能 ( $55.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 相对偏低. 这可能主要因为不同的实验方法以及忽略传热效应的影响造成的. Freer 等<sup>[5]</sup>采用  $(T^{\text{eq}} - T^{\text{exp}})$  作为推动力提出的水合物生长动力学模型是建立在假定水合物生长是在传热和本征动力学共同控制的基础上, 且在其模型中认为甲烷水合物膜生长反应级数为 1.0, 而本文中的气泡非常微小且水合物在静态中沿气泡表面生成, 因此基本不受传热的影响并且采用本文中的模型回归的反应级数为 1.60. 综合以上影响因素, 本文回归出的甲烷水合物表观活化能偏低是有可能的.

## 2.2 温度和压力对水合物膜生长速率的影响

图 4 给出了在各温度条件下水合物膜生长速率随压力的变化关系. 由图 4 可知, 在实验温度、压力范围内, 恒定温度时水合物膜生长速率与压力几乎成线性关系, 也即甲烷水合物膜生长速率随压力增加呈线性增大, 线性关系及回归参数见表 2. 可以看出, 随着温度的降低, 回归直线的斜率逐渐增加. 表明在温度较低时, 压力对水合物生长速率的影响较显著.

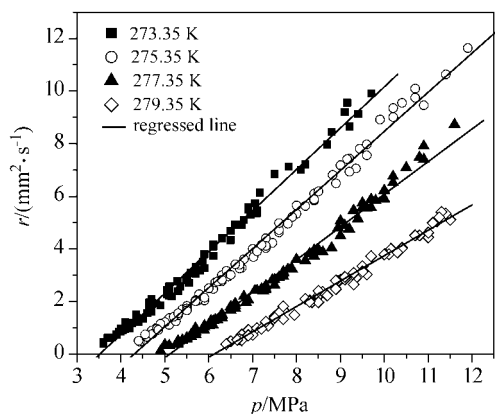


图4 各温度下甲烷水合物膜生长速率随压力的变化

Figure 4 Variation of film growth rate of methane hydrate with pressure at different temperatures

表2 各温度下甲烷水合物膜生长速率随压力变化线性关系参数

Table 2 Regressed linear parameters for film growth rate of methane hydrate with pressure at different temperatures

温度/K	斜率	截距	关联系数
273.4	1.5688	-5.5220	0.9951
275.4	1.4854	-6.3845	0.9964
277.4	1.2419	-6.3446	0.9940
279.4	0.9654	-5.9110	0.9943

为考虑温度的影响,采用表2中的回归参数值计算了各压力条件下,不同温度时的甲烷水合物膜生长速率,计算所得的数据点标绘于图5中。可以看出,甲烷水合物膜生长速率随温度的增加也几乎呈线性变化,即膜生长速率随温度的升高而减小,压力对水合物膜生长速率的影响也越来越小,线性关系参数见表3。由表3

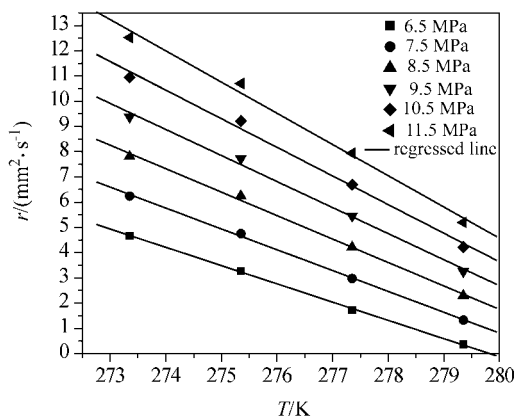


图5 甲烷水合物膜生长速率与温度的变化曲线

Figure 5 Variation of film growth rate of methane hydrate with temperature

也可看出,随着压力的升高,斜率逐渐增大。同样表明压力较高时,温度对膜生长速率影响较明显。

表3 不同压力下甲烷水合物膜生长速率随温度变化线性关系参数

Table 3 Regressed linear parameters for film growth rate of methane hydrate with temperature at different pressures

压力/MPa	斜率	关联系数
6.5	-0.7238	0.9997
7.5	-0.8265	0.9994
8.5	-0.9292	0.9988
9.5	-1.0319	0.9977
10.5	-1.1346	0.9968
11.5	-1.2372	0.9958

### 3 结论

(1) 测定了在不同温度(273.4~279.4 K)、压力(3.60~11.90 MPa)下甲烷水合物膜生长动力学数据,采用无因次 Gibbs 自由能差( $-\Delta G^{\text{exp}}/RT$ )作为推动力提出了具物理意义的水合物膜生长动力学模型,可较好地表征甲烷水合物膜生长动力学,回归得到甲烷水合物膜生长动力学反应级数  $n=1.60$ 。

(2) 采用 Arrhenius 方程回归出甲烷水合物表观活化能( $E_a$ )为  $55.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,指前因子( $k_0$ )为  $1.65 \times 10^{11} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ,与文献报道基本符合,表明甲烷水合物膜生长应该是表面反应控制。

(3) 当推动力相同时,甲烷水合物膜生长速率随温度的升高而增大;当温度恒定时,甲烷水合物膜生长速率随压力的增加呈线性增长;当压力恒定时,甲烷水合物膜生长速率随温度的升高呈线性降低。

### References

- Javanmardi, J.; Nasrifar, K.; Najibi, S. H.; Moshfeghian, M. *Appl. Therm. Eng.* **2005**, *25*, 1708.
- Yan, K. F.; Mi, J. G.; Zhong, C. L. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 223 (in Chinese). (颜克凤, 密建国, 仲崇立, 化学学报, **2006**, *64*, 223.)
- Huang, Q.; Wang, X. L.; Zhang, L. W.; Sun, C. Y.; Yang, L. Y.; Chen, G. J. *Pet. Chem. Technol.* **2006**, *35*, 241 (in Chinese). (黄强, 王秀林, 张凌伟, 孙长宇, 杨兰英, 陈光进, 石油化工, **2006**, *35*, 241.)
- Vysniauskas, A.; Bishnoi, P. R. *Chem. Eng. Sci.* **1983**, *38*, 1061.
- Freer, E. M.; Selim, M. S.; Sloan, E. D. *Fluid Phase Equilib.* **2001**, *185*, 65.
- Ma, C.-F.; Chen, G.-J.; Guo, T.-M. *Sci. China, Ser. B* **2002**,

- 45, 208.
- 7 Skovborg, P.; Ng, H. J.; Rasmussen, P. *Chem. Eng. Sci.* **1993**, *48*, 445.
- 8 Natarajan, V.; Bishnoi, P. R.; Kalogerakis, N. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49*, 2075.
- 9 Christiansen, R. L.; Sloan, E. D. *Proceedings of the 74th Annual Convention of the Gas Processors Association*, San Antonio, Texas, **1995**, p. 15.
- 10 Sloan, E. D. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, **1998**, p. 100.
- 11 Peng, D. Y.; Robinson, D. B. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, *15*, 59.
- 12 Chen, G.-J.; Guo, T.-M. *Fluid Phase Equilib.* **1996**, *122*, 43.
- 13 Mullin, J. W. *Crystallization*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1993**.

(A0604249 CHENG, B.; LING, J.)