

研究论文

CO₂ 置换 CH₄ 水合物中 CH₄ 的实验和动力学

李遵照, 郭绪强, 陈光进, 王金宝, 杨兰英, 王 婷
(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 在自行设计的反应装置中考察了 2.8 MPa 和 3.25 MPa 压力下, 温度 271.2、273.2 和 276.0 K 时 CO₂ 气体置换十二烷基硫酸钠 (SDS) 体系 CH₄ 水合物中 CH₄ 的置换过程。实验数据表明, 在反应的前 50 h, CH₄ 水合物的分解速率较快, 其后分解速率变慢。冰点以上 CH₄ 水合物的分解速率较快。基于动力学数据, 建立了 SDS 体系置换反应过程中 CH₄ 水合物的分解动力学模型和 CO₂ 水合物的生成动力学模型。计算得到 CH₄-CO₂ 置换反应过程中 CH₄ 水合物的分解活化能为 28.81 kJ·mol⁻¹, CO₂ 水合物的生成活化能为 68.40 kJ·mol⁻¹。数据表明, CH₄ 水合物的分解可能受置换反应过程中水分子的重排控制, 而 CO₂ 水合物的生成可能受 CO₂ 气体在水合物中的扩散控制。

关键词: CO₂; CH₄ 水合物; SDS; 置换; 动力学模型

中图分类号: TQ 013.2

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 05-1197-07

Experimental and kinetic studies on methane replacement from methane hydrate formed in SDS system by using pressurized CO₂

LI Zunzhao, GUO Xuqiang, CHEN Guangjin, WANG Jinbao, YANG Lanying, WANG Ting

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

Abstract: The process and kinetics of CH₄ replacement from CH₄ hydrate formed in sodium dodecyl sulfate (SDS) system by using pressurized CO₂ was observed with a self-designed device at temperatures of 271.2, 273.2 and 276.0 K and at pressures of 2.8, 3.25 MPa. Experimental data showed that the decomposition rate of CH₄ hydrate was faster in the first 50 hours than the later time. Above ice point, the decomposition rate of CH₄ hydrate was faster than that below ice point. Based on the rate data, kinetic models were developed for CH₄ hydrate decomposition and CO₂ hydrate formation. In the process of CH₄-CO₂ replacement in the hydrate, the activation energies were, calculated 28.81 kJ·mol⁻¹ for CH₄ hydrate decomposition and 68.40 kJ·mol⁻¹ for CO₂ hydrate formation respectively. The analysis of the experimental data and activation energies indicated that CH₄ hydrate decomposition was probably dominated by re-arrangement of water molecules in the hydrate and CO₂ hydrate formation was probably dominated by diffusion of CO₂ in the hydrate.

Key words: CO₂; CH₄ hydrate; SDS; replacement; kinetic model

引 言

CH₄ 水合物是气体 CH₄ 和水在一定温度和压

力下生成的一种非化学计量型笼型化合物, 它是一种典型的 I 型水合物^[1]。天然气水合物因其中所蕴含的巨大的能量量而备受人们的重视。地球上天然

2006-05-31 收到初稿, 2006-09-20 收到修改稿。

联系人: 郭绪强。第一作者: 李遵照 (1981—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20476058, 20490207, 20676146); 国家高技术研究发展计划重大项目 (2006AA09A208)。

Received date: 2006-05-31.

Corresponding author: Prof. GUO Xuqiang. **E-mail:** guoxq@cup.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20476058, 20490207, 20676146).

气水合物矿藏中的 CH_4 量文献报道的估计值不尽相同, 大约在 $1.5 \times 10^{16} \sim 2.0 \times 10^{16} \text{ m}^3$ 之间^[2-4], 其能量约为已经探明的煤、石油和天然气总资源量的两倍以上^[1]。在我国的南海底部发现了 CH_4 水合物存在的特征反射; 而我国青藏高原多年冻土区面积占世界的 7%, 其中也发现了水合物的存在^[5]。目前在水合物的开发过程中, 可以采用的方法有降压分解法、加热分解法和加入抑制剂等^[1]。这些方法主要是基于通过外界提供刺激, 促进 CH_4 水合物的分解。

CO_2 置换法作为一种新颖的集温室气体 CO_2 长期储存和天然气开发于一体的方法已经引起许多研究者的注意。这种方法不仅可以避免常规开采方法的一些诸如降压法热量来源无法解决、加热分解法热量利用率低、加入抑制剂法成本高且易对地层产生伤害等缺点, 还提供了一种长期储存温室气体 CO_2 和在开发天然气过程中稳定海底地层的方法^[6]。

CH_4 - CO_2 - H_2O 体系相平衡实验及理论计算表明, 在低于 283 K 时, 相同温度下 CH_4 生成水合物的压力大于 CO_2 水合物的生成压力, 所以当将 CO_2 注入地下水合物储层后, CH_4 水合物会转化为更稳定的 CO_2 水合物^[7-8]。在此过程中, 水合物生成和化解同时进行, 避免了水合物单纯化解过程所需要的热量, 由于 CH_4 水合物生成时放出的热量小于 CO_2 生成水合物时放出的热量^[9], 所以还可以避免水合物分解过程中的自保护作用。

对于 CH_4 和 CO_2 纯组分水合物的生成动力学和分解动力学虽然报道较多^[10-17], 但是有关用 CO_2 置换 CH_4 水合物中 CH_4 的动力学研究较少。Ota 等^[6]研究了高压气体 CO_2 置换纯水体系 CH_4 水合物中 CH_4 的置换动力学, 并假设置换过程的推动力为组分在气相与水合物相的逸度差, 建立了动力学模型。Ota 等^[18]用拉曼光谱研究了高压液态 CO_2 置换 CH_4 水合物中 CH_4 的过程。从已发表的文献数据看, CO_2 置换 CH_4 水合物中 CH_4 的反应速率较慢。为了提高置换反应的速率, McGrail 等^[19]提出了一种所谓强化气体水合物回收法 (enhanced gas hydrate recovery, EGHR), 并在实验室内验证了其可行性。不过尚未有相关置换动力学的报道。由于置换过程的影响因素较多, 机理还不清楚, 因此有必要对这一过程进行进一步的研究。

SDS 作为一种阴离子表面活性剂能够缩短水合物生成的诱导时间, 提高水合物的形成速度, 显著增加 CH_4 的储气量^[20]。能否在置换过程中引入表面活性剂作为一种强化手段还需要进一步对该体系进行研究。另外, CO_2 置换 SDS 体系生成 CH_4 水合物中 CH_4 的研究还未见报道。本文利用自行设计的高压反应设备, 测量了不同温度和压力下, 高压气体 CO_2 置换在一定浓度 SDS 溶液中生成的 CH_4 水合物中 CH_4 的动力学数据, 考察了不同温压条件对置换过程的影响。在动力学数据的基础上, 建立了 CO_2 置换 CH_4 水合物中 CH_4 的过程中, CH_4 水合物分解动力学和 CO_2 水合物生成动力学的模型。并根据温度和反应速率常数的关系计算出置换过程的 CH_4 水合物分解活化能和 CO_2 水合物生成活化能。

1 实验部分

1.1 实验装置及试剂

实验装置如图 1 所示, 该装置主要包括一个带有两面视窗的高压可视反应釜、恒温空气浴、压力与温度测量装置、温度和压力数据采集系统、搅拌系统以及真空泵等。高压可视反应釜由不锈钢材料制成, 分上、下两部分, 上部为带有活塞的盲釜, 容积为 200 ml。下部为前后带有两个玻璃视窗的可视釜, 容积为 220 ml; 恒温空气浴 (型号 CW-YF-1) 由上海实验仪器总厂生产, 控温精度 $\pm 0.1 \text{ K}$; 反应釜内的温度由安装在釜壁上的精密铂电阻探头测定, 精度为 $\pm 0.1 \text{ K}$; 釜内气相压力通过连接在管路上的压力传感器测定, 量程为 20 MPa, 测量精度 $\pm 0.01 \text{ MPa}$; 实验过程中所取的气样由 HP6890 型气相色谱仪进行分析。所用去离子水和十二烷基硫酸钠 (sodium dodecyl sulfate, SDS) 通过精度为 0.1 mg 的 TG328 型分析天平称量; 所用试剂的纯度及来源列于表 1。

表 1 实验气体和试剂纯度及来源

Table 1 Purity and source of experimental gas or reagent

Component	Purity/%	Producer
CH_4	99.99	Beijing AP Beifen Gases Industry Co., Ltd.
CO_2	99.99	Beijing Xiatian Gases Co.
SDS	98	Guangzhou Chemical Reagent Factory
de-ionized water	15×10^6 $\Omega \cdot \text{cm}$	prepared by water distillation (SZ-93, Shanghai Yarong Biochemistry Instrument Factory)

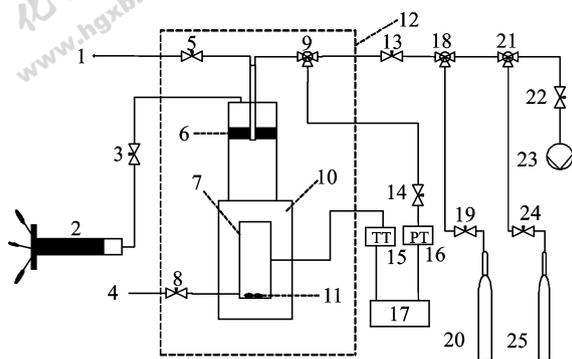


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

- 1—sample connection; 2—pressure pump;
3, 5, 8, 9, 13, 14, 18, 19, 21, 22, 24—valve;
4—inlet/outlet for liquid; 6—piston; 7—glass window;
10—equilibrium cell; 11—magnetic stirrer; 12—air bath;
15—temperature sensor; 16—pressure sensor;
17—data acquisition system; 20—CH₄ gas cylinder;
23—vacuum pump; 25—CO₂ gas cylinder

1.2 实验过程及数据处理

(1) CH₄ 水合物的生成

首先, 用去离子水将反应釜清洗3遍, 配制一定量浓度为 $300 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SDS 溶液, 吸入反应釜内, 抽真空 15 min 以排除空气; 向反应釜内通入 CH₄ 气体至压力为 3.0 MPa; 设定恒温空气浴温度开始恒温; 待反应釜内温度恒定, 向釜内继续通入 CH₄ 气体至 7.0 MPa, 启动搅拌, CH₄ 水合物开始生成, 当反应釜内气相压力 4 h 内不发生变化, 即认为水合物生成反应结束。

(2) CO₂ 置换 CH₄ 水合物中的 CH₄

设定恒温空气浴温度至 267.8 K (CH₄ 水合物在常压下分解十分缓慢的温度条件^[21]), 开始冷却, 至系统内温度恒定, 保持 2 h, 然后匀速将系统内的 CH₄ 气体放空至常压, 并保持 15 s; 然后缓慢加入 CO₂ 至所需压力, 用注射器从气相取样口取一定量的样品进行色谱分析, 作为初始气相组成; 快速将反应釜温度升至实验温度 (一般 20 min 即可达到实验温度), 并保持反应釜内压力 3.25 MPa; 当系统温度达到设定值, 每隔一定时间取一次气样 (30 ml), 用色谱分析组成即得到反应釜内不同时刻的气相组成; 当反应进行到一段时间 (100~150 h), 停止取样, 将反应釜内水合物在常温下化解, 当反应釜内压力恒定, 取气相样品分析气相组成。

(3) 数据处理

初始反应时水合物中总的 CH₄ 量 $n_{\text{CH}_4, \text{H}}^i$ 由化解后气相的 PVT 数据和气相组成计算得到 [式 (1)]。总的 CO₂ 量 $n_{\text{CO}_2, \text{G}}^i$ 由反应开始时刻的气相 PVT (气相体积 V 根据 I 型水合物的膨胀率、溶液体积和反应釜体积计算得到) 数据和气相组成计算得到 [式 (2)], 即

$$n_{\text{CH}_4, \text{H}}^i = n_{\text{Total}} n_{\text{CH}_4} \quad (1)$$

$$n_{\text{CO}_2, \text{G}}^i = n_{\text{Total}} n_{\text{CO}_2} \quad (2)$$

式中 n_{CH_4} 和 n_{CO_2} 分别表示气相中 CH₄ 和 CO₂ 的摩尔分数, 由色谱分析得到; n_{Total} 指气相中 CH₄ 和 CO₂ 总的物质的量, 由气相的 PVT 数据和 PT 方程^[22] 计算。实验条件列于表 2。

表2 实验条件

Table 2 Experimental conditions

T/K	p/MPa	Mass of solution/g	$n_{\text{CH}_4, \text{H}}^i / \text{mol}$	$n_{\text{CO}_2, \text{G}}^i / \text{mol}$	$n_{\text{CO}_2, \text{G}}^i / n_{\text{CH}_4, \text{H}}^i$
271.2	3.25	50.0	0.4007	0.4240	1.058
273.2	3.25	50.1	0.4017	0.4525	1.126
276.0	3.25	50.0	0.3989	0.4851	1.216
273.2	2.80	60.6	0.4710	0.3438	0.730

反应过程中, 不同时刻的气相和水合物相的 CH₄ 和 CO₂ 的含量采用以下公式计算

$$n_{\text{CH}_4, \text{G}} = n_{\text{Total, G}} n_{\text{CH}_4} \quad (3)$$

$$n_{\text{CO}_2, \text{G}} = n_{\text{Total, G}} n_{\text{CO}_2} \quad (4)$$

$$n_{\text{CH}_4, \text{H}} = n_{\text{CH}_4, \text{H}}^i - n_{\text{CH}_4, \text{G}} \quad (5)$$

$$n_{\text{CO}_2, \text{H}} = n_{\text{CO}_2, \text{G}}^i - n_{\text{CO}_2, \text{G}} \quad (6)$$

式 (3)~式 (6) 中 $n_{\text{Total, G}}$ 指气相中 CH₄ 和 CO₂ 总的物质的量, $n_{\text{CH}_4, \text{H}}$ 和 $n_{\text{CO}_2, \text{H}}$ 分别指水合物相中 CH₄ 和 CO₂ 的量。

1.3 实验结果及讨论

图 2 和图 3 分别表示在置换过程中 CH₄ 水合物的分解量 ($n_{\text{CH}_4, \text{G}}$) 和 CO₂ 水合物的生成量 ($n_{\text{CO}_2, \text{H}}$) 与时间的关系。置换压力为 3.25 MPa, 温度为 271.2、273.2 和 276.0 K。

从图 2 和图 3 可以看出, CH₄ 水合物的分解量与 CO₂ 水合物的生成量随时间变化的趋势基本相同。随着置换时间的延长, CH₄ 水合物的分解量与 CO₂ 水合物的生成量都不断增加。温度对置换速率的影响较为明显, 尤其在冰点以上, CH₄ 水合物的分解速率较快。在 276.0 K 时, 反应进行 3 h 左右, 气相中分解的 CH₄ 的量就已经达到水合物相中总的 CH₄ 量 7.50%。在反应初始阶段 10

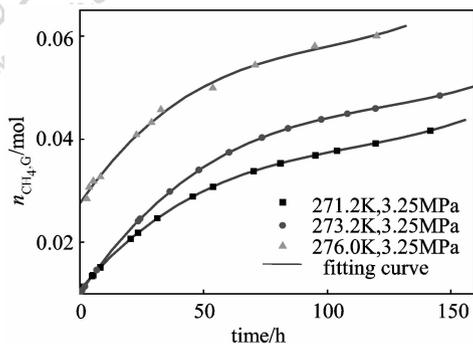


图 2 相同压力不同温度下 CH₄ 水合物分解量随时间的变化关系

Fig. 2 Amount of decomposed CH₄ hydrate ($n_{CH_4,G}$) as function of time

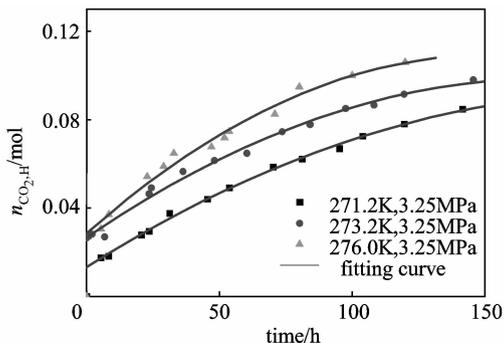


图 3 相同压力不同温度下 CO₂ 水合物生成量随时间的变化关系

Fig. 3 Amount of formed CO₂ hydrate ($n_{CO_2,H}$) as function of time

h, CH₄ 水合物的分解量和 CO₂ 水合物的生成量增加较快, 这是由于在反应初始阶段主要进行表面反应^[6]。CO₂ 分子与 CH₄ 水合物接触, CH₄ 水合物的孔穴可能变得不稳定, 部分 CH₄ 水合物发生分解^[18], 同时 CO₂ 分子与水分子结合生成 CO₂ 水合物。在实验进行的时间范围内, CH₄ 水合物的分解和 CO₂ 水合物的生成速率都随着反应时间有变慢的趋势。CH₄ 水合物的分解可以分为两个阶段, 第一个阶段在反应的前 50 h, CH₄ 水合物的分解速率较快。置换反应温度为 271.2、273.2 和 276.0 K 时, 反应进行 50 h 气相中分解的 CH₄ 的量分别达到水合物相中总 CH₄ 量的 7.44%、8.56% 和 12.61%。第二个阶段是反应进行 50 h 以后, 反应速率较第一个阶段变慢, 这一方面可能是沿反应器的轴向, 水合物的水合指数变大, 与 CO₂ 置换的 CH₄ 变少的缘故, 这一点可以从图 3 中 CO₂ 水合物生成速率变化没有那么明显得到验证;

另一方面, 是由于 CH₄ 水合物表面生成 CO₂ 水合物后, 对 CH₄ 水合物的分解起到了一定的屏蔽作用^[23]。从图 2 和图 3 可以看出, 气相中 CH₄ 和进入水合物相的 CO₂ 随时间延长还在稳定增加。只要增加置换反应时间, 气相中置换出的 CH₄ 量会不断增加。

图 4 和图 5 分别表示在置换过程中 CH₄ 水合物的分解量 ($n_{CH_4,G}$) 和 CO₂ 水合物的生成量 ($n_{CO_2,H}$) 与时间的关系。实验条件为 273.2 K, 压力为 2.8 和 3.25 MPa。

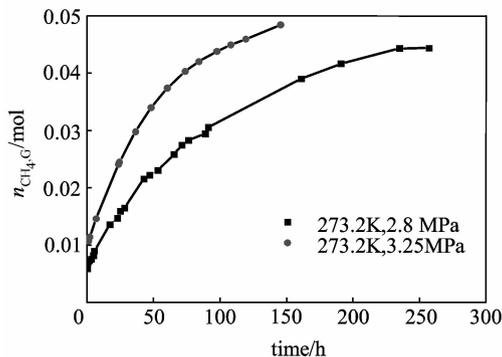


图 4 相同温度不同压力下 CH₄ 水合物分解量随时间的变化关系

Fig. 4 Amount of decomposed CH₄ hydrate ($n_{CH_4,G}$) as function of time

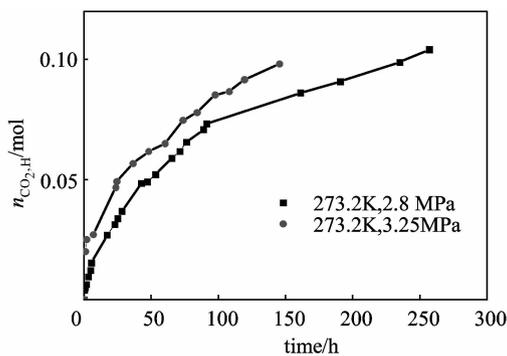


图 5 相同温度不同压力下 CO₂ 水合物生成量随时间的变化关系

Fig. 5 Amount of formed CO₂ hydrate ($n_{CO_2,H}$) as function of time

从图 4 和图 5 可以看出, 压力对置换过程的影响较为明显。置换压力越大, CH₄ 水合物分解的速率和 CO₂ 水合物生成速率越大。这说明, 置换压力是反应推动力的影响因素。同时可以看出, CH₄ 水合物的分解速率在实验时间范围内也可以分为两个阶段。第一个阶段即反应的前 50 h, CH₄

水合物的分解速率较快; 50 h 之后, 分解速率较第一个阶段变慢。

2 模型的建立

为更深入地研究置换反应过程的规律, 本文结合实验数据提出以下动力学模型。认为 CH₄ 水合物分解反应和 CO₂ 水合物生成反应的推动力为各组分在气相中的逸度与其在水合物相中的逸度之差。置换过程中 CH₄ 水合物的分解模型表示如下

$$\frac{dn_{\text{CH}_4, \text{H}}}{dt} = -k_{\text{Dec}} A (f_{\text{CH}_4, \text{H}} - f_{\text{CH}_4, \text{G}}) \quad (7)$$

$$\frac{1}{k_{\text{Dec}}} = \frac{1}{k_{\text{Dec, R}}} + \frac{1}{k_{\text{Dec, D}}} \quad (8)$$

由于气相中 CH₄ 的增加量可认为是 CH₄ 水合物的分解量, 式 (7) 也可表示为

$$\frac{dn_{\text{CH}_4, \text{H}}}{dt} = -\frac{dn_{\text{CH}_4, \text{G}}}{dt} = -k_{\text{Dec}} A (f_{\text{CH}_4, \text{H}} - f_{\text{CH}_4, \text{G}}) \quad (9)$$

式中 t 为反应时间, s; f 为逸度, MPa; k_{Dec} 为 CH₄ 水合物分解反应的表观速率常数, mol · s⁻¹ · m⁻² · MPa⁻¹, k_{Dec} 由两项构成, 其中 $k_{\text{Dec, R}}$ 为分解反应的速率常数, $k_{\text{Dec, D}}$ 为 CH₄ 的扩散速率常数; A 为气相与水合物相之间的接触面积。置换过程中 CO₂ 水合物的生成模型表示为

$$\frac{dn_{\text{CO}_2, \text{H}}}{dt} = k_{\text{Form}} A (f_{\text{CO}_2, \text{G}} - f_{\text{CO}_2, \text{H}}) \quad (10)$$

$$\frac{1}{k_{\text{Form}}} = \frac{1}{k_{\text{Form, D}}} + \frac{1}{k_{\text{Form, R}}} \quad (11)$$

式中 k_{Form} 是 CO₂ 水合物的表观反应速率常数, mol · s⁻¹ · m⁻² · MPa⁻¹, 包括 $k_{\text{Form, R}}$ 和 $k_{\text{Form, D}}$, 分别指 CO₂ 水合物的生成反应速率常数和 CO₂ 的扩散速率常数。式 (9) 和式 (10) 中的两组分在气相中的分逸度 $f_{\text{CH}_4, \text{G}}$ 和 $f_{\text{CO}_2, \text{G}}$ 用 PT 方程^[22] 根据实验温度 (T)、压力 (p) 和组成计算。不同时刻水合物相中 CH₄ 和 CO₂ 对应的平衡气相的逸度, 采用 Chen-Guo 模型^[24] 结合给定时间的水合物相组成和反应温度 (T)、压力 (p) 计算。不同时刻水合物相组成由式 (5) 和式 (6) 计算得到。气固相接触面积 A 认为是常数, 可由反应釜的内径求得。对实验数据进行拟合得到拟合曲线 (图 2、图 3), 将拟合曲线的曲线方程对时间求导即可得到反应过程中不同时刻的反应速率。再结合式 (9) 和式 (10) 即可计算 k_{Dec} 和 k_{Form} 。不同温度下的计算结果列于表 3。

表 3 3.25 MPa 不同温度下 k_{Dec} 和 k_{Form} 的计算值

Table 3 Calculation values of k_{Dec} and k_{Form} at different temperature, 3.25 MPa

T/K	$k_{\text{Dec}} \times 10^5$ /mol · s ⁻¹ · m ⁻² · MPa ⁻¹	$k_{\text{Form}} \times 10^5$ /mol · s ⁻¹ · m ⁻² · MPa ⁻¹
271.2	1.41 ± 0.05	4.34 ± 0.06
273.2	1.54 ± 0.04	4.95 ± 0.07
276.0	1.76 ± 0.06	6.87 ± 0.06

将 $\ln k_{\text{Dec}}$ 和 $\ln k_{\text{Form}}$ 对温度的倒数作图 (图 6), 求得曲线的斜率即可根据 Arrhenius 公式求得 CH₄ 水合物分解反应的活化能和 CO₂ 水合物生成反应的活化能, 分别为 28.81 kJ · mol⁻¹ 和 68.40 kJ · mol⁻¹。

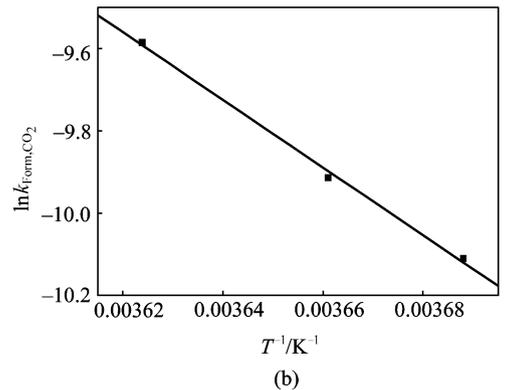
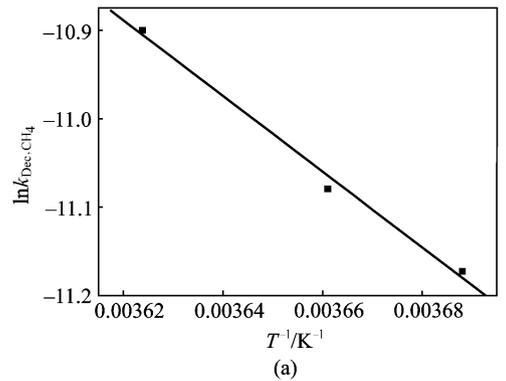


图 6 3.25 MPa 下反应速率常数 (k_{Dec} 和 k_{Form}) 与温度的关系

Fig. 6 Temperature dependence of rate constants (k_{Dec} and k_{Form}) at 3.25 MPa

林微^[25] 研究了冰点以下 (260.3 ~ 271.8 K) SDS 体系 CH₄ 水合物的分解动力学, 得到 CH₄ 水合物的分解活化能为 165.1 kJ · mol⁻¹, 并指出随反应时间的增加, 冰层增厚, 气体在冰层中的扩散成为控制步骤。本文计算的 CH₄ 水合物的分解活化能 28.81 kJ · mol⁻¹ 要比此报道值低很多, 这可

能是因为本文中 CH_4 分子在生成的 CO_2 水合物的扩散要比在冰中的扩散快得多。另外, Ota 等^[6]用 Clapeyron 方程估算 CH_4 水合物分解生成冰和 CH_4 气体的分解焓为 $14.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 本文得到的 CH_4 水合物的分解活化能 ($28.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 与此值更为接近。根据以上结果, 可知式 (8) 中的 $k_{\text{Dec,R}}$ 是 CH_4 水合物分解的主导因素。

本文得到的 CO_2 水合物生成活化能为 $68.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这一数值比本文计算得到的 CH_4 水合物的分解活化能 ($28.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 要高很多。有文献报道固体中的扩散需要较高的活化能, 水分子在冰相中扩散的活化能在 $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右^[26]。Wang 等^[27]用中子衍射法研究了 CH_4 水合物的生成动力学, 得到水合物相中 CH_4 分子扩散的活化能为 $61.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。本文得到的 CO_2 水合物生成活化能 ($68.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 接近此值。数值上的差异可能是因为 CO_2 分子与 CH_4 分子和 H_2O 分子大小不同, 所以 CO_2 分子在水合物相中的质量传递是置换反应过程中 CO_2 生成水合物反应的主导因素。

3 结 论

(1) 实验研究表明, 在 CO_2 置换 CH_4 水合物中的 CH_4 反应中, 温度和压力对反应速率的影响较为明显, 较高的温度、压力能够对置换反应过程起到促进作用。冰点以上, CH_4 水合物的分解速率较快。

(2) 置换过程中, CH_4 水合物分解反应的速率与 CH_4 在水合物相对应的三相平衡逸度和 CH_4 在气相的分逸度之差呈正比。 CO_2 水合物生成速率与 CO_2 在气相的分逸度和 CO_2 在水合物相对应的三相平衡逸度之差呈正比。

(3) 结合实验数据, 根据所提出的置换反应模型, 计算得到置换反应过程中 CH_4 水合物分解活化能为 $28.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 CO_2 水合物生成反应的活化能为 $68.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

符 号 说 明

A ——气固接触面积, m^2
 $f_{\text{CH}_4,\text{G}}$ ——气相 CH_4 的分逸度, MPa
 $f_{\text{CH}_4,\text{H}}$ ——水合物相 CH_4 水合物对应的三相平衡时气相 CH_4 的逸度, MPa
 $f_{\text{CO}_2,\text{G}}$ ——气相中 CO_2 的分逸度, MPa

$f_{\text{CO}_2,\text{H}}$ ——水合物相中 CO_2 的分逸度, MPa
 k_{Dec} —— CH_4 水合物分解反应的表观速率常数, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1}$
 $k_{\text{Dec,D}}$ —— CH_4 气体的扩散速率常数, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1}$
 $k_{\text{Dec,R}}$ ——分解反应的速率常数, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1}$
 k_{Form} —— CO_2 水合物的表观反应速率常数, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1}$
 $k_{\text{Form,D}}$ —— CO_2 的扩散速率常数, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1}$
 $k_{\text{Form,R}}$ —— CO_2 水合物的生成反应速率常数, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1}$
 n_{CH_4} ——气相中 CH_4 的摩尔分数
 $n_{\text{CH}_4,\text{H}}^i$ ——初始反应时水合物相中 CH_4 的量, mol
 n_{CO_2} ——气相中 CO_2 的摩尔分数
 $n_{\text{CO}_2,\text{G}}^i$ ——初始反应时气相中 CO_2 的量, mol
 $n_{\text{Total,G}}$ ——气相中 CH_4 和 CO_2 总的物质的量, mol
 T ——温度, K

上角标

i ——初始反应时刻的状态

下角标

D——气体在水合物相中的扩散

Dec——分解反应

Form——生成反应

G——气相

H——水合物相

References

- [1] Sloan E D. Clathrate hydrate of natural gases. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1998
- [2] Markogon Y F. Hydrates of Hydrocarbons. Pennwell Publishing Company, 1997
- [3] Collett T S. Energy resource potential of natural gas hydrate. *AAPG Bull*, 2002, **86**: 1971-1992
- [4] Alexei, Milkov V, Sassen R. Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces. *Marine and Petroleum Geology*, 2002, **19**: 1-11
- [5] Xu Xuezu (徐学祖), Cheng Guodong (程国栋), Yu Qihao (俞祁浩). Research prospect and suggestions of gas hydrates in permafrost regions on the Qinghai Tibet Plateau. *Advance in Earth Sciences (China)* (地球科学进展), 1999, **14** (2): 201-204
- [6] Ota M, Abe Y, Watanabe M, Richard L, Smith Jr, Hiroshi I. Methane recovery from methane hydrate using pressurized CO_2 . *Fluid Phase Equilibria*, 2005, **228/229**: 553-559
- [7] Jadhawar P, Yang J H, Jadhawar J, Bahman T. Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, 2005: 1006-1011
- [8] Seo Y T, Lee H. Hydrate phase equilibria of the carbon

- dioxide, methane and water system. *J. Chem. Eng. Data*, 2001, **46**: 381-384
- [9] Joho J, Du Jianfen (杜建芬). Relational expressions of the conditions forming hydrates of various components in natural gas. *Natural Gas Industry (China)*(天然气工业), 2002, **22** (2): 66-71
- [10] Shindo Y, Lund P C, Fujioka Y, Komiyama H. Kinetics and mechanism of formation of CO₂ hydrate. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1993, **25**: 777-782
- [11] Vysniauskas A, Bishino P R. Kinetics study of methane hydrate formation. *Chem. Eng. Sci.*, 1983, **38**: 1061-1072
- [12] Ji C, Ahmadi G, Smith D H. Natural gas production from hydrate decomposition by depressurization. *Chem. Eng. Sci.*, 2000, **56**: 5801-5814
- [13] Kim H C, Bishino P R, Heidemann R A, Rizvi S S H. Kinetics of methane hydrate decomposition. *Chem. Eng. Sci.*, 1987, **42**: 1645-1653
- [14] Uilerich J W, Selim M S, Sloan E D. Theory and measurement of hydrate dissociation. *AIChE J.*, 1987, **33**: 747-752
- [15] Sun Changyu (孙长宇), Ma Changfeng (马昌峰), Chen Guangjin (陈光进), Guo Tianmin (郭天民). Kinetics of decomposition for carbon dioxide hydrate. *Journal of the University of Petroleum*(石油大学学报), 2001, **25** (3): 8-10
- [16] Ahmadi G, Ji C, Smith D H. A sample model for gas production from hydrate decomposition//Proceedings of the Third International Conference on gas hydrates. Salt Lake City, USA, 1999
- [17] Sun Changyu (孙长宇). The kinetics of hydrate formation/dissociation and related topics [D]. Beijing: University of Petroleum, 2001
- [18] Ota M, Morohashi K, Abe Y, Watanabe M, Smith R L Jr, Inomata H. Replacement of CH₄ in the hydrate by use of liquid CO₂. *Energy Conversion and Management*, 2005, **46**: 1680-1691
- [19] McGrail B P, Zhu T, Hunter R B. A new method for enhanced production of gas hydrates with CO₂//AAPG Hedberg Conference. Vancouver, 2004
- [20] Sun Zhigao, Wang Ruzhu. Natural gas storage in hydrates with the presence of promoters. *Energy Conversion and Management*, 2003, **44** (17): 2733-2742
- [21] Laura A S, Susan C, Stephen H K. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**: 1756-1762
- [22] Guo Tianmin (郭天民). Multi-component Gas-Liquid Equilibria and Rectification (多元气-液平衡和精馏). Beijing: Petroleum Industry Press, 2002: 41-43
- [23] Yoon J H, Kawamura T, Yamamoto Y, Komai T. Transformation of methane hydrate to carbon dioxide hydrate: *in situ* Raman spectroscopic observations. *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**: 5057-5059
- [24] Chen Guangjin, Guo Tianmin. A new approach to gas hydrate modeling. *Chemical Engineering Journal*, 1998, **71**: 145-151
- [25] Lin Wei (林微). Basic researches related to gas storage in the form of hydrate [D]. Beijing: China University of Petroleum, 2005
- [26] Livingston F E, Whipple G C, George S M. Diffusion of H₂O into single-crystal H₂¹⁶O ice multilayers: comparison with H₂¹⁸O. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**: 6127-6131
- [27] Wang X, Schultz A J, Halpern Y. Kinetics of methane hydrate formation from polycrystalline deuterated ice. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**: 7304-7309