

## 活性炭中甲烷水合物的分解动力学

刘 犟 阎立军 陈光进\* 郭天民

(石油大学油气藏流体高压相态及物性研究实验室 北京 102200)

**摘要** 在封闭体系内,在初始分解压力 0.1 MPa,温度范围 276~265 K 之间,测定了五组甲烷水合物在活性炭中的分解动力学数据.分析了甲烷水合物在活性炭中分解的物理过程,提出了以微分方程表达的宏观分解动力学模型.使用单步积分的吉尔(Gear)方法解得微分方程的数值解,结合单纯形最优化方法拟合模型参数,模型计算值与实验值符合良好.

**关键词** 甲烷水合物,活性炭,动力学,分解

## Kinetics of Methane Hydrate Dissociation in Active Carbon

LIU, Jianguo YAN, Li-Jun CHENG, Guang-Jing\* GUO, Tian-Ming

(High Pressure Fluid Phase Behavior & Property Research Laboratory, University of Petroleum, Beijing 102200)

**Abstract** The experiment was designed to use isothermal depression method to research the dissociation kinetics of methane hydrate in active carbon. Five groups of kinetic data ( $P \sim t$ ) of methane hydrate dissociation in active carbon were obtained in the temperature range of 276~265 K and at the initial dissociation pressure of 0.1 MPa. A three-phase (gas-water-hydrate) depressurization kinetic model was developed for hydrate dissociation in active carbon, in which a key concept of "porous plate" was proposed. It is assumed that the diffusion of methane in the porous plate is the control step in the process of hydrate dissociation when the temperature is below ice point. The numerical solution of this model is obtained by Gear single-step extrapolation method. The simplex optimization method is used to fit the model parameters. The model provides a satisfactory fitting to the experimental data. According to the experimental data, the active energy of dissociation reaction of methane hydrate is  $E = 89.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  in the temperature range of 273~265 K.

**Key words** methane hydrate, active carbon, kinetics, dissociation

本世纪 50 年代以来在冻土带和近海底发现了大量天然气水合物,气体水合物作为一种巨大的潜在能源和利用气体水合物的新技术开发都受到了广泛关注.多孔介质中的气体水合物分解动力学研究将为天然气水合物的开采以及气体水合物新技术应用提供所必须的基础数据和理论依据.

由于气体水合物的分解涉及气、液、固三相,是一种较熔化和升华更复杂的过程,到目前为止,气体

水合物分解动力学的研究还很不完善,相关研究集中在气体水合物分解的宏观动力学.主要的研究方法有两种:加热法(Thermal stimulation)和降压法(Depressurization).实验室中进行的气体水合物分解实验,一般使用恒压加热法,主要是考虑分解过程易于控制并实现模型化,然而对于工业规模的气体水合物分解来说,降压法的技术经济更有优势. Kamath 等<sup>[1,2]</sup>使用加热法首先量化了甲烷和丙烷水合物的

\* E-mail: gjchen@www.bjpeu.edu.cn; Fax: 010-69744849

Received December 25, 2001; revised March 20, 2002; accepted April 4, 2002.

国家自然科学基金(No. 20176028)资助项目.

热分解速率,他们认为气体水合物的分解过程受界面传热控制,和流体泡核沸腾现象具有一定的相似性. Ullerich 等<sup>[3]</sup> 也对甲烷水合物的热分解进行研究,他们假定分解过程产生的水直接被甲烷气携带离开固体表面,水合物分解可以被认为是一个移动界面消融问题(Moving-boundary ablation problem). Kim 等<sup>[4]</sup> 使用降压法在半连续搅拌釜式反应器中研究了甲烷水合物的减压分解现象.

与纯水合物分解相比,有关多孔介质中气体水合物分解的研究,目前国内外鲜见报道,并且多集中在相平衡研究方面. Makogon<sup>[5]</sup> 首先指出与纯气液体系相比,气体水合物在多孔介质中生成需要更低的温度或者更高的压力. Yousif<sup>[6]</sup> 和 Bondarev<sup>[7]</sup> 在岩芯及多种土介质上对气体水合物生成及分解的研究中也得到了近似的结论. Melnikov 等<sup>[8]</sup> 研究了表面作用和毛细作用对气体水合物相平衡条件的影响,提出了相应的相平衡数学模型. Handa 等<sup>[9]</sup> 详细研究了半径 7 nm 硅胶孔内甲烷和丙烷气体水合物的热力学性质,结果表明在水合物-冰-气和气和水合物-水-气两种体系中,三相平衡压力比纯气体水合物提高 20%~100%.

作者使用降压法研究了封闭体系内,甲烷水合物在活性炭中的分解动力学. 考虑到传质作用的影响,结合甲烷水合物分解的本征动力学方程,提出了以微分方程形式表达的宏观分解动力学模型.

## 1 实验

### 1.1 装置

装置主要由 JEFFRI 高压蓝宝石全透明釜、恒温空气浴、温度压力测量仪表、搅拌系统及计算机数据采集系统组成,装置的详细说明,测量仪表的校正及装置图请见文献[10].

### 1.2 样品

甲烷气(纯度 99.9%,体积分数)由北京氦普北分气体工业有限公司提供,主要杂质是乙烷( $3.9 \times 10^{-5}$ ,体积分数)、氧气( $1.0 \times 10^{-5}$ ,体积分数). 活性炭(粒状、分析纯)由北京大力活性炭厂生产,比表面积(SBET)数据由美国 COULTER 公司生产的 OMNISORP 100CX 精密吸附脱附仪测定,不同目数活性炭的物性参数见表 1. 蒸馏水自制.

### 1.3 实验步骤

本实验采用恒温恒容操作,包括三个过程:实验准备、水合物生成和分解.

表 1 不同目数活性炭的物性参数

Mesh size/ (mesh)	Packing density/ (g mL <sup>-1</sup> )	S <sub>BET</sub> / (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
20~40	0.46	1125.9
40~60	0.39	977.63

实验准备:实验前用蒸馏水清洗高压蓝宝石釜,装入一定量的特定水炭比的活性炭和蒸馏水混合物,将高压蓝宝石釜紧固在恒温空气浴中的水合装置上,室温条件下通入甲烷气使釜内压力达到 12 MPa 左右,以检查整个系统的密封性能. 若密封性符合实验要求,则反复通入和放空甲烷气三到四次,以置换高压釜和管路中的空气.

水合物生成:完成上述工作后,打开恒温空气浴,待釜内温度达到 276 K 并稳定 1 h 后,通入甲烷气使釜内压力达到 8 MPa 左右,关闭高压釜进气阀. 随着甲烷水合物的不断生成,釜内气相压力不断下降. 生成实验一直进行到高压釜内气相压力不再下降为止.

水合物分解:完成上步实验后,设定恒温空气浴控制温度到所需分解温度,打开计算机数据采集系统,开始采集时间、釜内的温度和压力数据. 待釜内温度稳定 2 h 后打开高压釜放空阀,当釜内气相压力降至 0.1 MPa 时,关闭放空阀. 此时釜内的甲烷水合物开始分解,釜内气相压力不断升高. 由于在较低温度下,活性炭中的甲烷水合物分解很慢,一般在 8 h 以后调节恒温空气浴控制温度到 10 °C 左右,使水合物完全分解,以得到储气量数据.

### 1.4 空白实验和误差分析

室温下(298 K),与水合物生成实验相同的生成压力和水炭比,进行了活性炭/水体系的甲烷吸附实验,结果表明由于每次实验中活性炭均处于浸湿状态,可以排除活性炭对甲烷吸附的影响. 本装置温度测量误差为  $\pm 0.1$  °C,压力测量误差为  $\pm 0.025$  MPa,气相体积测量误差为  $\pm 1$  mL,纯水及体系体积测量误差为  $\pm 0.1$  mL.

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果

本实验在封闭体系内(气相体积为 71 mL),测定了 5 组甲烷/纯水体系在活性炭中的分解动力学数据,实验结果见表 2. 表中的甲烷摩尔数为水合物完全分解后的甲烷总摩尔数,由此计算的水合物数(水合物中甲烷和水的摩尔比)也列于表 2. 由于 SI

型水合物的水合物数为 5.75,按单位体积水计算,理论上一单位体积水可以储存 216.2 体积的标准状态甲烷气,由表 2 数据计算可得,各实验中甲烷水合物的储气量均在理论值的 75%~85%之间.

表 2 活性炭中甲烷水合物分解实验结果(活性炭:2.3 g, 20~40 目;纯水:3.3 g)

Table 2 Experimental results of methane hydrate formation in active carbon (active carbon: 2.3 g, 20~40 mesh; water: 3.3 g)

Run	T/K	n(Methane)/mol	Hydrate number
A1	275.84	0.02645	6.93
A2	273.15	0.02757	6.65
A3	270.76	0.02755	6.65
A4	267.49	0.02639	6.94
A5	264.45	0.02387	7.67

## 2.2 模型建立

### 2.2.1 分解机理

甲烷水合物的分解是一个生成甲烷气,水或者冰的吸热过程.如果忽略活性炭颗粒的外传质效应,并且认为周围环境能够及时提供分解所需的热量,即传热影响可忽略,那么活性炭中的甲烷水合物分解可能涉及下列过程:(1)水合物表面笼形主体晶格破裂,甲烷分子从表面解吸逸出的表面反应.这是甲烷水合物分解的本征反应过程, Kim 等<sup>[4]</sup>认为气体水合物本征分解速度正比于晶格表面积和以逸度差表示的推动力;(2)表面反应生成的甲烷分子在水合物外层水膜,或随水合物分解而逐渐增厚的水合物外层冰壳中的扩散. Ullrich 等<sup>[3]</sup>在对甲烷水合物热分解的模型化工作中假定分解过程产生的水直接被甲烷气携带离开固体表面.笔者认为分解温度较高时,甲烷水合物表面总是存在一层水膜,而在分解温度较低时,甲烷水合物将被逐渐增厚的冰壳覆盖.由于水合物分解生成冰后体积收缩,活性炭孔道内的冰中或者冰与活性炭孔道内壁会形成直径更小的孔道或缝隙.因此,我们可以把甲烷水合物分解生成的冰层想象成一个逐渐增厚的“多孔板”,随着分解反应的进行,甲烷分子在这层“多孔板”中的扩散将迅速成为分解反应的控制步骤.

### 2.2.2 数学模型

根据上述机理及 Kim 等<sup>[4]</sup>的工作,甲烷水合物分解的表面反应动力学方程如下:

$$\frac{dn}{dt} = k_d A_s (f_e - f_s) \quad (1)$$

式中  $dn/dt$  为单位时间(s)内分解生成的甲烷摩尔数(mol),  $k_d$  为本征分解反应的速率常数 ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot$

$\text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $A_s$  为甲烷水合物分解的总表面积 ( $\text{m}^2$ ),  $f_e$  和  $f_s$  分别是甲烷水合物表面三相平衡条件下和实验条件下的逸度(MPa).

假定在上述机理中所描述的“多孔板”内,甲烷逸度梯度是线性变化的,则以逸度差为推动力的甲烷分子在这个“多孔板”内的扩散方程如下:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D}{L} A_s (f_s - f_g) \quad (2)$$

式中  $D$  为甲烷分子在“多孔板”中的扩散系数 ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $L$  为“多孔板”的厚度(m),  $f_s$  和  $f_g$  分别是甲烷水合物表面上和气相主体中的逸度(MPa).当体系达到稳态时,表面分解反应速率和扩散速率相等,联立方程(1)和(2),可得如下的活性炭中甲烷水合物分解动力学模型:

$$\frac{dn}{dt} = \left[ \frac{1}{\frac{1}{k_d A_s} + \frac{L}{DA}} \right] (f_e - f_g) \quad (3)$$

### 2.3 参数确定

式(3)中的  $A_s$  为甲烷水合物分解的总表面积,由于甲烷水合物晶体在活性炭的孔道内或外表面的分布形态是多种多样的,使得  $A_s$  既可能随水合物分解而增大(空心圆柱模型)也可能随之而减小(粒状模型),因此在甲烷水合物分解的大部分时间内,以统计观点看,  $A_s$  保持不变.  $L$  为“多孔板”的厚度,它是甲烷水合物分解量  $n$  的函数,考虑到甲烷水合物在活性炭中分布形态的多样性,本文统一使用幂指数方程表示  $L$  和  $n$  的函数关系,即  $L = a \cdot n^b$ . 则式(3)可简化为下式:

$$\frac{dn}{dt} = \left[ \frac{1}{\frac{1}{K} + \frac{n^b}{D}} \right] (f_e - f_g) \quad (4)$$

上式中  $K = k_d \cdot A_s$ ,  $D_s = D \cdot A_s / a$ . 由于本实验中的压力均小于 1 MPa,甲烷水合物分解量  $n$  可由理想气体状态方程计算得出.逸度  $f_e$ ,  $f_g$  可使用 SRK 方程由多孔介质中甲烷水合物的三相平衡数据和实验数据计算得到,其中相平衡数据来自 Handa 等<sup>[9]</sup>的工作.由于当  $t=0$  时,  $L=0$  m,  $f_g=0.1$  MPa,因此  $K$  可根据  $n \sim t$  关系曲线在  $t=0$  处的斜率计算得到.最终式(4)中只有两个可调参数  $b$  和  $D_s$ ,可以使用单步积分的吉尔(Gear)方法解得微分方程的数值解,结合单纯形最优化方法拟合实验数据得到.上述计算结果列于表 3.

表 3 甲烷水合物在活性炭中的分解模型参数

Table 3 Parameters for model of methane hydrate dissociation in active carbon

Run	$T/K$	$f_c/\text{MPa}$	$K \times 10^5 / (\text{mol MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$b$	$D_s \times 10^{15} / (\text{mol MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
A1	275.84	4.592	4.749	4.458	73.795
A2	273.15	3.964	5.448	4.341	47.121
A3	270.76	3.443	3.464	6.569	$2.479 \times 10^{-4}$
A4	267.49	2.892	2.815	7.050	$2.617 \times 10^{-6}$
A5	264.45	2.558	1.330	6.320	$4.577 \times 10^{-6}$

由于  $K = k_d \cdot A_s$  中的  $A_s$  在本实验中无法测定, 只能对其进行数量级估算. 实验中所使用活性炭的表面积(以  $\text{m}^2$  计)数量级为  $10^3$ , 假定甲烷水合物都是在活性炭表面成核生长, 并最终生成覆盖活性炭内表面的连续膜<sup>[6]</sup>. 但由于 1 nm 以下的微孔中无法生成甲烷水合物, 可利用的表面积大概占总的活性炭表面积的 10% 左右, 也就是说水合物分解面积  $A_s$  的数量级大概为  $10^2 \text{ m}^2$ , 由此计算分解反应的本征速率常数  $k_d$  的数量级为  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Yousif<sup>[6]</sup> 使用降压法在对 Berea 沙石岩芯中甲烷水合物分解的研究中, 运用了与本文相同的表面分解反应模型, 他们得到的  $k_d$  为  $7.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 与本文  $k_d$  数量级相同. 而参数  $D_s$  则随着操作条件的变化而有较大的变化, 主要是因为反应温度高于 273.15 K 时, 表面反应生成的甲烷分子在水合物外层水膜扩散; 而温度低于 273.15 K 时, 表面反应生成的甲烷分子是在水合物外层冰膜扩散; 从而导致了扩散系数  $D$  相差很大的数量级.

## 2.4 计算结果

表 4 给出了甲烷水合物在活性炭中分解生成的甲烷与反应时间关系的测定值和计算值的比较结果, 五组分解实验的 AAD 均小于 6%, 平均 4.68%. 图 1 给出了分解生成的甲烷与反应时间关系的测定值和计算曲线. 图中  $\bullet$  代表实验数据, 模型计算值用实线表示. 从上述图表可以看出, 1) 计算值和实验值良好吻合. 2) 对于水合物分解生成甲烷的摩尔数随反应时间的变化, 实验 (1) 与实验 (2) 相近, 而与实验 (3) ~ (5) 相差很大. 这主要是因为前者的分解温度均在水的冰点之上, 分解过程为水合物的本征分解动力学所控制, 表观分解速率较大, 在较短的时间内已经全部分解完毕; 而后的分解温度均在水的冰点之下, 分解过程为气体在冰层的扩散步骤所控制, 表观分解速率较小, 在实验测定的时间内还未分解完毕.

分解温度对反应速率常数的影响示于图 2, 两者存在较好的线性关系, 由直线斜率计算的活化能

表 4 水合物分解生成的甲烷摩尔数测定值和计算值比较

Table 4 Comparison of experimental and calculated moles of methane produced by hydrate dissociation

Run	$T/K$	$N_p$	AAD/ %
A1	275.84	18	4.31
A2	273.15	23	5.21
A3	270.76	21	5.85
A4	267.49	24	4.00
A5	264.45	22	4.04

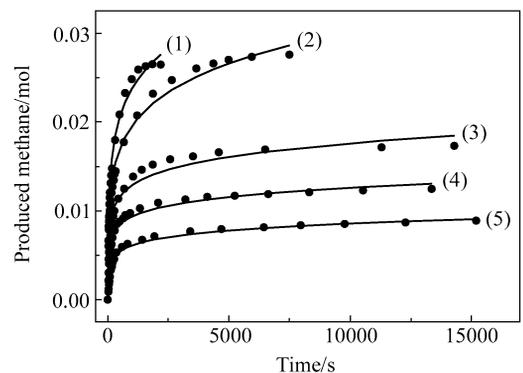
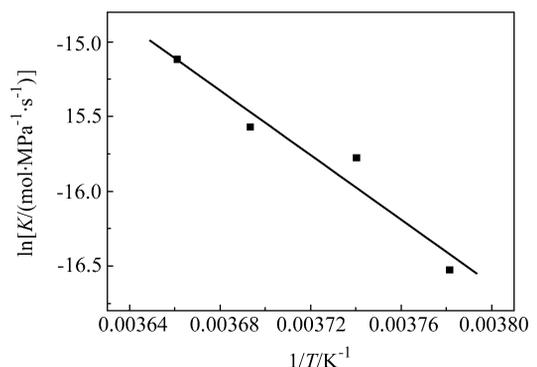


图 1 水合物分解生成的甲烷摩尔数与反应时间关系

Figure 1 Moles of methane produced by hydrate dissociation vs. time at the temperature of: (1) 275.84; (2) 273.15; (3) 270.76; (4) 267.49 and (5) 264.45 K

Experimental data; — calculated

图 2 温度对分解反应速率常数  $K$  的影响Figure 2 Effect of temperature on the dissociation rate constant  $K$

$E = 89.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 图中未列入分解温度 275.84 K 时的  $K$  值,一是考虑在该温度下,甲烷水合物分解生成水和甲烷,而不是冰和甲烷;二是因为分解温度较高时分解反应速度很快,导致初始阶段的数据误差较大.

### 3 结论

(1) 在封闭体系内,初始分解压力 0.1 MPa,温度范围 276 ~ 265 K 之间,测定了五组甲烷水合物在活性炭中的分解动力学数据. 分析了甲烷水合物在活性炭中分解的物理过程,提出了以微分方程表达的宏观分解动力学模型.

(2) 使用单步积分的吉尔(Gear)方法解得微分方程的数值解,结合单纯形最优化方法拟合模型参数. 模型计算值与实验值符合良好,在本实验的温度压力范围内,两者的平均相对误差为 4.68 %.

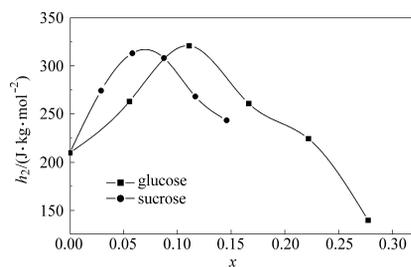
(3) 根据本实验数据,在分解温度 273 ~ 265 K 之间,甲烷水合物在活性炭中的分解反应活化能  $E = 89.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### References

- 1 Kamath, V. A.; Holder, G. D.; Angert, P. F. *Chem. Eng. Sci.* **1984**, 39(10), 1435.
- 2 Kamath, V. A.; Holder, G. D. *AIChE J.* **1987**, 33(2), 347.
- 3 Ullerich, J. W.; Selim, M. S.; Sloan, E. D. *AIChE J.* **1987**, 33(5), 747.
- 4 Kim, H. C.; Bishnoi, P. R.; Heidemann, R. A.; Rizvi, S. S. H. *Chem. Eng. Sci.* **1987**, 42(7), 1645.
- 5 Makogon, Y. F. *Hydrates of Natural Gas*, tr. from Russian by Cieslesicz, W. J., Penn Well Books, Tulsa, Oklahoma, **1981**.
- 6 Yousif, M. H.; Abass, H. H.; Selim, M. S.; Sloan, E. D. *SPERE* **1991**, 6(1), 69.
- 7 Bondarev, E. A.; Gvoisman, A. G.; Sawin, A. Z. *Proceeding of the 2nd International Conference on Gas Hydrates*, Toulouse, France, **1996**, pp. 89 ~ 93.
- 8 Melnikov, V.; Nesterov, A. *Proceeding of the 2nd International Conference on Gas Hydrates*, Toulouse, France, **1996**, pp. 541 ~ 549.
- 9 Handa, Y. P.; Stupin, D. J. *Phys. Chem.* **1992**, 96(21), 8599.
- 10 Mei, D. H.; Liao, J.; Yang, J. T.; Guo, T. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35(11), 4342.

(A0112259 ZHAO, X. J.; DONG, H. Z.)

### Pairwise Interaction of Enthalpies of Alanine in Sucrose-Water Mixed Solvents at 298.15 K



The dilution enthalpies of *L*-alanine in sucrose-water mixed solvents at 298.15 K were measured by using LKB2277 flow microcalorimetry. Using the McMillan-Mayer theory, the enthalpic pair interaction

coefficients ( $h_2$ ) of alanine over whole range of sucrose-water mixed solvents have been calculated. It is found that  $h_2$  of alanine passes through a maximum at molar fraction 0.05843 sucrose. The results are discussed in terms of solute-solute and solute-solvent interactions.

LI, Shu-Qin; LIN, Rui-Sen

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(8), 1374

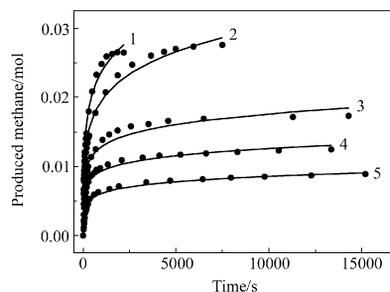
### Theoretical Study on the Role of Lanthanide 4f Orbitals in Bonding

The role of lanthanide 4f orbitals in bonding is studied through DFT calculations. It is concluded that the 4f orbitals do not directly participate in bonding, but may influence the bonding, causing bond lengths shortened and bond energies increased by several hundredths in general.

WANG, Fan; LI, Le-Min

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(8), 1379

### Kinetics of Methane Hydrate Dissociation in Active Carbon

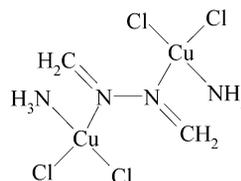


Five curves show the change of the molar number of methane produced through dissociation vs. time at the constant temperature 275.84, 273.15, 270.76, 267.49 and 264.45 K, respectively, where the solid lines represent calculated data using the present model. The model provided a satisfactory match to the experimental data.

LIU, Jiang; YAN, Li-Jun; CHENG, Guang-Jing; GUO, Tian-Ming

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(8), 1385

### Theoretical Investigation on Magneto Structural Correlation for Cu(II) Binuclear System Bridged by Single N—N Group



A model compound, binuclear Cu(II) complex bridged by single N—N bond, has been investigated using broken-symmetry approach combined with DFT. The antiferromagnetic coupling interaction weakens and finally turns into ferromagnetic coupling interaction with the decrease of rotation. The relationships between magnetic coupling constant  $J$  and  $(\sigma_1 - \sigma_2)^2$ , and between  $(\sigma_1 - \sigma_2)^2$  and  $\theta$  are also discussed. The reversion of the energy of broken-symmetry state has a large influence on the above two relationships.

BI, Si-Wei; LIU, Cheng-Bu

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(8), 1390