

# 冰-气生成天然气水合物的动力学研究

王胜杰 沈建东 郝妙莉 刘芙蓉

(西安交通大学环境与化学工程学院, 陕西 西安 710049)

**摘要:**对山冰生成天然气水合物过程中的过饱和度和过冷度的作用进行了实验研究。结果表明,较大的过饱和度和过冷度提高了生成水合物的含气率,同时反应还存在一个最佳反应时间。提出冰转化为水合物的过程是一个包括气体的外扩散、产物层内扩散以及界面反应的过程。

**关键词:**天然气;水合物;冰;动力学

中图分类号:TQ026

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)05-0032-04

## Kinetics of natural gas hydrate directly formed from ice and natural gas

WANG Sheng-jie, SHEN Jian-dong, HAO Miao-li, LIU Fu-rong

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The effects of supersaturation and supercool on ice conversion to natural gas hydrate was studied. The results show that higher degree of supersaturation and supercool accelerates the hydrate formation, and there exists an optimal reaction time. The theory of hydrate formation process consisting of the external diffusion, internal diffusion in production layer and reaction on interface was also given.

**Key words:** natural gas; hydrate; ice; kinetics

气体水合物是一种非化学计量的笼形结晶化合物,由气体和水(冰)在合适的温度和压力条件下形成。天然气的组分(如  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $i-\text{C}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  以及  $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  等)都可形成水合物。天然气水合物可以在低温高压条件下的自然界和人为环境中形成。地壳内的水合物是蕴藏量比较丰富的潜在的非常规天然气资源,主要分布在陆地永久冻土带沉积层、大陆外缘的海洋底部以及深海海底沉积层。即使按最保守的估计,以水合物形式存在的天然气资源量是地球上所有其余烃类资源量总和的 2 倍<sup>[1]</sup>。另外天然气水合物中的气体含量相当高,单位体积的天然气水合物中含有高达 180 倍于该体积的气体,因此可以以水合物的形式来储存和运输天然气。在高纬度地区天然气的管道输送中,还会出现天然气形成水合物而堵塞管道的情况。

作为水合物技术理论基础的水合物动力学研究是当前水合物领域的研究重点。目前对水合物生成

动力学的研究主要集中在水溶液中生成水合物的动力学上。国内外的学者已经提出了很多水合物生成的机理和模型,Englezos 和 Bishnoi<sup>[2]</sup>提出了水溶液中水合物的结晶动力学模型,Sloan 等<sup>[3]</sup>则认为冰粒转化为水合物时,需要在冰粒表面形成液膜,然后气体溶解在液膜里形成水合物。但实验大多集中在溶液中水合物的生成,对冰转化为水合物的实验进行得少而不充分。笔者将对冰转化为水合物的实验进行研究,并对实验的结果进行讨论与分析。

## 1 实验部分

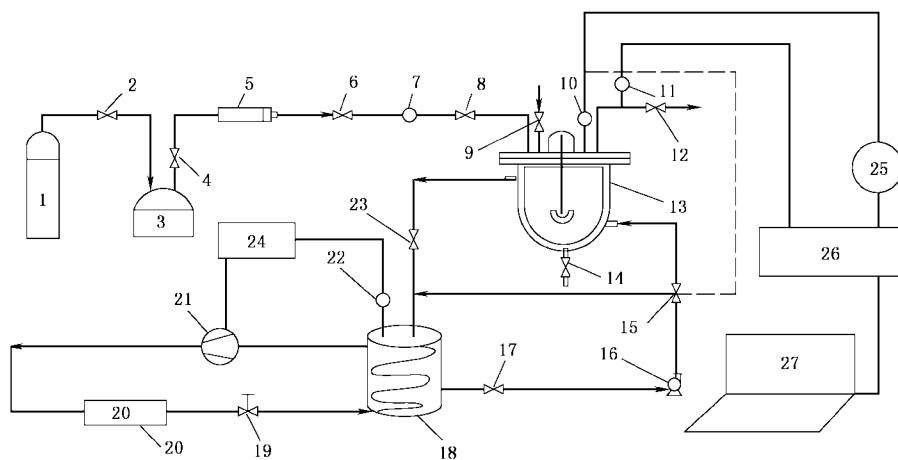
### 1.1 实验设备

如图 1 所示,天然气从高压气瓶中流出经过减压器降低压力后,到缓冲罐进行缓冲,然后进入过滤器以便去除杂质,再经减压阀进一步降低压力并把压力稳定在反应所需的固定值,最后进入反应器进行反应。反应中所需要的冰在进气之前直接加入反

收稿日期:2003-01-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40272064)

作者简介:王胜杰(1977-),男,博士生;刘芙蓉(1940-),女,教授,博导,主要从事传质与分离及新能源的开发等方面的工作,通讯联系人,029-2668569, furongliu@sina.com。



1—气瓶;2—减压器;3—缓冲罐;5—过滤器;6—减压阀;7—流量计;4,8,9,12,14,17,25—截止阀;  
10,22—铂电阻温度计;11—压力变送显示仪;13—反应器;15—三通电磁阀;16—增压泵;  
18—蒸发器;19—膨胀阀;20—冷凝器;21—压缩机;24—温度显示控制仪;25—温度变送器;  
26—数据采集卡;27—计算机

图1 天然气水合物生成实验流程图

反应器。然后降温到反应温度进行反应。实验中的数据由计算机自动检测并记录。

生成天然气水合物属高压、低温反应,且在反应过程中需要搅拌。本反应器的有效容积为1 L,最高工作压力9.8 MPa,搅拌采用锚式和推进式相结合的形式,以利于混合均匀和促进反应。反应器的低温由夹套循环的冷却剂提供。

制冷装置包括制冷压缩机(CAJ4461A型冰箱压缩机)、膨胀阀、蒸发器以及循环泵。制冷工质经压缩后在节流阀中膨胀,然后在蒸发器中使制冷循环的载冷剂冷却,冷却的载冷剂经循环泵加压后到达反应器夹套后返回蒸发器。蒸发器温度可控制,加上用三通阀来调节循环制冷流量,从而达到控制反应器温度的目的。

气路中气体从储气瓶中放出后,为保持进入反应器气流的稳定和防止气体回流造成危险,气路中设置一个缓冲罐(有效容积40 L)来进行稳压稳流。

## 1.2 测试仪器

反应器的压力用压力变送器进行测量。选用KYB600G防爆型扩散硅压力变送器(广东康宇测控仪表工程公司),最高工作压力为5 MPa,精度为0.1%。

实验中温度主要在低温范围,选用了铠装铂电阻温度计(型号WZPK-103,量程-100~100℃,精度0.5%),加上铂电阻温度变送器,就可以把温度转化为电信号进行测量与记录。

## 1.3 实验材料

实验中天然气来自长庆油田,其组分质量分数为:90.54% CH<sub>4</sub>, 0.74% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 0.19% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 0.068% *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 0.034% *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 8.29% CO<sub>2</sub>, 0.0085% H<sub>2</sub>, 0.13% N<sub>2</sub>。冰是用去离子水在常压和-15℃的温度下冻结后,在相同条件下粉碎后加入反应器。

## 2 实验结果与讨论

对实验室水合物的生成普遍认为包括成核和晶体增长两个阶段,水合物生成的影响因素包括压力、温度、搅拌速度、过饱和度等<sup>[4]</sup>。Huang等<sup>[5]</sup>也指出,融溶冰表面甲烷水合物的

生成和水合物生成者的供应速度及表面反应热移走的速度有关。

在宏观上,冰粒转化为水合物的过程可认为是一个气固反应过程<sup>[6]</sup>。因此影响水合物生成的因素就是影响水合物传质与传热速度的因素,这些因素应该包括压力、温度、搅拌速度、气体组成和冰粒粒径大小,还应该包括冰的晶态结构以及生成冰的水溶液中是否溶解有电解质或表面活性剂。

笔者主要研究压力、温度对水合物生成动力学的影响。水合物生成实验中常用过饱和度和过冷度来表征水合物生成的压力和温度条件,笔者将讨论不同的过饱和度和过冷度下冰转化为天然气水合物的情况。

### 2.1 过饱和度对生成的天然气水合物含气率<sup>[7]</sup>的影响

过饱和度 =  $f_v/f_{eq} - 1$ ,其中 $f_v$ 指生成水合物的气体在反应的温度和压力下的逸度,而 $f_{eq}$ 是指气体在反应温度和相应平衡压力下的逸度<sup>[8]</sup>。图2是李海国<sup>[9]</sup>用简化的van der Waals-Platteeuw模型计算得到的本文所用天然气的生成水合物的相平衡图<sup>[2]</sup>。图3给出了在-10℃和不同压力下得到的水合物含气率 $\rho$ 与过饱和度的关系曲线。

由图可看出,天然气水合物的含气率 $\rho$ 随过饱和度的提高而增大,与一般得到的结论一致。另外还可看出,含气率的增大是非线性的。

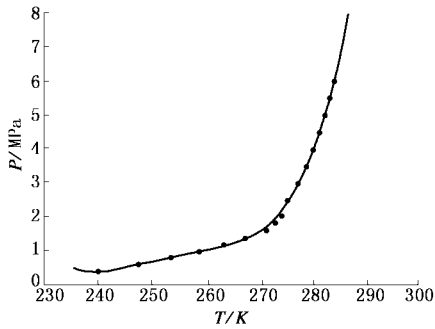


图 2 天然气水合物的相平衡图

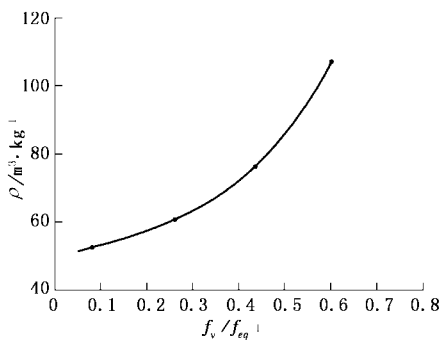


图 3 天然气水合物过饱和度对含气率的影响

### 2.2 过冷度对生成的天然气水合物含气率的影响

过冷度  $= T_{eq} - T_v$ , 其中  $T_v$  是反应的实际温度, 而  $T_{eq}$  是指气体在反应压力下的平衡温度<sup>[8]</sup>。在水合物的生成过程中, 过冷度对水合的生成有很大的促进作用。在 1.8 MPa 的反应压力和相同反应时间及搅拌速度等条件下, 改变反应温度, 得到了不同过冷度下的天然气水合物的含气率, 结果见图 4。从中可以看出, 天然气水合物的含气率  $\rho$  随着过冷度的降低而升高。并且通过实验现象还可以发现, 随着反应温度的降低, 反应器中的结冰现象也大为减少。这个现象应该和水合物的“自保护效应”有关。

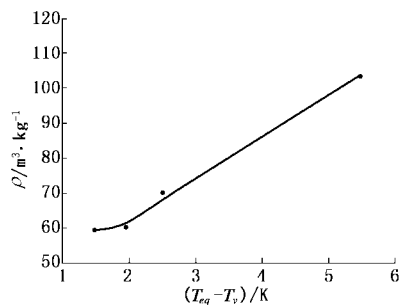


图 4 天然气水合物含气率与过冷度的关系曲线

### 2.3 反应时间与含气率的关系

为了得到反应时间与天然气水合物的含气率的关系, 本文测定了在一定的压力和反应温度下, 不同反应时间  $t$  下得到的天然气水合物的含气率  $\rho$ 。其

实验结果见图 5。由图中可知, 随着反应时间的不断增加, 天然气水合物的含气率也在不断地增加; 在反应时间大于 342 min 时, 随着反应时间的不断增加, 天然气水合物的含气率几乎没有变化。这说明了在一定的反应压力和反应温度下, 存在一个最佳的反应时间, 超过这一时间继续反应对水合物的含气率的增加意义不大。

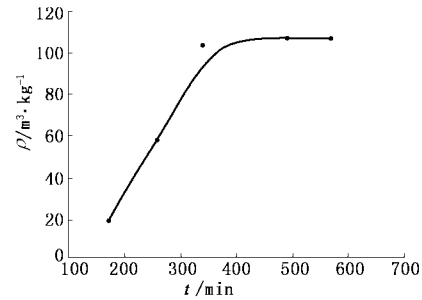
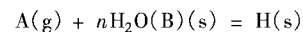


图 5 天然气水合物含气率与反应时间关系

## 3 冰转化为天然气水合物的动力学模型及实验结果分析

由冰生成水合物的反应可表示为:



笔者认为, 冰粒转化为水合物的过程是一个气固反应的过程, 反应的冰是密实固体, 反应时气体反应物在固体反应物内部的扩散速度大大低于本征化学反应速率, 气体反应物不可能进入固体反应物内部, 因此反应只能在固体产物层和未反应冰核界面的狭窄的边界区域进行。反应过程包括以下步骤:

(1) 气体反应物 A 由气体主体传递至固体颗粒的外表面;

(2) 气体反应物 A 通过生成物 H 中的孔隙网络进入固体颗粒内部;

(3) 气体反应物 A 吸附在固体反应物 B 的表面;

(4) 在固体反应物 B 的表面发生化学反应生成水合物。

步骤(1)为外部传质过程或称外扩散过程, 步骤(2)为气体在固体内部的扩散过程或称内扩散过程, 步骤(3)和(4)为界面反应。

图 6 是某时刻冰粒转化为水合物的剖面图, 可以看出, 冰转化为水合物总的过程包括界面上的化学反应、气体反应物通过固体产物层以及通过固体外表面处气膜的扩散。在稳态下, 界面上发生的化学反应与传质过程以相同的速率进行<sup>[6,10]</sup>。设冰粒为球形, 并以单位时间每个颗粒上反应物 A 的摩尔

数 A 减少来表示该速率,则通过气膜的扩散速率为:

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi R_0^2 k_g (C_{Ab} - C_{As}) \quad (1)$$

界面上的化学反应速率为:

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi r_c^2 k (C_{Ac} - C_0) \quad (2)$$

通过产物层的扩散速率:

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi r_c^2 D_e \left[ \frac{dC_A}{dr} \right]_{r=r_c} \quad (3)$$

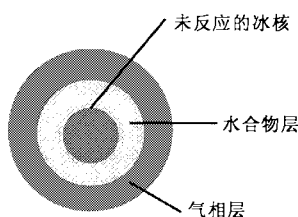


图6 冰转化为水合物的模型示意图

在反应初期,产物层较薄,整个反应的控制步骤是界面上的化学反应。随着反应的进行,通过产物层的阻力增大,气体在产物层的扩散成为这个反应过程的控制步骤。

从式(1)~(3)中,不难发现,较大的过饱和度提供了较大的驱动力,当然促进了水合物的快速生成,实验结果对这一点也进行了很好验证。过冷度实际上是过饱和度的另外一种表征方法,并为不同的学者所采纳,实际上也是驱动力大小的一种表达方式,因此较大的过饱和度不管是在反应初期还是在反应受内扩散控制的阶段,都提供了较大的驱动力,提高了反应速度,增大了产品的浓度。

随着反应的进行,气体逐渐消耗,外扩散、内扩散和界面反应的驱动力逐渐减小,即  $C_{Ab}$ 、 $C_{Ac}$  和  $C_0$  逐渐接近,反应也逐渐停止,即反应存在一个最佳的反应时间,实验结果得到了这个最佳的反应时间。

#### 4 结论

由冰转化为天然气水合物的实验研究还比较

少,研究了过饱和度和过冷度对冰转化为水合物的影响并对实验结果进行了分析;较大的过饱和度和过冷度均促进了水合物的生成,同时反应存在一个最佳的反应时间;冰转化为天然气水合物可以看作有固体产物层存在的气固反应过程,整个反应过程由气体的外扩散、产物层内扩散和界面上的化学反应所组成。较大的过饱和度和过冷度提供了扩散与界面反应的驱动力。随着反应的进行,内、外气体的浓度逐渐接近,并与平衡浓度接近,反应逐渐减慢并最终停止。

#### 符号说明

- $C_{Ab}$ : 气体 A 在气相主体的浓度, mol/m<sup>3</sup>  
 $C_{Ac}$ : 反应界面上气体 A 浓度, mol/m<sup>3</sup>  
 $C_{As}$ : 固体表面气体 A 的浓度, mol/m<sup>3</sup>  
 $C_0$ : 相平衡的气相浓度, mol/m<sup>3</sup>  
 $D_e$ : 气体 A 在产物层中的有效扩散系数, m<sup>2</sup>/s  
 $k$ : 一级不可逆反应速率常数  
 $k_g$ : A 气体的气膜传质系数, m/s  
 $R_0$ : 冰粒初始半径, m  
 $r_c$ : 未反应冰核的半径, m

#### 参考文献

- [1] 张文玲,王胜杰,刘芙蓉,等.[J].天然气工业,2000,20(3):95-98.
- [2] Englezos P, Kalogerakis N, Bishnoi P R, et al. [J]. Chemical Engineering Science, 1987, 42(11):2647-2658.
- [3] Sloan E D, Fleyfel F. [J]. AIChE J, 1991, 37(9):1281-1292.
- [4] Makogon Y F. Hydrates of Natural Gas[M]. Tulsa: Penn Well Publishing, 1981.
- [5] Huang M J, Wright D A, Holder G D, et al. [J]. J Inclusion Mol Recognit Chem, 1990, 8:103-116.
- [6] Wang X P, Schultz A J, Halpern Y. Kinetics of ice particle conversion to methane hydrate[C]. Proceedings of the fourth international conference on gas hydrates, Japan, 2002.
- [7] 刘芙蓉,王胜杰,张文玲,等.[J].西安交通大学学报,2000,34(12),66-69.
- [8] Englezos P. [J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32:1252-1274.
- [9] 李海国.天然气水合物生成条件预测模型及实验研究[D].西安:西安交通大学图书馆,2000.
- [10] 许贺卿.气固反应工程[M].北京:原子能出版社,1993.■

### 订阅《精细与专用化学品》(半月刊)免费赠送 《中国精细化工产品购销指南——原料中间体分册》

《精细与专用化学品》是由中国化工信息中心主办的专业科技类期刊,主要报道国内外精细化工领域的技术进展、新产品介绍、热点产品市场分析、新建及扩建项目、市场供求,以及终产品的消费态势及其原料的需求。凡在2003年4月15日~6月15日期间汇款,在我刊发行部订阅《精细与专用化学品》全年期刊(可跨年订阅,240元/年)或合订本(245元/年)者均可免费获赠1册2002年9月出版的精装《中国精细化工产品购销指南——原料中间体分册》(大16开,192页),数量有限,送完为止!

订阅办法:

银行汇款

开户行:农行亚运村支行营业室 户名:北京中化信通达信息技术有限责任公司 帐号:230101040001610

邮局汇款

单位:中国化工信息中心深达公司发行部 地址:北京安外小关街53号 收款人:许俭 联系电话:010-64444086