

水的形态与甲烷水合物的生成*

黄棣子^{1,2} 樊栓狮²

(1. 中国科学技术大学热科学和能源工程系 2. 中国科学院广州能源所气体水合物实验室)

黄棣子等. 水的形态与甲烷水合物的生成. 天然气工业, 2004; 24(7): 29~31

摘要 针对自然界中天然气水合物在海底和大陆永冻区形成条件不同, 通过实验研究了水的不同形态和甲烷气反应生成甲烷水合物的过程。实验结果显示甲烷与冰粉反应要比甲烷与水反应容易得多, 一方面得益于反应物间接触面积的增大, 另一方面受温度变化的影响。使用 0.7~0.8 K/h 的温度驱动条件, 冰粉与甲烷气体迅速反应, 证明甲烷气能够直接与固体冰反应生成水合物, 成核诱导期较短。同时文章指出在甲烷和冰反应时, 存在两个反应高峰期, 这两个高峰期中间是气体分子向固体内部扩散的过程。而水和甲烷气体反应时, 扩散过程占主要部分, 诱导期漫长。冰和水分别与甲烷反应的对比可以用来考虑评估天然气水合物在不同地质区域的储量和预测其分布状况。

主题词 天然气水合物 甲烷水合物 生成动力学

甲烷水合物是一种笼形水合物, 它是一种典型的 I 型水合物^[1]。水分子在甲烷客体分子周围形成 5 边形 12 面体的分子笼, 而客体分子在分子笼中做相对自由的旋转运动。自然界中存在大量的甲烷水合物, 它们通常形成于陆地的永冻区和大陆边缘的海底深层沙砾中。它们的形成条件比较极端, 需要高压和低温, 理想状态下其分子式是 $\text{CH}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$ 。美国地质调查局最近的一篇研究报告显示: 自然界中天然形成的甲烷水合物的碳含量远大于目前所有化石燃料中的碳含量的总和。同时甲烷是一种比二氧化碳更有效的温室气体, 其效能是后者的 20 倍以上。所以研究甲烷水合物的生成、分解机理对甲烷水合物新能源的开发利用和预测全球气候变化趋势有参考作用。本文通过甲烷和水及其甲烷和冰粉反应的实验对比, 来研究水的形态对甲烷水合物的生成影响。该项研究同时具有一定的地质应用价值, 因为水在永冻区和海底是以不同的相态存在的, 在冻土区形成的天然气水合物是天然气和沉积物中的冰反应的结果, 而在海底形成的天然气水合物是天然气和海底沉积物中的水反应的结果。所以从资源评估和天然气储存的角度来说, 研究水的形态对天然气水合物生成的影响具有重要价值。

实验方法

本实验针对甲烷和水反应采用 11 MPa 的系统压力和 273 K 的酒精浴温度; 而对甲烷和冰粉反应采用 11 MPa 的系统压力和 263~277 K 的酒精浴温度。

实验设备如图 1 所示, 整个实验台主要包括四大部分: 气源、管路系统、反应器及附属设备。反应

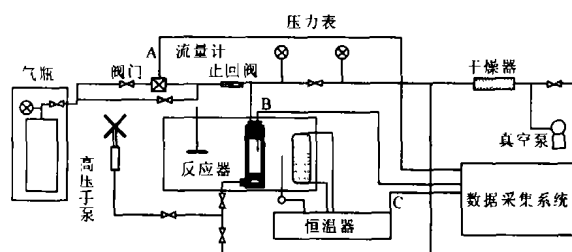


图1 低温高压、可变容积反应系统

器和高压手泵是由江苏海安石油科研仪器厂制造的, 耐压分别为 32 MPa 和 50 MPa, 恒温系统是由宁波天恒仪器厂制造的, 温度范围为 $-40^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 。该实验装置主要是用来研究水合物导热系数的, 本次实验全部在这个实验台上完成。本次实验的数据

* 国家自然科学基金重点资助项目(59836230)(50176051); 国家基础研究规划基金资助项目(G2000026306)。

作者简介: 黄棣子, 1976 年生, 博士生; 2002 年开始在中国科学技术大学热科学和能源工程系攻读博士学位, 目前在中国科学院广州能源所气体水合物实验室从事气体水合物热物性研究的博士论文工作。地址: (510640) 广东省广州市五山营盘顶能源路 1 号。电话: (020) 87057705。E-mail: huangdz@ms.giec.ac.cn

采集点在图中以 A、B、C 来表示,图中 A 是流量计(输出电压信号);B 是 K 型热电偶(输出温度信号),热电偶封装在反应器中;C 是低温浴槽的温度信号。数据采集仪采用 Agilent 34901A,配合计算机记录数据。

实验结果和讨论

甲烷和水反应是相当困难的,其诱导期相当长,因为水中的氢键结合的水分子要从无序的,或者说无晶体构架的液态变形到有序的 5 边形 12 面体,并且包裹甲烷分子是一个漫长的过程。在 273 K 左右甲烷水合物的平衡压力为 2.7 MPa 左右,研究显示:要使反应进行,存在 13 K 的过冷度^[2]。所以本次实验采用的 11 MPa 的甲烷气体和 273 K 的反应温度主要是用来克服过冷度的影响。图 2 显示了本次实验关于水和甲烷反应的流量计记录值(此处流量信号以电压值表示,仅用来定性分析)。

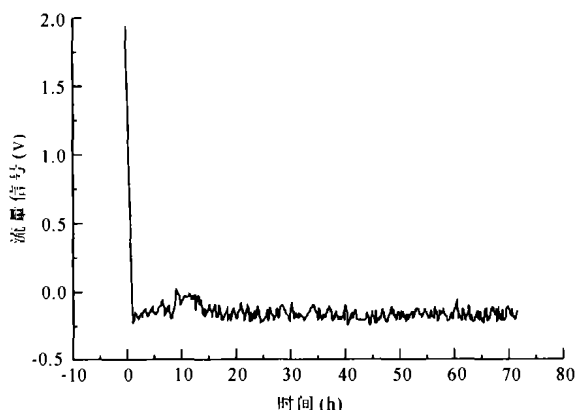


图2 水和甲烷反应时通过流量计的流量信号变化

由图可见,在反应刚记录时有较大的流量落差,温度也有较为明显的变化。这主要是由于系统压力、温度不均造成的。在整个反应过程中流量为 0 (图中显示的流量信号为负的电压值,这主要是系统噪音引起的)。温度值变化在 -0.8°C 左右,反应終了时发现反应器内已不全是水,绝大部分都是雪状物质,致密度不高,浮在水的上部,融化时伴随有气泡溢出。根据实验条件,我认为这应该是冰和少量水合物的混合物。

甲烷和冰粉反应结果如图 3 所示。

根据反应动力学,温度的升高有利于反应的进行,在低温下反应是很难进行的。因此我采用温度梯度上升的方法。这样既可以保证反应的正常进行,又可以保证冰粉不会在开始时融化。温度梯度上升的速率为 $0.7\sim 0.8\text{ K/h}$,采用这样大小的温升

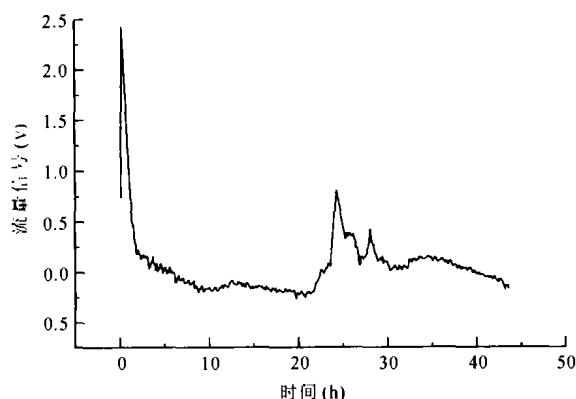


图3 冰粉和甲烷反应时通过流量计的流量信号变化

策略主要是考虑到这个温升条件能够产生 14.7 kcal/mol 的启动能,这个启动能既高于冰中的氢键能量(12.7 kcal/mol)又低于是水合物分解的能量(19.4 kcal/mol)。由图 3 可见,在反应记录后 6 h 内持续有流量,这之中固然有系统平衡压力造成的(正如前面水的反应一样)。但是用水反应的平衡时间大约 1 h,进气量约 1.2327 L;而用冰粉反应的头 1 h 的进气量为 4.2909 L,到第 6 h 流量才消失,此时的累积流量达到 6.2848 L。而压力经过 1.5 h 才达到进气值,这个时间比水慢了 0.5 h 左右。所以我认为使用冰粉和甲烷反应的初始阶段是很快,很剧烈的,即使在低温下也是这样,而且水合物的形成可以直接从冰经过相变而完成,不一定非要通过水中的氢键重新组合。但是,在冰粒表面生成的水合物会立刻阻止甲烷气和冰粒进一步反应,这就是所谓的“铠甲”效应^[3]。用水反应也是有这样的问题的,在水和甲烷反应后期,总能在反应器底部找到残留的水。一旦“铠甲”出现,反应将很难进行,因为气体分子要突破“铠甲”进入冰核,这个扩散过程是非常漫长的。这种现象在国际上被归纳为“致核模型”,最早是用来研究二氧化碳和冰粉反应的过程的^[4]。如图 3 所示,在流量首次消失后的 16 h 内流量值都是 0,这一过程应该就是气体在冰粒中的扩散过程,随后就进入反应的第二高峰期,流量迅速变化,直到结束,这一阶段的累积流量达 6.8975 L。实验完成后将水合物取出,发现反应物非常硬,呈乳白色,不断有大量气泡冒出,用明火可以点燃,在空气中迅速分解,比冰融化要快得多。

比较两次实验结果可以看出,使用冰粉比使用水和甲烷反应生成甲烷水合物要快得多,也要容易得多。冰粉形成的多孔介质大大地增大了反应接触面积,不仅如此,实验结果显示冰粉似乎更容易成

核。并且使用水是不可能 100% 转化的, 而使用冰粉则有可能完全转化^[5]。因此, 使用冰粉和甲烷反应具有更多的优势, 当冰粒越细小时, 优势越明显, 而加工成本也会增加。在进行天然气水合物的资源量评估和使用水合物储存天然气的时候, 有必要考虑水的形态对水合物形成的影响。

结 论

(1) 冰粉更容易与甲烷反应生成甲烷水合物, 而水的反应时间相当漫长。

(2) 六面体的冰结构能直接转化成笼形水合物, 不需要先变为水。

(3) 使用冰粉反应存在两个高峰期, 第一个是表层参加反应, 第二个是内层发生反应。

(4) 温度对于反应的进程影响很大, 合理的控制温度能够控制反应进程。

New York, Marcel Dekker, 1998

- 2 Yuri F Makogon, Stephen A Holditch *et al.* Aspects of gas hydrate kinetics. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrate. Yokohama, 2002; 531~536
- 3 Laura A Stern, Stephen H Kirby *et al.* Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, Including Possible Superheating of Water Ice. Science, 1996; 273: 1843~1848
- 4 Henning R W, Schultz A J *et al.* Neutron diffraction studies of CO₂ clathrate hydrate; formation from deuterated ice. J Phys Chem A, 2000; 104: 5066~5071
- 5 Xiaoping Wang, Arthur J Schultz *et al.* Kinetics of ice particle conversion to methane hydrate. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrate. Yokohama, 2002; 455~460

(收稿日期 2004-02-22 编辑 黄君权)

参 考 文 献

- 1 Sloan E D. Clathrate hydrate of nature gases (2nd Edn).

埃克森美孚公司的天然气制合成油技术

应用费—托(F—T)烃合成技术使天然气转化制合成油(GTL)是一种天然气资源利用的有吸引力的选择方案。1981年以来, 世界各国在研究与开发 21 世纪先进气体转化技术(AGC-21)方面的投入已超过 4.5 亿美元。多年来, 埃克森美孚公司在天然气制合成油技术领域进行了大量研究、开发、工程等方面的工作, 并取得显著进展, 进一步降低了用天然气生产燃料、润滑油基础油与其他特制化学品的成本。埃克森美孚公司在工业上领先的加氢转化与蜡改质催化剂技术是 AGC-21 的重要组成部分, AG-21 方案能高效率地生产石脑油、柴油与润滑油, 可根据需要制订出各产品的相对收率。AGC-21 合成燃料清洁、无色、无硫、无氮、无芳烃, 并可生物降解。与普通燃料相比, AGC-21 燃料是超清洁与低排放的, 具有良好的环境效益, 尤其适合与炼油厂各物流调合使用。AGC-21 润滑油基础油具有零含硫、高粘度指数与可生物降解的特点, 适合作下一代发动机油。埃克森美孚公司拥有的异构化脱蜡生产润滑油技术也取得了很大进展。

(蒋静萍 摘自《中国石油网》)