

文章编号: 1673 - 9620 (2007) 03 - 0029 - 05

天然气水合物的生长动力学研究述评^{*}

王海秀, 武雪红, 王树立, 赵会军, 赵书华

(江苏工业学院 江苏省油气储运技术重点实验室, 江苏 常州 213016)

摘要: 对天然气水合物进行了介绍, 从冰点以上和冰点以下两个温区对国内外水合物生长动力学的研究现状进行了分类与评述。对冰点以上晶体生长的动力学, 从 Vysniauskas & Bishnoi 模型、Lekvam & Ruoff 模型、Englezos 模型、Englezos 简化模型和 Chen - Guo 模型进行了讨论; 对冰点以下的生长动力学, 讨论了 Sloan & Fleyfel 模型和 Christiansen & Sloan 模型, 对各自的优点进行了详细的分析, 并指出了所存在的局限性。对水合物生成动力学的进一步研究进行了展望。同时还分析了临界成核半径和表面活性剂之间的关系。

关键词: 天然气水合物; 动力学模型; 生成机理

中图分类号: TQ 013.1

文献标识码: A

Study of the Kinetics of Natural Gas Hydrate Formation

WANG Hai - xiu, WU Xue - hong, WANG Shu - li, ZHAO Hui - jun, ZHAO Shu - hua

(Jiangsu Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transportation Technology, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract : Natural gas hydrate is introduced. The present research state of NGH growth kinetics above and below ice point at home and abroad is classified and commented. Concerning hydrate growth kinetics above ice point, the Vysniauskas & Bishnoi model, Lekvam & Ruoff model, Englezos model, Englezos simplified model and Chen - Guo model are discussed. As for below ice point, growth kinetics is reviewed based on Sloan & Fleyfel model and Christiansen & Sloan model, the merits of which are analyzed in detail and the existing limitation is pointed out. Future development tendency of hydrate growth kinetics is forecasted. At the same time, the relationship between critical nucleation radius and surfactant are analysed.

Key words : natural gas hydrate; kinetic model; formation mechanism

天然气水合物是一种由天然气与水在一定条件下形成的可燃的、非化学计量的、笼型结晶化合物, 由于其形状外观与冰类似, 有时又称为“可燃冰”, 被誉为 21 世纪的新能源。在标准状况下, 1 体积的天然气水合物可存储 164 体积的天然气, 在地球的永冻区和近海的大陆架的沉积层有广泛的分

布和巨大的储量^[1,2]。水合物生长动力学是诸多工作的基础, 作为水合物技术理论基础的水合物动力学研究备受国内外专家的重视, 成为当前水合物领域的研究重点。对气体水合物动力学的研究有助于对地壳中气体水合物的储量、分布与富集浓度进行正确的评价并开发利用, 还有助于开发高效的动力

^{*} 收稿日期: 2007 - 03 - 08

基金项目: 江苏省科技厅资助项目 (BZ2007032)

作者简介: 王海秀 (1982 -), 女, 湖南资兴人, 硕士研究生。

学抑制剂防止天然气输送管线的堵塞和促进剂快速、大量的人工合成水合物以满足储运气体和分离混合物的需要^[3,4],以水合物的方式对天然气进行储运将更加安全和有效^[5,6]。

1 天然气水合物生长动力学

天然气水合物的形成包括成核过程和生长过程,有关水合物的成核机理,主要存在以下两种^[7]:一种为成簇成核模型,认为分子簇可以生长,直至达到临界尺寸。存在不包含客体分子的纯水,但纯水中包含一些寿命短、不稳定的五边形、六边形的环状结构,水分子围绕溶解的客体分子形成不稳定簇,这些不稳定簇在水合物的生成过程中起着基块的作用,溶解的分子簇组合形成一个单元一个单元的格子;另一种为界面成核机理,该理论认为成核过程发生在气相侧界面,气体分子向界面流动,该过程为分子穿越停滞边界的流动过程。此时,部分形成的空穴内可能发生气体吸附于水溶液表面的现象。随后,通过表面扩散,气体向易于吸附的位置迁移,在此位置,水分子围绕被吸附分子,完成空穴结构。由此,在界面的气相侧,分子簇不断加入并生长,一直达到临界尺寸。

水合物成核之后,则进入水合物的稳定生长阶段。一般情况下,水合物生长可分为 3 个阶段^[8]:气体由气相向液相主体的传递;气体从液相主体穿越水合物粒子周围边界层的扩散过程;粒子在水合物界面的反应。

2 天然气水合物生长动力学模型

天然气水合物的一个重要特点是它不仅可以在水的正常冰点以下形成,还可以在冰点以上结晶固化。通常生长动力学的研究是指气体在水溶液(纯水或含电解质或抑制剂的水溶液)中生成水合物。近来,由冰转化为水合物的研究也正在展开。下面从冰点以上和冰点以下两个温区对气体水合物的生长动力学的相关研究进行综述与评价。

冰点以上水合物的生长动力学指溶液中水合物长大的过程,该方面的研究进行的最早,也是研究最多的。研究的焦点主要集中在动力学模型的建立上。

Vysniauskas^[9]和 Bishnoi^[10]最早探索了冰点以上水合物的形成,首次提出了甲烷水合物的生成机理模型,认为水合物晶体生成要经历最初的成簇反应、晶核临界尺寸的形成和晶体的生长 3 个步骤,

诱导时间依赖于临界尺寸簇的生成概率。

根据上述水合物生成机理,Vysniauskas 和 Bishnoi 借助实验得出了水合物生成速率的半经验模型:

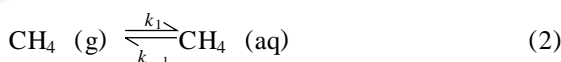
$$r = k_r a_s [\text{H}_2\text{O}]^m [\text{H}_2\text{O}]_c^n [M]^q \quad (1)$$

式中 k_r 为反应速率常数; a_s 为水气界面的总面积; $[\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]_c$ 、 $[M]$ 分别代表水单体、临界尺寸簇和气体的浓度; m 、 n 、 q 分别表示每一级反应的反应级数。

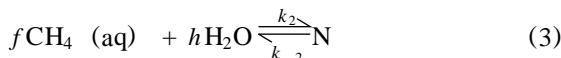
Vysniauskas & Bishnoi 模型从形式上引用了化学反应的动力学手段,以反应物浓度来表示水合物的形成速率,这对于水合物晶体形成包含化学、结晶、传质、传热的复杂过程,肯定会忽略掉一些影响水合物生成的关键因素。

Lekvam^[11]和 Ruoff^[12]从化学反应的角度对甲烷水合物的生长过程进行研究,认为水合物晶体有自催化功能,其生成机理由 4 步组成:

甲烷溶于水相的过程:



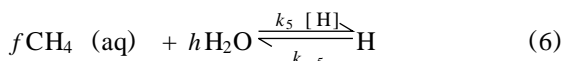
晶核的形成过程:



晶核 N 缓慢生成(非催化)宏观的甲烷水合物晶体 H 的过程:



自催化过程(H 为催化剂),分别表示由核 N 或由水直接跟溶解的气体反应生成水合物晶体。



水合物生成是一个复杂的化学、结晶过程,并不是一个严格的化学反应过程,而 Lekvam & Ruoff 模型只从简单的化学反应来考虑其过程,忽略掉水合物晶核形成过程中复杂的氢键作用、水分子构型的相互转化、气体分子的传质以及晶核骨架构成所需能量的影响,不能准确表达其形成过程。至于对晶核形成后的生长过程的表述就更加简单,认为晶核直接与水溶解气形成宏观的水合物晶体,没有考虑晶体生长过程中的影响因素。

基于双膜理论和结晶理论,Englezos^[8]提出了一个水合物增长的动力学模型。该模型认为水合物的生成过程首先是溶解的气体由气相主体扩散到晶体和水界面处的液膜层,然后通过吸纳气体分子和

水分子, 结合形成晶体。为了模拟该过程, 假设水合物晶粒是圆形的, 且液膜层的外表面和内表面相等, 气体在扩散层内没有积累。每一个晶粒的增长速率为:

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_p = K^* A_p (f - f_{eq}) \quad (7)$$

式中, K^* 为反应速率常数; f 为溶解气的逸度; f_{eq} 为实验温度下 3 相平衡处的逸度; A_p 为水合物颗粒的表面积。

所有晶粒的总反应速率为:

$$Ry(t) = \int_0^{\infty} \left(\frac{dn}{dt} \right)_p (r, t) \quad (8)$$

式中, (r, t) 是 t 时刻晶粒的粒径分布。

双膜理论用来描述气体在气液界面的吸附, 而粒数衡算用来描述晶粒直径大小的瞬态分布。数学求解的结果为两个相关联的微分方程式:

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{D^* A_{g-1}}{y_L} \right) \times \frac{(f_g - f_{eq}) \cosh \frac{(f_b - f_{eq})}{2} - (f_b - f_{eq})}{\sinh \frac{(f_b - f_{eq})}{2}} \quad (9)$$

$$\frac{df_b}{dt} = \frac{HD^* a}{c_{w0} y_L \sinh} \left[(f_g - f_{eq}) - (f_b - f_{eq}) \cosh \frac{(f_b - f_{eq})}{2} \right] - \frac{4 K^* \mu_2 H}{c_{w0}} (f_b - f_{eq}) \quad (10)$$

式中, D^* 为气体的扩散速率; a 为分解层的厚度; A_{g-1} 为气液接触面积; f_g 为分解层外层处逸度; f_b 为分解层内层处逸度。 c_{w0} 为水分子最初浓度; H 为亨利常数; μ_2 为水合物颗粒大小分布的二次矩。

Englezos 模型认为水合物的生成过程不是一种表面现象, 而是一种相转化过程, 其实质是一个结晶过程。模型在推导过程中既考虑了化学反应过程的推动力因素, 又考虑了结晶过程中所涉及到的传质规律, 并综合考虑了气体、液体以及固体之间的相平衡规律, 从宏观角度给出了水合物形成的动力学方程。但该模型是通过气体消耗速率来间接表达水合物的生成速率的, 这种方法表示水合物生成速率有一定的误差。

Skovborg^[13] 曾对 Englezos^[14] 模型作过简化, 认为粒子数平衡方程可以从模型中去除而代之以气体消耗速率和水合物粒径增长速率间的一个简单关系: 气体从气相主体向液体水相的质量传递是水合物生成的控制步骤。如果只考虑质量传递, 则 Englezos 模型可以简化为:

$$\frac{dn_{tot}}{dt} = \sum_{i=1}^m \frac{dn_i}{dt} = c_{w0} \sum_{i=1}^m k_L^i A_{g-1} (x_{int}^i - x_b^i) \quad (11)$$

中国石油大学的 Chen - Guo^[15,16] 提出了一个基于水合物生成机理的水合物模型, 该机理认为水合物形成为两个步骤。第一步: 通过准化学反应生成化学计量型的基础水合物; 第二步: 基础水合物存在空的胞腔, 一些气体小分子被吸附于其中, 导致水合物的非化学计量性。

基于上述机理, 当体系达到平衡时应存在两种平衡, 即拟化学反应平衡和气体分子在连接孔中的物理吸附平衡。由基本热力学关系和 Langmuir 吸附理论可得

$$\mu_B^0 + \frac{1}{2} RT \ln (1 - \theta) = \mu_w + \frac{1}{2} [\mu_G^0 (T) + RT \ln f] \quad (12)$$

式中 μ_B^0 为纯基础水合物的化学位; μ_G^0 为标准状态下气体的化学位; μ_w 为水的化学位; θ 为填充率; $\frac{1}{2}$ 为每个水分子所形成的连接孔数; $\frac{1}{2}$ 为基础水合物中每一个水分子所包络的气体分子数; f 为气体的逸度。

其中填充率 $\theta = \frac{cf}{1 + cf}$, c 为 Langmuir 常数。

相对冰点以上, 冰点以下水合物生成动力学的研究较少。冰点以下水合物的生成类似于有固体产物层生成的气—固反应。

Sloan^[17] 和 Fleyfel 较早地研究了冰生成水合物的过程, 认为冰生成水合物要经过冰的融化、形成不稳定簇、单晶和晶核的过程。如果用 A、B、C 和 D 分别代表熔融冰、不稳定簇、单晶和晶核, 则形成的机理可用 3 个串联的一级反应表示:



由此得到的速率方程为:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1 [A] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1 [A] - k_2 [B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2 [B] - k_3 [C] \\ \frac{d[D]}{dt} &= k_3 [C] \end{aligned} \quad (14)$$

初始条件为: $t=0$, $[A] = [A_0]$, $[B_0] = [C_0] = [D_0] = 0$

通过 Laplace 变换求解上述一阶常微分方程组, 求得浓度 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、 $[D]$ 随时间变化的关系式, 得到水合物晶体的生长速率为:

$$\begin{aligned} [D] &= -\frac{k_3}{k_1} [A_0] F_1 (e^{-k_1 t} - 1) + \\ &\frac{k_3}{k_2} [A_0] F_2 (e^{-k_2 t} - 1) + [A_0] F_3 (e^{-k_3 t} - 1) \end{aligned} \quad (15)$$

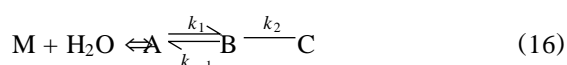
式中: $F_1 = \frac{k_1 k_2}{(k_3 - k_1)(k_2 - k_1)}$,

$$F_2 = \frac{k_1 k_2}{(k_3 - k_2)(k_2 - k_1)},$$

$$F_3 = \frac{k_1 k_2}{(k_3 - k_2)(k_3 - k_1)} \rightarrow$$

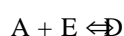
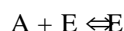
该模型得到的晶核浓度随时间的变化关系为“S”形曲线, 水合物生成的诱导时间可从该曲线中获得。

Christiansen & Sloan 在 Sloan 和 Fleyfel 研究的基础上, 认为水合物的形成由不稳定簇、亚稳团聚体和晶核 3 步组成。如果用 A、B、C 分别表示不稳定簇、亚稳团聚体和晶核, 则此成核机理可表示为:



根据上述机理, Christiansen & Sloan 认为影响诱导期长短的微观因素有两个: 一是形成水合物结构 (型或型) 所需的不稳定簇的丰度; 另一个是竞争结构。不稳定簇彼此之间不同的连接方式导致竞争结构的形成。

考虑到竞争结构的存在, 晶核生长成结构水合物的过程可描述为:



式中, D、E 表示结构水合物和竞争结构。

对上述机理作相应的简化, 可得到 4 个联立的常微分方程:

$$\begin{cases} \frac{d(x_{H_2O} + x_A)}{dt} = -k_1 x_A + k_{-1} x_B - (k_3 - k_4) x_A Y (x_C + x_D) + k_{-4} x_E \\ \frac{d(x_B)}{dt} = k_1 x_A - (k_{-1} + k_2) x_B \\ \frac{d(x_C + x_D)}{dt} = k_2 x_B + k_3 x_A Y (x_C + x_D) \\ \frac{d(x_E)}{dt} = k_4 x_A Y (x_C + x_D) - k_{-4} x_E \end{cases} \quad (18)$$

初始条件, $t = 0$, $x_{H_2O} = 0.98$, $x_A = 0.02$, $x_B = x_C = x_D = x_E = 0$ 。

式中 x_A 、 x_B 、 x_C , 分别为不稳定簇、亚稳团聚体和晶核中水的摩尔分数; x_D 、 x_E 、 x_{H_2O} 分别为结构水合物、竞争结构和水相中水的摩尔分数;

$$Y = \frac{x_C + x_D}{x_C + x_D + x_E} \text{ 为晶核的有效利用率。}$$

该模型认为形成的水合物簇有 3 种不同的结构 - 结构、篮球结构和 HS 结构, 由于这些簇结构的不同, 之间会互相竞争, 导致诱导时间的增长。这种竞争结构只存在于结构水合物晶核的生成过程中, 根据这种假设, 提出了结构水合物的生长过程和数学模型。对于他们提出的水合物簇的 3 种竞争结构, 目前还没有得到确认, 即使这样的结构存在, 也很难在实验中观察到; 对于数学模型目前也还没有实验证明; 并且该数学模型只适用于结构水合物晶核的生成过程, 具有一定的局限性。

3 表面活性剂与临界成核半径的关系

水合物的形成过程类似于结晶过程, 通常将水合物的生成过程分为成核和生长两个阶段。成簇过程是水合物成核的前提条件, 在结晶理论中, 结晶的前提是溶液处于过饱和状态, 对于任一过饱和溶液都存在一个晶核临界尺寸, 当分子簇达到临界尺寸时能与周围的介质相平衡, 即簇的生长速率等于分解速率; 当分子簇小于临界尺寸时, 其分解速率要大于生成速率; 反之, 则生长速率大于分解速率, 此时分子簇可以自发的生长成水合物晶体。因此临界尺寸代表一个结构障碍, 要变成能自发生长成水合物晶体的分子簇必须跨越这一障碍。溶液的过饱和度就是使分子簇跨越临界尺寸这一障碍成为晶核继而能自发生长成水合物晶体的推动力。

Englezos 等 (1987) 提出了一个计算水合物晶核临界尺寸的公式, 该公式如下:

$$r_c = - \frac{2 V_h}{\mu} \quad (19)$$

式中 V_h 是气体水合物的摩尔体积, σ 是水合物的表面张力, μ 是溶液中形成 1 摩尔水合物晶体的化学位变化, 可由下式计算:

$$\mu = RT \left[\ln \left(\frac{f_g}{f_e} \right) + \frac{n_w V_w (P - P_e)}{RT} \right] \quad (20)$$

式中 f_g 为过饱和溶液中气体组分在突变点处的逸度, f_e 表示平衡逸度, n_w 、 V_w 分别表示液态水的摩尔数和体积。

在表面活性剂存在条件下, 由于表面活性剂的表面增溶作用, 使得水气界面层的界面张力极大的减小。根据临界成核半径公式, 水合物表面张力减小, 临界成核半径也相应地减小, 分子簇能在更短的时间内跨越临界尺寸这一障碍成为晶核继而自发生长成水合物晶体。

表面活性剂加速天然气水合物生成的因素有两

个：一是通过增强水中的氢键，加速水中环形水分子构型的产生，对于水合物的形成，这些环形水分子的形成速率和数量具有较大的影响，从而加速水合物单晶的形成，进而加速水合物生成速率；二是降低水气界面层的界面张力，使气体分子进入水气界面层的阻力变小，从而加速气体分子在水气界面层达到饱和状态并快速形成气泡，为水合物的形成奠定基础。

4 结 语

从文献可以看出水合物动力学的研究越来越深入，但由于水合物生成的苛刻条件，导致对生成过程中的各种现象仍没有一个清楚的认识。水合物的生长动力学模型的建立同样也是以许多假设为前提，并且绝大部分的动力学模型为半经验模型或只考虑水合物形成时的质量传递过程，而忽略了生成中热量传递的作用。另外，一般的生长动力学模型的建立是局限在其特定的实验条件与结果范围内，其应用范围有很大的局限性，故可得到如下一些结论。以计算机分子模拟技术等分析手段进行微观成核、生长的研究将是今后研究的重点。采用核磁共振波谱仪、X射线、Raman光谱等先进的微观仪器研究水合物形成动力学的微观机理。研究含表面活性剂体系中水合物的生成动力学机理也是一个有价值的方向，对促进水合物的生成有着重大意义。在冰点以下的动力学研究中，产物层的扩散控制模型将是主流，但有待于进一步研究产物层与反应的冰存在形式。

参考文献：

- [1] 史斗, 郑军卫. 世界天然气水合物研究开发现状和前景 [J]. 地球科学进展, 1998, 14 (4): 330 - 338.
- [2] 孙萍. 天然气水合物——二十一世纪的新能源 [J]. 海洋地质动态, 1998, (12): 3 - 5.
- [3] Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gas [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1998. 65 - 132.
- [4] Skovborg P, Ng H J, Rasmussen P, et al. Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates [J]. Chem Eng Sci, 1993, 48 (3): 445 - 453.
- [5] 张文玲, 李海国, 刘芙蓉, 等. 水合物储运天然气技术的研究进展 [J]. 天然气工业, 2000, 20 (3): 95 - 98.
- [6] 孙志高, 樊栓狮, 郭开华, 等. 气体水合物储运天然气技术与发展 [J]. 化工进展, 2001, (1): 9 - 12.
- [7] 孙长宇, 陈光进, 郭天民. 水合物成核动力学研究现状 [J]. 石油学报, 2001, 22 (4): 82 - 86.
- [8] Englezos P, Kalogerakis N, Bishnoi P R, et al. Kinetics of Formation of Methane and Ethane Gas Hydrates [J]. Chem Eng Sci, 1987, 42: 2 647 - 2 658.
- [9] Vysniauskas A, Bishnoi P R. A Kinetics Study of Methane Hydrate Formation [J]. Chem Eng Sci, 1983, 38 (7): 1 061 - 1 072.
- [10] Bishnoi P R, Natarajan V. Formation and decomposition of gas hydrates [J]. Fluid Phase Equilib, 1996, 117: 168 - 177.
- [11] Lekvam A, Ruoff P. Kinetics and mechanism of methane hydrate formation and decomposition in liquid water - description of hysteresis [J]. J Cryst Growth, 1997, 179 (3/4): 558 - 560.
- [12] Lekvam K, Ruoff P. Reaction kinetics simulations of methane hydrate formation in liquid water [J]. Ann N Y Acad Sci, 1994, 715: 558 - 560.
- [13] Skovborg P, Rasmussen P. A Mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates [J]. Chem Eng Sci, 1994, 49 (8): 1 131 - 1 143.
- [14] Collett T S, Kuuskraa D A. Hydrates contain vast store of world gas resources [J]. Oil & Gas Journal, 1998, 15: 90 - 95.
- [15] 陈光进, 郭天民. 水合物生成过程的热力学研究 [J]. 石油大学学报 (自然科学版), 1995, 19 (增刊): 88 - 91.
- [16] Guang - Jin Chen, Tian - Min Guo. Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts [J]. Fluid Phase Equilibria, 1996, 122: 43 - 65.
- [17] Sloan E D, Fleyfel J F. A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice [J]. AIChE J, 1991, 37 (9): 1 281 - 1 292.