

多孔介质中甲烷水合物的分解特性

张郁, 吴慧杰, 李小森, 陈朝阳, 李刚, 曾志勇

(中国科学院广州能源研究所, 可再生能源与天然气水合物重点实验室,
中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广州 510640)

摘要 利用定容降压方法测定了在不同多孔介质中甲烷水合物的分解实验数据, 所使用的多孔介质平均孔径分别为 9.03, 12.95, 17.96 和 33.20 nm, 其中孔径为 12.95 nm 的多孔介质采用了 3 个粒径范围, 分别为 0.105 ~ 0.150, 0.150 ~ 0.200 和 0.300 ~ 0.450 mm; 其它孔径的多孔介质的粒径范围为 0.105 ~ 0.150 mm. 在封闭的条件下测定了不同温度与不同初始生成压力下甲烷水合物的分解实验数据(实验温度范围为 269.15 ~ 278.15 K, 初始生成压力范围为 4.1 ~ 11.0 MPa), 结果表明, 水合物的分解速度随着初始生成压力的增加和水浴温度的降低而升高, 也随孔径的增加而升高, 但随多孔介质粒径的增大而降低. 在孔径较大和分解温度较低时, 多孔介质中水合物分解引起的温度降低会使水结冰, 从而减缓水合物的分解速度.

关键词 甲烷水合物; 分解特性; 多孔介质

中图分类号 O643.12

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)09-1848-07

甲烷水合物是一种由甲烷气体在一定的温度和压力下与水作用生成的一种非固定化学计量的笼型晶体化合物. 标准状态下一体积的甲烷水合物可含有 164 体积的甲烷气体. 甲烷水合物在世界范围内的海底与冻土地带广泛存在, 被认为是未来石油与天然气的替代资源. 同时甲烷水合物还与全球的气候变化及地质灾害有着十分密切的关系^[1~3]. 为了对这种巨大的能源进行开发, 各国的研究者提出了很多方法, 如注热开采法^[4]、降压法^[5]、注化学剂法^[6,7]和二氧化碳置换法^[8]等. 在这些方法中, 最早被提出的降压法^[9]具有独特的优点. 由于天然气水合物主要存在于海底沉积物中, 为了发展和改进甲烷水合物的开采方法, 对多孔介质中甲烷水合物分解特性的研究显得尤为重要.

水合物分解特性的研究主要集中在纯水体系中. Kim 等^[10]在 274 ~ 283 K 和 0.17 ~ 6.97 MPa 条件下利用带搅拌的反应釜进行了甲烷水合物分解动力学研究, 结果表明, 水合物的分解速度与颗粒表面积及分解逸度与相平衡逸度的差呈正比关系. Clarke 与 Bishnoi^[11~13]测定了冰点以上甲烷水合物、乙烷水合物和甲烷/乙烷水合物的分解速率常数. 近年来, 对多孔介质中气体水合物也有研究报道, 但主要集中在相平衡方面^[14~18]. Liang 等^[19]测定了甲烷水合物在活性炭中的分解动力学数据, 结果显示, 甲烷水合物在活性炭中的分解速度非常快, 该研究组同时建立了描述甲烷水合物在活性炭中分解动力学的数学模型. Yousif 等^[20]利用一维模型研究了多孔介质中水合物的分解动力学, 发现当多孔介质中水合物的分解速度较大时能够引起明显的温度降低, 当分解温度接近冰点时会使体系中的水结冰, 从而中断分解过程, 但没有对多孔介质的粒径特性进行研究. 海底沉积物一般具有不同的孔径和粒径, 多孔介质的特性对水合物的生成和分解有着重要的影响, 考察多孔介质的特性对甲烷水合物的分解过程的影响乃至甲烷水合物开采技术的研究显得尤为重要.

本文在水浴温度为 269.15 ~ 278.15 K, 初始生成压力范围为 4.1 ~ 11.0 MPa 的静止条件下, 测定了甲烷水合物在不同孔径与粒径多孔介质中的分解特性数据(压力-时间关系), 研究了在多孔介质中体系的温度、初始生成压力、多孔介质平均孔径与粒径对甲烷水合物分解特性的影响.

收稿日期: 2010-01-14.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20773133, 50874098)、中科院知识创新工程重要方向项目(批准号: KGCX2-YW-3X6)、中科院重大科研装备项目(批准号: YZ200717)、广东省科技计划项目(批准号: 2009B050600006)、国家“八六三”计划项目(批准号: 2006AA09A209)和国家“九七三”计划项目(2009CB219507)资助

联系人简介: 李小森, 男, 博士, 研究员, 主要从事气态水合物基础和应用技术研究. E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn

1 实验部分

1.1 实验装置

图 1 给出了实验系统示意图. 实验系统主要由供液模块、稳压供气模块、反应釜、环境模拟模块和数据采集模块组成. 供液模块主要包括电子天平和平流泵, 电子天平为 Sartorius BS2202S 型, 量程 2200 g, 测量精度 0.01 g, 用于精确测量注入反应釜的液体质量; 2PB00C 型平流泵为北京卫星制造厂产品, 流量范围 0~9.99 mL/min, 压力范围 0~20 MPa. 稳压供气模块包括甲烷气瓶、压力调节阀、稳压器和储气罐(储气罐体积为 1091 mL) 等. 不锈钢反应釜耐压 20 MPa, 有效体积为 416 mL. 反应釜内装有温度传感器和压力传感器, 分别实时记录反应釜内温度和压力随时间的变化情况. 其中, 温度传感器为 Pt1000 铂电阻, 精度范围 ± 0.05 °C; 压力传感器量程 20 MPa, 精度范围 $\pm 0.25\%$. 实验所用气体为体积分数 99.9% 的纯甲烷气体, 由佛山豪文气体有限公司提供. 实验开始前先进行纯体系下甲烷水合物相平衡条件的测定. 实验结果(图 2)与文献 [21] 中的数据吻合, 表明系统的实验结果是可靠的. 在多孔介质中甲烷水合物的分解实验采用不同粒径与孔径的硅胶, 多孔介质的详细参数列于表 1. 在实验中, 首先使用与多孔介质中孔隙体积相同的去离子水与多孔介质充分混合, 搅拌均匀后封闭静置 5 d, 以保证去离子水均被多孔介质吸收. 对于不同孔径的多孔介质, 实验过程中要确保多孔介质的含水量相同(均为 148 g), 同时移动反应釜底部的活塞以保证反应釜中的气体体积相同(208.4 mL). 实验过程中, 平均孔径为 9.03, 12.95, 17.96 和 33.20 nm 的多孔介质质量分别为 162.1, 138.3, 124.4 和 112.1 g.

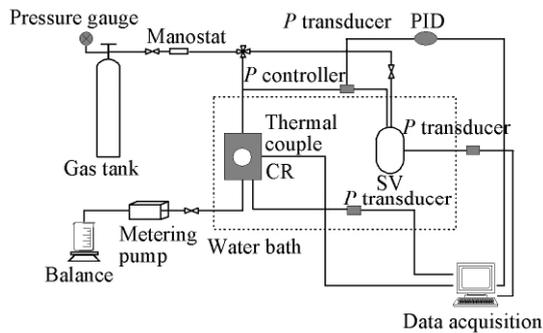


Fig. 1 Sketch of the experimental apparatus

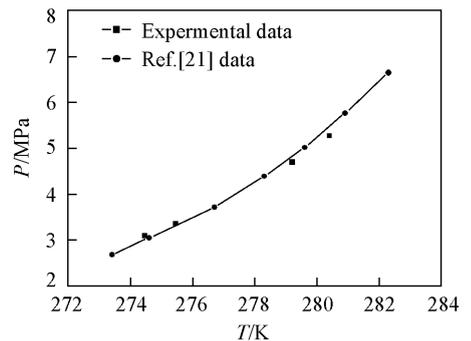


Fig. 2 Comparison of experimental equilibrium pressure of methane hydrate

Table 1 Parameters of porous media

Pore diameter/nm	Particle diameter/mm	Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
9.03	0.105—0.150	0.86	496.5
12.95	0.105—0.150	1.07	442.9
	0.150—0.200		
	0.300—0.450		
17.96	0.105—0.150	1.19	359.8
33.2	0.105—0.150	1.32	217.4

1.2 实验过程

实验在多孔介质中水合物四相点 T_{Q1} [水合物(H)–水(L_w)–冰(I)–气(V)] 以上进行, 四相点由 Li 等^[22] 计算. 对于孔径为 9.03, 12.95, 17.96 与 33.20 nm 的多孔介质, T_{Q1} 分别为 266.20, 268.28, 269.18 与 271.11 K. 实验过程中先对反应釜抽真空 2~3 h, 再用纯甲烷气体对反应釜冲洗 4~5 次, 以保证没有空气存在. 然后将水浴的温度调到预定值. 当系统温度稳定后, 通过 SV 向 CR 注入甲烷气体到预定的压力(见图 1). 反应釜中的压力随之降低, 水合物开始生成. 当反应釜中压降小于 0.01 MPa/3 h 时可以认为水合物的生成过程结束, 反应釜中的压力随时间的变化数据由电脑采集并记录.

生成过程结束后, 开始进行分解实验. 打开阀门, 将反应釜 CR 的压力迅速降低到大气压, 然后关闭阀门. 在分解过程中, 水浴温度保持恒定. 当分解进行足够长的时间后反应釜中的压力保持不变,

可以认为分解过程结束. 反应釜中的压力再一次降低到大气压以确保没有水合物的存在. 结果表明, 再次放空后, 反应釜中的压力不会再次上升, 说明水合物已经全部分解完毕.

甲烷在 t 时刻的累计摩尔量由下式^[22]给出:

$$n = P_c V_c / ZRT - P_0 V_c / Z_0 RT$$

式中, P_c 为 t 时刻反应釜中的压力; P_0 为初始分解压力, 为 0.1 MPa. T 为反应釜中的温度, 单位为 K; V_c 为反应釜中气体的体积; Z 为分解过程中气体的压缩因子; Z_0 为压力为 P_0 时气体的压缩因子.

2 结果与讨论

本文共进行了 38 组甲烷水合物在多孔介质中的分解实验, 实验条件列于表 2. 所使用多孔介质的平均孔径分别为 9.03, 12.95, 17.96 和 33.20 nm, 其中孔径为 12.95 nm 的多孔介质使用了 3 个粒径范围, 分别为 0.105~0.150, 0.150~0.200 和 0.300~0.450 mm, 其它孔径的多孔介质粒径范围为 0.105~0.150 mm. 实验的温度范围为 269.15~278.15 K, 初始生成压力范围为 4.1~11.0 MPa.

Table 2 Experimental conditions and results*

No.	T/K	P_f/MPa	Pore diameter/nm	Particle radius/mm	n_g/mol	n_0/mol	No.	T/K	P_f/MPa	Pore diameter/nm	Particle radius/mm	n_g/mol	n_0/mol
1	275.15	10.4	9.03	0.105—0.150	0.058	0.227	20	276.15	9.4	12.95	0.150—0.200	0.140	0.313
2	276.15	9.4			0.022	0.101	21	277.15	9.4			0.090	0.238
3	276.15	10.4			0.043	0.111	22	269.15	5.1		0.300—0.450	0.049	0.110
4	276.15	11.0			0.083	0.203	23	271.15	6.1			0.129	0.233
5	277.15	10.4			0.020	0.102	24	276.15	7.4			0.040	0.125
6	269.15	4.1	12.95	0.105—0.150	0.040	0.096	25	276.15	8.4			0.088	0.204
7	269.15	5.1			0.134	0.210	26	276.15	9.4			0.215	0.320
8	271.15	6.1			0.127	0.246	27	277.15	9.4			0.129	0.225
9	275.15	9.4			0.180	0.420	28	278.15	9.4			0.044	0.157
10	276.15	7.4			0.022	0.100	29	275.15	9.4	17.96	0.105—0.150	0.315	0.490
11	276.15	8.4			0.065	0.200	30	276.15	7.4			0.112	0.245
12	276.15	9.4			0.134	0.314	31	276.15	8.4			0.186	0.333
13	277.15	9.4			0.079	0.240	32	276.15	9.4			0.268	0.427
14	269.15	4.1		0.150—0.200	0.057	0.102	33	277.15	9.4			0.200	0.361
15	269.15	5.1			0.135	0.207	34	275.15	7.4	33.20	0.105—0.150	0.222	0.385
16	271.15	6.1			0.130	0.250	35	276.15	7.4			0.180	0.337
17	275.15	9.4			0.217	0.400	36	276.15	8.4			0.279	0.457
18	276.15	7.4			0.019	0.110	37	276.15	9.4			0.363	0.570
19	276.15	8.4			0.065	0.210	38	277.15	7.4			0.138	0.287

* P_f is the initial formation pressure; n_0 is the mole of methane in the hydrate at the beginning of the dissociation; n_g is the mole of methane collected after the hydrate dissociation.

2.1 初始生成压力对分解的影响

图 3 给出了在水浴温度为 276.15 K, 初始生成压力为 7.4~9.4 MPa 下不同初始生成压力时分解摩尔量及转化率随时间的变化关系, 分别对应于表 2 中 Nos. 10~12. 实验所用多孔介质平均孔径为 12.95 nm, 粒径为 0.105~0.150 mm. 在本实验中, 水合物的分解可以分为两个阶段: 第一阶段, 反应釜中的压力被快速释放到大气压, 约 1 min, 水合物分解产生的甲烷被释放到大气中, 这部分甲烷的摩尔量由 $n_0 - n_g$ 计算, 其中 n_0 为水合物生成过程中甲烷气体的消耗量, n_g 为分解结束后反应釜中采集到的甲烷摩尔量; 第二阶段, 反应釜关闭, 分解产生的甲烷被收集到反应釜中, 这部分的甲烷摩尔量根据反应釜中的压力变化利用 Li 等^[22]的状态方程计算. 分解过程的两个阶段可以从图 3 中初始生成压力为 9.4 MPa 的谱线中看出. 在图 3 中, n 为 t 时刻水合物分解产生的甲烷摩尔量, x 为 t 时刻水合物分解转化率, 根据 n/n_0 计算. 从图 3 和表 2 可以看出, 分解的甲烷总摩尔量随着初始生成压力的升高而增加, 这是因为在较高的初始生成压力与相同水浴温度下, 将有更多的水合物在多孔介质中生成. 从图 3 还可以看出, 甲烷的分解速度随着初始生成压力的上升而升高, 这是由于在相同的分解条件下, 甲烷的分解速度随着水合物量的增加而增大. 然而, 转化率随着初始生成压力的上升而降低, 这是由

于在相同的转化率下, 较高累积摩尔量具有较高的反应釜压力, 使分解的驱动力减小. 在其它不同初始生成压力的实验中也发现同样的现象.

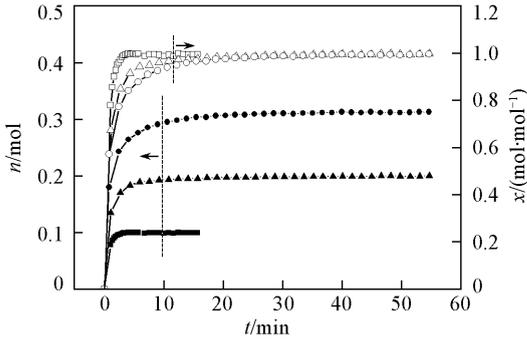


Fig. 3 Cumulative moles of dissociated methane and the conversion of methane hydrate vs time of the experiments at the bath temperature of 276.15 K in the porous media with the mean pore diameter of 12.95 nm and the particle diameter range of 0.105—0.150 mm

P/MPa : ■, □ 7.4; ▲, △ 8.4; ●, ○ 9.4.

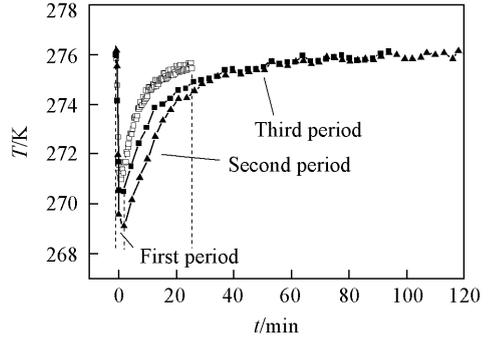


Fig. 4 Temperature change vs time of the experiments at the bath temperature of 276.15 K in the porous media with the mean pore diameter of 12.95 nm and the particle diameter range of 0.105—0.150 mm

P/MPa : ■, □ 7.4; ▲, △ 8.4; ●, ○ 9.4.

图4给出了表2中Nos. 10~12条件下分解过程中反应釜内温度随时间的变化曲线. 从图4可以看出, 反应釜中的温度在分解过程中一直低于水浴温度. 温度的变化曲线可以分为3个阶段: 第一阶段, 反应釜中的温度在短时间内明显降低, 对于Nos. 10~12分别在1.6, 1.8与1.9 min左右降低到最低温度. 在此过程中, 由于反应釜中压力降低到大气压, 多孔介质中的水合物开始迅速分解为水与甲烷气体, 水合物分解及气体节流效应需要大量的热量, 并且所需的热量大于水浴传导给反应釜的热量, 因此造成了反应釜中温度的降低. 从图4还可以看出, 反应釜中的最低温度随着初始生成压力的上升而降低; 第二阶段, 水合物的分解继续进行而反应釜的温度逐渐升高, 这是由于在此阶段中, 水合物分解所吸收的热量小于从水浴传导给反应釜中的热量; 第三阶段, 水合物的分解已经结束, 反应釜中的温度继续升高直至与水浴温度相同. 图5给出了表2中No. 12条件下反应釜内温度3个变化阶段. 从图5可以看出, 对于相同的水浴温度, 某时刻反应釜中的温度随着初始生成压力的上升而降低, 这是由于对较高的初始生成压力, 多孔介质中有较多的水合物生成, 而其分解则需要吸收更多的热量, 在其它不同初始生成压力的实验中也得到同样的实验现象.

2.2 水浴温度对分解的影响

图5给出了在初始生成压力为9.4 MPa, 不同的水浴温度下甲烷分解累积摩尔量及转化率随时间的变化曲线, 分别对应于表2中Nos. 9, 12和13条件. 实验所用的多孔介质平均孔径为12.95 nm, 粒径范围为0.105~0.150 mm. 从图5和表2可以看出, 分解后总的甲烷摩尔量随着水浴温度的降低而增加. 甲烷产生的速率也随着水浴温度的降低而增加. 这是由于对相同的初始生成压力, 在较低的水浴温度下, 将有更多甲烷形成水合物, 而甲烷分解的速率则随着水合物量的增加而增大. 然而, 水合物的转化率速度随着水浴温度的升高而加快, 这可能是由于水合物的分解速率常数与气体扩散常数均随着温度的升高而加快之故.

图6给出了表2中Nos. 9, 12和13条件下的分解过程中反应釜中温度随时间的变化曲线. 反应釜内温度在整个分解过程中同样可以分为3个阶段. 对于Nos. 9, 12与13条件, 反应釜内的温度分别在2.2, 2.0与1.9 min时达到最低值. 对于相同的初始生成压力, 分解过程中反应釜中的温度及最低温度均随着水浴温度的升高而升高, 在其它孔径与粒径多孔介质的实验中也观察到同样的实验现象.

2.3 粒径对分解的影响

为了研究不同粒径范围的多孔介质对甲烷水合物分解速度的影响, 选取粒径范围分别为0.300~0.450, 0.150~0.200和0.105~0.150 mm的多孔介质进行了实验, 多孔介质的平均孔径为12.95 nm.

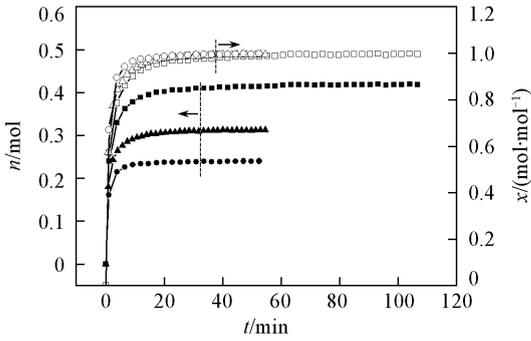


Fig. 5 Cumulative moles of dissociated methane and the conversion of methane hydrate vs time of the experiments at the initial formation pressure of 9.4 MPa in the porous media with the mean pore diameter of 12.95 nm and the particle diameter range of 0.105—0.150 mm

T/K : ■, □ 275.15; ▲, △ 276.15; ●, ○ 277.15.

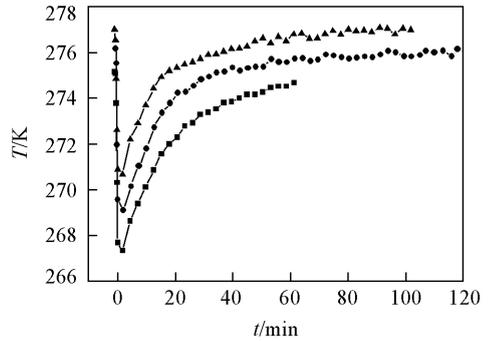


Fig. 6 Temperature change vs time of the experiments at the initial formation pressure of 9.4 MPa in the porous media of the mean pore diameter of 12.95 nm and the particle diameter range of 0.105—0.150 mm

T/K : ■, □ 275.15; ▲, △ 276.15; ●, ○ 277.15.

图7给出了表2中Nos. 12, 20和26条件下的甲烷累计摩尔量随时间的变化曲线(实验的初始生成压力为9.4 MPa, 水浴温度为276.15 K). 从图7和表2可以看出, Nos. 12, 20与26的实验数据基本相同, 说明对于相同的初始生成压力与水浴温度, 多孔介质中生成甲烷水合物的量受多孔介质粒径大小的影响很小. 从图7可以看出, 甲烷水合物的分解速度随着多孔介质粒径的增加而变慢, 并且粒径为0.300~0.450 mm的多孔介质中, 甲烷的产生速率明显较低. 图7同时给出了表2中Nos. 12, 20与26条件下水合物转化率随时间的变化曲线. 从图7可以看出, 水合物的转化速率也随着粒径的减小而提高. 实验表明, 多孔介质的粒径对水合物的分解速率以及转化率速度有明显影响. 原因在于随着多孔介质粒径的增大, 多孔介质颗粒表面的比表面积减小. 在其它初始生成压力与水浴温度的实验中也观察到同样的现象.

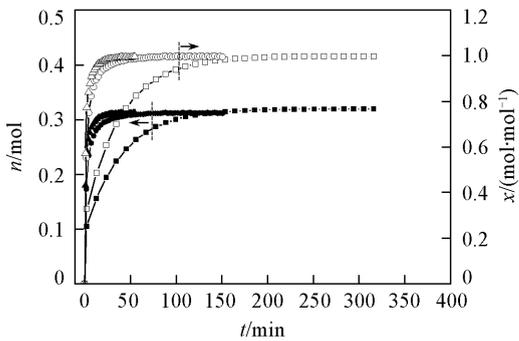


Fig. 7 Cumulative moles of dissociated methane and the conversion of methane hydrate vs time of the experiments at the temperature of 276.15 K and the initial formation pressure of 9.4 MPa in the porous media with the mean pore diameter of 12.95 nm

Particle diameter range/mm: ▲, △ 0.105—0.150; ●, ○ 0.150—0.200; ■, □ 0.300—0.450.

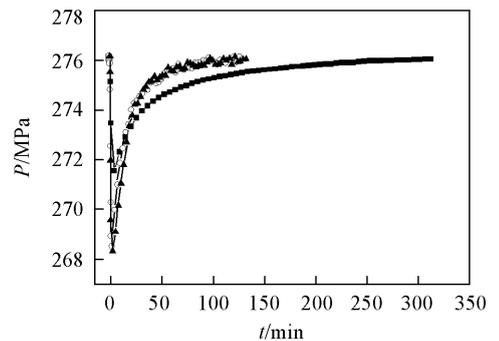


Fig. 8 Temperature change vs time of the experiments at the temperature of 276.15 K and the initial formation pressure of 9.4 MPa in the porous media with the mean pore diameter of 12.95 nm

Particle diameter range/mm: ■, □ 0.105—0.150; ○, □ 0.150—0.200; ▲, △ 0.300—0.450.

图8给出了表2中Nos. 12, 20与26条件下的分解过程中反应釜中温度随时间的变化曲线. 对于Nos. 12, 20与26条件下, 在温度变化的第一阶段, 反应釜中的温度分别在2.7, 2.0与1.9 min时降到最低值. 从图8可以看出, 对于相同的初始生成压力与水浴温度, 反应釜中的最低温度随着粒径的增加而升高, 然而在达到最低温度之后, 对于较大粒径的多孔介质, 温度的升高比较缓慢, 这是由于水

合物的分解速度较慢, 分解持续过程较长造成的. 在其它初始生成压力与水浴温度的实验中也观察到同样的现象.

2.4 平均孔径对分解的影响

研究了不同的平均孔径对多孔介质中水合物分解特性的影响. 实验所采用的多孔介质粒径为 0.105 ~ 0.150 mm, 平均孔径分别为 9.03, 12.95, 17.96 与 33.20 nm. 由于多孔介质中水合物的平衡分解压力随着孔径的减小而升高^[21], 在相同的水浴温度与初始生成压力下, 9.03 nm 孔径的多孔介质中生成的水合物量是最少的. 为了保证能够生成足够量的水合物, 对于 9.03 nm 孔径的多孔介质, 使用了 9.4 ~ 11.0 MPa 的较高初始生成压力, 并对水浴温度为 276.15 K 和初始生成压力为 9.4 MPa 下的实验进行了比较.

图 9 给出了表 2 中 Nos. 2, 12, 32 与 37 条件下的甲烷累积摩尔量与水合物转化率随时间的变化曲线, 实验的初始生成压力为 9.4 MPa, 水浴温度为 276.15 K. 从图 9 可以看出, 对于相同的初始生成压力与水浴温度, 分解后总的甲烷摩尔量随着孔径的增加而增加. 甲烷的分解生成速率也随着孔径的增加而增大. 这是由于对较大的平均孔径, 水合物的平衡生成压力较低, 有更多的水合物在多孔介质中生成, 水合物分解也会产生更多的甲烷气体. 从图 9 还可以看出, 水合物的转化速率随着孔径的增加而降低. 这是由于在相同的转化率下, 对于较大的孔径, 水合物的平衡分解压力较低, 水合物分解的驱动力较小. 从图 9 还可以看出, 分解过程持续的时间随着平均孔径的增大而增加. 对于孔径为 17.96 和 33.20 nm 的多孔介质中水合物的四相点 [水合物 (H) - 水 (L_w) - 冰 (I) - 气 (V)] 温度分别为 269.18 和 271.11 K, 接近分解过程中反应釜中的最低温度. 由于所用的多孔介质有一个孔径的分布范围, 所以分解过程中由于温度的降低使得多孔介质较大的孔隙中的水低于四相点温度而结冰, 从而阻止了水合物的分解, 使得孔径 17.96 和 33.20 nm 的多孔介质中水合物分解速度比其它孔径的实验明显变慢, 分解过程也明显变长.

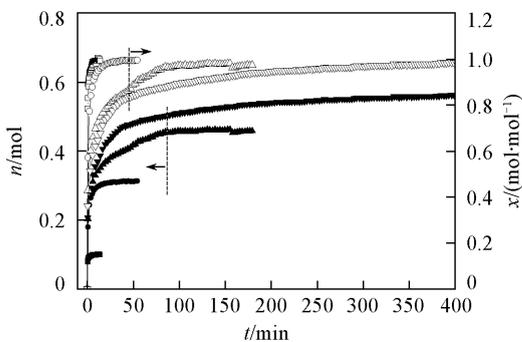


Fig. 9 Cumulative moles of dissociated methane and the conversion of methane hydrate vs time of the experiments at the temperature of 276.15 K and the initial formation pressure of 9.4 MPa in the porous media with the particle diameter range of 0.105—0.150 mm

Pore diameter/nm: ■, □ 9.03; ●, ○ 12.95; ▲, △ 17.96; ▼, ▽ 33.20.

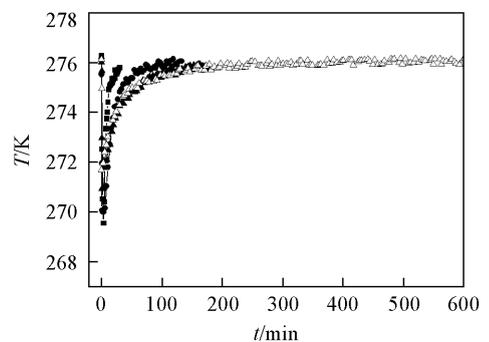


Fig. 10 Temperature change vs time of the experiments at the temperature of 276.15 K and the initial formation pressure of 9.4 MPa in the porous media with the particle diameter range of 0.105—0.150 mm

Pore diameter/nm: ■ 9.03; ● 12.95; ▲ 17.96; ▽ 33.20.

图 10 给出了表 2 中 Nos. 2, 12, 32 与 37 条件下的分解过程中反应釜内温度随时间的变化曲线. 对于 Nos. 2, 12, 32 与 37 条件, 在温度变化的第一阶段, 反应釜中的温度分别在 1.6, 2.7, 0.8 与 0.5 min 时降到最低值. 从图 10 可以看出, 分解过程中最低温度随着平均孔径的增大而升高. 这是因为相同实验条件下水合物生成结束后系统中的压力随着孔径的减小而增大, 当系统中压力降低到大气压时, 较高的压降引起了较高的温度降低. 当温度达到最小值, 反应釜中温度开始逐渐升高, 对于较小孔径的多孔介质, 温度升高的更快. 在其它的水浴温度与初始生成压力的实验中也可以观察到同样的实验现象.

参 考 文 献

- [1] Sean W. Y. , Sato T. , Yamasaki A. , Kiyono F. . *AIChE J.* [J] , 2007 , **53** (1) : 262—274
- [2] Koh C. A. , Sloan E. D. . *AIChE J.* [J] , 2007 , **53** (7) : 1636—1643
- [3] Makogon Y. F. , Holditch S. A. , Makogon T. Y. . *J. Pet. Sci. Eng.* [J] , 2007 , **56** : 14—31
- [4] Castaldi M. J. , Zhou Y. , Yegulalp T. M. . *J. Pet. Sci. Eng.* [J] , 2007 , **56** : 176—185
- [5] Ahmadi G. , Ji C. , Smith D. H. . *Energy Convers. Manage.* [J] , 2007 , **48** : 2053—2068
- [6] Li G. , Li X. S. , Tang L. G. , Zhang Y. . *Energy Fuels* [J] , 2007 , **21** : 3388—3393
- [7] Li X. S. , Wan L. H. , Li G. , Li Q. P. , Chen Z. Y. , Yan K. F. . *Ind. Eng. Chem. Res.* [J] , 2008 , **47** : 9696—9702
- [8] Lee H. , Seo Y. , Seo Y. T. , Moudrakovski I. L. , Ripmeester J. A. . *Angew. Chem. Int. Ed.* [J] , 2003 , **42** : 5048—5051
- [9] Makogon Y. F. , Holditch S. A. , Makogon T. Y. . *Oil & Gas J.* [J] , 2005 , **7** (2) : 43—47
- [10] Kim H. C. , Bishnoi P. R. , Heidemann R. A. , Rizvi S. S. H. . *Chem. Eng. Sci.* [J] , 1987 , **42** (7) : 1645—1653
- [11] Clarke M. , Bishnoi P. R. . *Chem. Eng. Sci.* [J] , 2000 , **55** (21) : 4869—4883
- [12] Clarke M. A. , Bishnoi P. R. . *Can. J. Chem. Eng.* [J] , 2001 , **79** : 143—147
- [13] Clarke M. A. , Bishnoi P. R. . *Chem. Eng. Sci.* [J] , 2001 , **56** (16) : 4715—4724
- [14] Clarke M. A. , Pooladi-Darvish M. , Bishnoi P. R. . *Ind. Eng. Chem. Res.* [J] , 1999 , **38** (6) : 2485—2490
- [15] Anderson R. , Llamedo M. , Tohidi B. , Burgass R. W. . *J. Phys. Chem. B* [J] , 2003 , **107** (15) : 3507—3514
- [16] Zhang W. , Wilder J. W. , Smith D. H. . *AIChE J.* [J] , 2002 , **48** (10) : 2324—2331
- [17] Seshadri K. , Wilder J. W. , Smith D. H. . *J. Phys. Chem. B* [J] , 2001 , **105** (13) : 2627—2631
- [18] Uchida T. , Ebinuma T. , Ishizaki T. . *J. Phys. Chem. B* [J] , 1999 , **103** (18) : 3659—3662
- [19] Liang M. Y. , Chen G. J. , Sun C. Y. , Yan L. J. , Liu J. , Ma Q. L. . *J. Phys. Chem. B* [J] , 2005 , **109** (40) : 19034—19041
- [20] Yousif M. H. , Sloan E. D. . *SPE Reservoir Eng.* [J] , 1991 , **6** (4) : 452—458
- [21] Adisasmito S. , Frank R. J. , Sloan E. D. . *J. Chem. Eng. Data* [J] , 1991 , **36** : 68—71
- [22] Li X. S. , Zhang Y. , Li G. , Chen Z. Y. , Yan K. F. , Li Q. P. . *J. Chem. Thermodyn.* [J] , 2008 , **40** : 1464—1474

Dissociation Behavior of Methane Hydrate in Porous Media

ZHANG Yu , WU Hui-Jie , LI Xiao-Sen^{*} , CHEN Zhao-Yang , LI Gang , ZENG Zhi-Yong
*(Guangzhou Center for Gas Hydrate Research , Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate ,
 Guangzhou Institute of Energy Conversion , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510640 , China)*

Abstract The dissociation behavior of methane hydrate in the porous media were studied when the temperature was above the quadruple phase [Hydrate(H) -Water(L_w) -Ice(I) -Vapor(V)] point temperature. The silica gels were applied as the porous media for the experiments , in which the diameter ranges of the silica gel particles were 0. 105—0. 150 , 0. 150—0. 200 and 0. 300—0. 450 mm , and the mean pore diameters , 9. 03 , 12. 95 , 17. 96 and 33. 20 nm , respectively. The dissociation experiments were carried out by depressurization in the temperature range of 269. 15—278. 15 K and the initial formation pressure range of 4. 1—11. 0 MPa. The experiments indicated that the dissociation rate of methane increases with the increase of the initial formation pressure , the decrease of the bath temperature , the decrease of the particle range and the increase of the mean pore diameter. For relative big the particle diameter , the water in some pores becomes ice in the dissociation process , which makes the dissociation process relatively slow.

Keywords Methane hydrate; Dissociation; Porous media

(Ed. : V , G)