

## 微波场中乙烷及丙烷气体水合物的分解特性

何松<sup>1,2,3</sup> 梁德青<sup>1,2,\*</sup> 李栋梁<sup>1,2</sup> 马隆龙<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640;

<sup>2</sup>中国科学院广州能源研究所, 天然气水合物研究中心, 广州 510640; <sup>3</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 研究了 2.45 GHz 微波场中 I 型乙烷水合物及 II 型丙烷水合物的热激分解过程, 基于晶体表面两步分解机制的动力学模型, 结合传热传质分析了其分解特性。结果表明: 水合物在微波场中的加热分解是一个与实际微波电磁场相互耦合的过程, 微波体积加热的特点强化了水合物颗粒表层的传热传质过程, 时间累积的热效应增大了水合物晶体破解速率; 在 120 至 540 W 入射功率下, 乙烷、丙烷水合物气化速率分别达到  $0.109\text{--}0.400\text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$  及  $0.090\text{--}0.222\text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在一定范围内增大微波功率可显著提高水合物分解速率, 其中乙烷水合物一直处于功率主控区, 丙烷水合物更早进入功率和分解动力机制共同控制区。

**关键词:** 水合物; 乙烷; 丙烷; 微波; 分解

**中图分类号:** O642

## Decomposition Characteristics of Ethane Hydrate and Propane Hydrate by Microwave Heating

HE Song<sup>1,2,3</sup> LIANG De-Qing<sup>1,2,\*</sup> LI Dong-Liang<sup>1,2</sup> MA Long-Long<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China; <sup>2</sup>Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China; <sup>3</sup>Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

**Abstract:** The decomposition of type I ethane hydrate and type II propane hydrate stimulated by 2.45 GHz microwave (MW) were experimentally investigated. The decomposition characteristics of the hydrates under MW heating were analyzed based on the two-step dissociation mechanism accompanied by heat and mass transfer at the crystal surface. Results show that the decomposition behavior of the gas hydrate during MW heating is coupled with the real-time electromagnetic field. Volumetric heating enhances the heat and mass transfer process at the surface layer of the hydrate particles. The time-accumulated thermal effect of MW heating promotes the destruction of the clathrate host lattice. The average decomposition rates of ethane hydrate and propane hydrate obtained in this work range from  $0.109$  to  $0.400\text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$  and from  $0.090$  to  $0.222\text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectively, under incident MW power that ranges from 120 to 540 W. We conclude that the average decomposition rates of ethane hydrate and propane hydrate are faster as the MW power increases within a certain range. The decomposition rates of ethane hydrate are mainly controlled by the MW power. In contrast, the decomposition rates of propane hydrate are controlled by both the MW power and the kinetic mechanism under relatively higher power.

**Key Words:** Hydrate; Ethane; Propane; Microwave; Decomposition

Received: December 8, 2009; Revised: March 15, 2010; Published on Web: May 4, 2010.

\*Corresponding author. Email: liangdq@ms.giec.ac.cn; Tel/Fax: +86-20-87057669.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50676097, 50876107) and National Key Basic Research Program of China (973) (2009CB219504).

国家自然科学基金(50676097, 50876107)和国家重点基础研究发展计划项目(973) (2009CB219504)资助

天然气水合物是在低温高压条件下由水和天然气组成的类冰的、非化学计量的笼形结晶化合物,遇火即可燃烧,俗称“可燃冰”,它是 21 世纪最具开发前景的替代能源<sup>[1]</sup>,一些发达国家正积极研究天然气水合物资源的开发和利用.  $1 \text{ m}^3$  的天然气水合物可以储存约  $180 \text{ m}^3$  标准状态下的天然气,因此开发天然气固态(水合物)输送与储存技术也是各国主要的研究方向之一,如何实现水合物在终端的高效再气化将是需要解决的问题. 另外,天然气管道的排阻问题也需要我们去了解强化水合物分解的相关技术.

微波是指频率为  $0.3\text{--}300 \text{ GHz}$  的电磁波,在工业中常用来做加热的微波频率为  $2.45 \text{ GHz}$  和  $915 \text{ MHz}$ . 微波作为一种特殊形式的能量,在化学工业中已取得了很多成果,在油气开发中的应用性研究也引起了人们的重视. 水合物的分解需要在处于非平衡状态的同时获得足够的分解热<sup>[2]</sup>,传统研究的分解方法有热激法、降压分解法和注化学试剂法. 热激法被认为是一种有效的产气方法,并可与降压法、注化学试剂法联合作用. 微波加热分解水合物就属于一种新颖的热激方式.

目前国内外对微波作用下气体水合物分解特性的研究较少. Fatykhov 等<sup>[3]</sup>实验研究了微波在天然气管道排阻的应用,认为微波可以使管道中水合物彻底分解,排阻速率高于环境加热分解. English 等<sup>[4]</sup>通过分子动力学模拟,认为在  $5\text{--}7500 \text{ GHz}$  的电磁波频段内,甲烷水合物晶体能够稳定存在的临界场强约  $10 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,而工业微波场强只有  $10 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  量级. 国内的张军等<sup>[5]</sup>通过实验定性研究了微波对管道中天然气水合物的作用,试验所用的微波源为  $10 \text{ GHz}$  的非工业加热波段. Li 等<sup>[6]</sup>进行了微波分解甲烷水合物的实验研究,但受实验装置限制,微波作用效果不理想.

天然气水合物结构主要有三种,即结构 I 型、II 型和 H 型. 其中的水分子通过氢键形成不同的晶穴和单晶结构,而客体分子尺寸是决定其能否形成水合物、形成何种结构水合物以及水合物组分和稳定性的重要因素<sup>[2]</sup>. 甲烷、乙烷、丙烷是天然气的主要成分,乙烷水合物为 I 型水合物,不同于甲烷的是乙烷分子只能占据其中的大晶穴,其理想分子式是  $6\text{C}_2\text{H}_6\cdot 46\text{H}_2\text{O}$ . 结构 II 型水合物晶体中的大晶穴可容纳丙烷等较大分子,其理想分子式是  $8\text{C}_3\text{H}_8\cdot 136\text{H}_2\text{O}$ ,理论储气量低于乙烷水合物. 乙烷水合物和丙烷水合物晶体中的小晶穴则都为空笼. 此外,水合物分解

反应动力学是受到传热机制控制的过程,微波加热为选择性体积加热,不同于传统的热激方式,一些微波加热化学反应还可能存在“非热效应”. 因此,对于微波气化解水合物的工业应用来说,还需要解决很多问题. 本文将通过实验研究乙烷水合物(I 型)和丙烷水合物(II 型)在工业频率  $2.45 \text{ GHz}$  微波场中的定容分解过程,进一步研究微波强化分解各类型气体水合物的热力学及动力学特征.

## 1 实验

### 1.1 实验装置及材料

整个实验装置由反应釜、微波系统、气路及水浴四部分组成<sup>[7]</sup>(图 1). 反应釜半径  $4 \text{ cm}$ <sup>[8]</sup>,容积部分高  $14.93 \text{ cm}$ ,体积  $750 \text{ mL}$ ,外围有隔热层保护. 设有威斯特中航 CYB-2S 溅射薄膜式压力传感器测量釜内压力,两个 PT-100 铠装温度传感器探头分别位于离反应釜底部 A 约为  $0.7 \text{ cm}$ 、B 约为  $8.1 \text{ cm}$  处,用以测量水合物/液相区域和主气相区域温度.

微波源产生的微波频率  $2.45 \text{ GHz}$ ,功率  $0$  至  $700 \text{ W}$  线性可调,通过 BJ-22 波导与终端反应釜连接,微波设备由广州兴兴微波提供. 通过定向耦合器及两个 GZ3-0.3 W 热敏功率传感器(上海亚美微波仪器厂)可实时测量微波入射和反射功率. 温度、压力、入射功率和反射功率等数据均通过安捷伦 34970A 数据采集仪每隔  $10 \text{ s}$  采集一次.

本实验所用材料有:十二烷基硫酸钠(SDS)为分析纯(广州化学试剂厂);实验用气由佛山华特气体厂提供,乙烷纯度为  $99.99\%$ ,丙烷纯度为  $99.8\%$ ;实

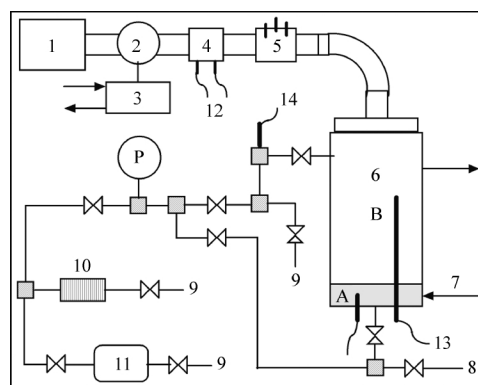


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

- (1) MW source; (2) circulator; (3) water load; (4) dual directional coupler; (5) three stub tuners; (6) vessel; (7) circulator bath; (8) solution inlet/outlet; (9) gas inlet/outlet; (10) reducer; (11) compressor; (12) power sensors; (13) PT100 thermometers; (14) pressure sensor

表 1 微波作用下气体水合物分解的实验条件及结果

Table 1 Experimental conditions and results of the gas hydrate dissociation under MW radiation

Item	Gas	$P_m/W$	$T_0/^\circ\text{C}$	$p_0/\text{MPa}$	$n_d/\text{mol}$	Hydration rate	$v_{1-3}/(\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1})$	$v_{2-3}/(\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1})$
RunE0	$\text{C}_2\text{H}_6$	—	1.6	1.12	0.335	0.77	0.100	—
RunE1		120	1.5	1.12	0.350	0.81	0.071	0.109
RunE2		230	2.0	1.14	0.350	0.81	0.125	0.218
RunE3		370	1.4	1.12	0.349	0.80	0.244	0.314
RunE4		540	1.5	1.11	0.351	0.81	0.252	0.400
RunP0	$\text{C}_3\text{H}_8$	—	-7.3	0.27	0.140	0.71	0.018	—
RunP1		120	-6.1	0.31	0.174	0.89	0.052	0.090
RunP2		230	-6.7	0.26	0.168	0.86	0.099	0.182
RunP3		370	-7.0	0.27	0.165	0.84	0.100	0.220
RunP4		540	-6.2	0.27	0.172	0.88	0.115	0.222

RunE0: ethane hydrate decomposition by bath heating; RunE1–RunE4: ethane hydrate decomposition by MW heating; RunP0: propane hydrate decomposition by bath heating; RunP1–RunP4: propane hydrate decomposition by MW heating;  $P_m$ : average incident MW power;  $T_0$ : initial hydrate temperature at  $t_0$ ;  $p_0$ : initial hydrate pressure at  $t_0$ ;  $v$ : average decomposition rate;  $n_d$ : total encaged gas

验用水为自制蒸馏水.

## 1.2 实验步骤及方法

实验前将反应釜及管路抽真空,吸入 60 mL 实验用 SDS 水溶液,向反应釜和管路充入约 0.2 MPa 的实验用气,再次抽真空.最后向釜内充入实验用气至所需压力,开启冷却水浴.由于实验为静态生成水合物,为提高反应速率和水合率,采用  $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 SDS 水溶液<sup>[8-9]</sup>,且溶液体积仅 60 mL,这样可以保证定容条件下较高的水合物样品纯度,尽量减少加热初期自由水的影响.丙烷水合物由于在  $0^\circ\text{C}$  以上的稳定区间较小,因此在  $0.5^\circ\text{C}$  生成结束后降温至  $-7.3^\circ\text{C}$  到  $-6.1^\circ\text{C}$  之间,并通过多次进气及温度振荡法以提高水合率.

分解实验条件见表 1,其中实验 RunE0、RunP0 为夹套水浴加热(间壁换热)分解水合物实验,RunE1–RunE4 为乙烷水合物分别在 4 个微波入射功率下的加热分解实验,RunP1–RunP4 为丙烷水合物分别在

4 个微波入射功率下的加热分解实验.在夹套水浴加热分解水合物实验中,水浴以约  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升温,并最终稳定在  $18.8^\circ\text{C}$ .在微波加热分解水合物实验中,夹套水浴被撤除,微波的电磁场能为主要热源.分解实验均为定容过程,温度和压力数据通过 SRK (Soave-R edlich-Kwong) 气体状态方程,可以编程计算得到各个时刻水合物累计分解释放的气体总量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 水合物分解过程

图 2 为典型的气体水合物在微波场中的加热分解过程(实验 RunE1 和 RunP1),图 3 为对应的微波吸收率及分解速率随时间的变化.记开启微波源时刻为  $t_0$ ,分解结束时刻为  $t_3$ ,整个加热分解过程可分为三个阶段:在  $t_1$  时刻前,水合物在微波场中被缓慢加热,水合物基本保持稳定(由于终端反应釜中微

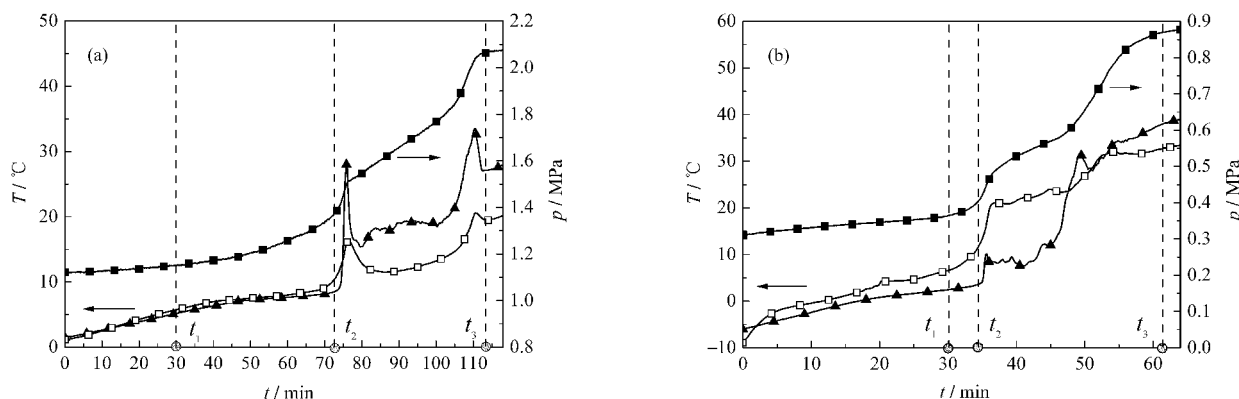


图 2 典型的气体水合物微波加热分解过程

Fig.2 Typic gas hydrate heating process under MW radiation

(a) RunE1; (b) RunP1;  $t_3-t_1$ : total decomposition period;  $t_3-t_2$ : speed-up decomposition period;

□, ▲ denote the temperature measured with two sensors.

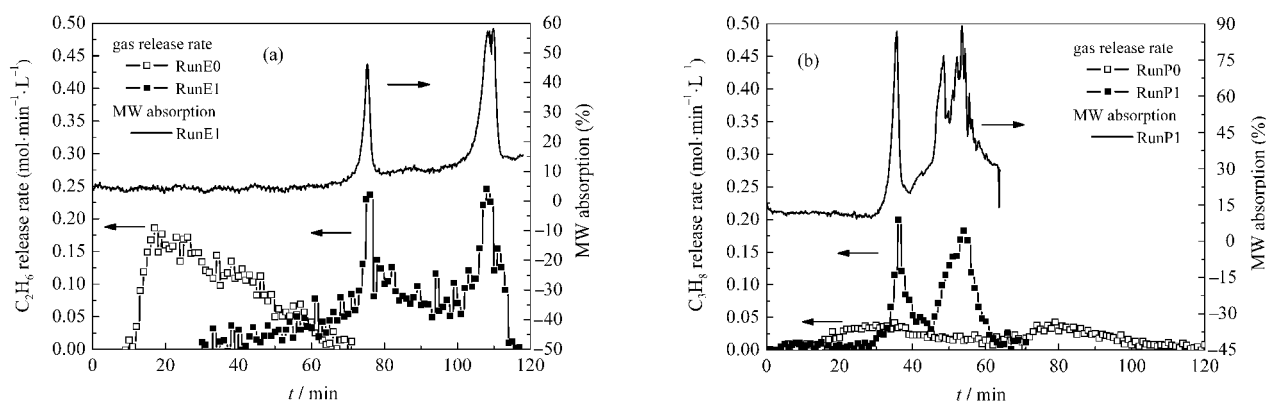


图3 气体水合物加热分解过程中微波吸收率及分解速率随时间变化

Fig.3 Change of the MW absorptivity and the dissociation rate with time during the gas hydrate heating process

(a) ethane hydrate; (b) propane hydrate

波场不均匀, 此间局部会发生少量分解, 如图 3b), 压力随温度缓慢上升.  $t_1$  至  $t_2$  时刻为初始分解段, 笼中气体缓慢解吸, 水合物分解是一个吸热反应, 因此体系升温速率减慢. 到  $t_2$  时刻, 伴随着吸收功率的突变, 水合物区域温度迅速上升, 大量气体解吸. 由于气液相温度差及分解释放的“高温”气体逸出, 气体区域温度也随之变化. 从图 3 可以看到, 本文实验中, 直到分解结束前, 共出现了两个较明显的高峰吸收段和分解产气段, 且第二个吸收高峰结束时, 水合物也基本分解结束. 以  $t_2$  时刻为分界点, 之后的过程为微波加速分解水合物阶段.

在夹套水浴加热实验中(RunE0 和 RunP0), 乙烷水合物表现出初期分解速率随水浴升温而增大, 尾声阶段速率降低的特点, 由加热壁面向水合物区域的宏观导热对水合物分解速率影响很大. 丙烷水合物的分解过程则相对稳定, 分解速率明显低于乙烷水合物(图 3). 微波加热方式为体积加热, 不同于

由外到内的热传导方式, 图 3 中, 水合物瞬时分解速率随吸收功率变化, 分解过程很大程度上依赖于水合物体系自身的介电特性变化, 并与反应釜内微波场相互作用. 因此, 微波加热分解水合物的动力学过程需要耦合实际电场强度和水合物体系介电特性, 从而决定吸收功率. 微波场中转化为水合物体系热能的功率  $P$  可以用式(1)表示:

$$P = \omega \epsilon_0 \epsilon_{\text{eff}}'' E_{\text{eff}}^2 V \quad (1)$$

其中,  $\omega$  为微波场角频率,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $\epsilon_{\text{eff}}''$  为有效损耗因子,  $E_{\text{eff}}$  为有效场强,  $V$  为反应物体积.

图 4 为 10 组实验中乙烷水合物及丙烷水合物加热分解过程中温度(传感器 A)、压力随时间变化曲线, 相应的累积释放气体量见图 5.

在微波入射功率为 120 W 时, 乙烷水合物的加热分解最慢(RunE1), 其整体分解速率甚至低于夹套水浴加热分解, 这反映在图 4 中 RunE1 较长的加热过程及分解阶段相对较低的体系温度, 而丙烷水合

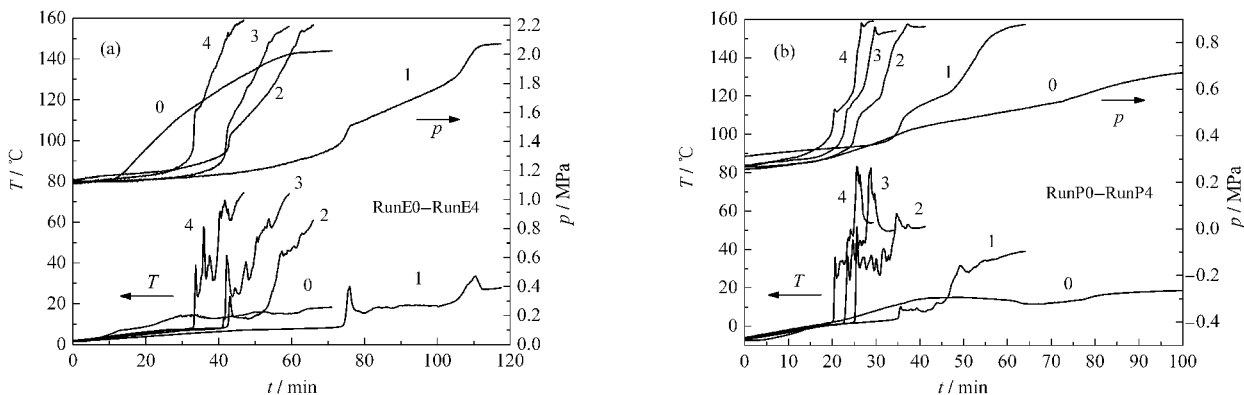


图4 气体水合物加热分解过程中温度及压力随时间变化

Fig.4 Change of the temperature and pressure with time during the gas hydrate heating process

(a) ethane hydrate; (b) propane hydrate

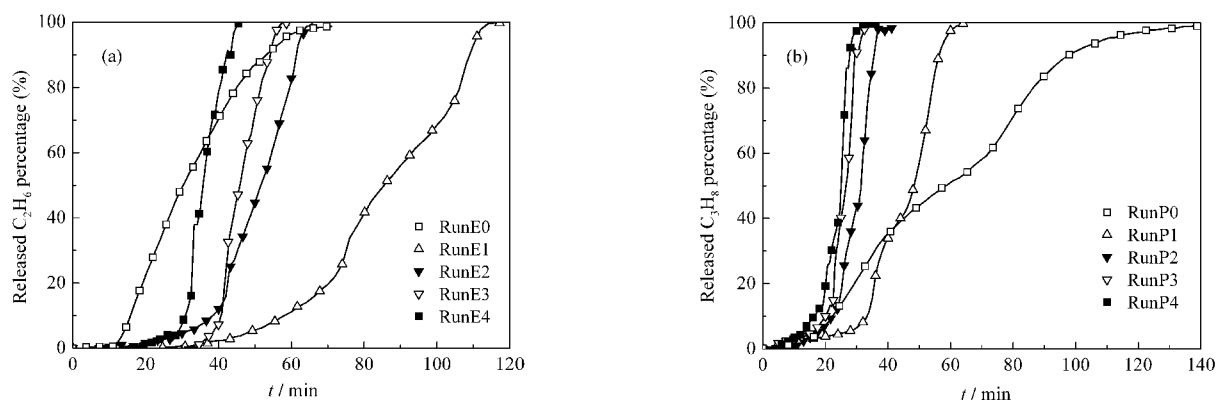


图5 气体水合物加热分解过程中累积释放量随时间的变化

Fig.5 Accumulative gas release curves during the gas hydrate heating process

(a) ethane hydrate; (b) propane hydrate

物的分解速率相比水浴加热有明显提高. 从图5的水合物分解曲线可以看到, 随着微波功率的增大, 乙烷水合物加热和分解时间明显缩短, 丙烷水合物分解时间则在高功率下趋于定值. 在230 W及以上的微波入射功率下, 水合物分解明显加速,  $t_2$ 时刻以后的水合物体系温度都迅速上升到30℃–80℃, 达到了同注热水、热蒸汽等热激发法同样的高温效果. 微波电磁场在分子层面的体积加热, 克服了静态无搅拌情况下, 换热面积有限及传热传质阻力大引起的换热速率及效率低的问题<sup>[10–13]</sup>. 同时, 由于水合物的分解受到自身反应动力机制的限制, 且样品量小, 在高功率密度下无法及时将吸收的微波能转化为分解热, 造成反应体系升温及汽化等较大的热损失.

本文以0.01 m<sup>2</sup>间壁换热面积计算, 则乙烷水合物、丙烷水合物在18.8℃间壁温度下的平均分解速率分别为0.602和0.110 mol·min<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>. 若以入射微波辐射横截面积0.005 m<sup>2</sup>计算, 则在230 W微波入射功率下, 乙烷水合物、丙烷水合物的平均分解速率( $t_1$ 至 $t_3$ )分别为1.504和1.202 mol·min<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>, 当只计算 $t_2$ 时刻以后的微波加速分解阶段时, 速率可以达到2.613和2.191 mol·min<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>. 可以看出, 微波作用下的乙烷、丙烷水合物分解速率均得到了提高, 且两种类型的水合物分解速率差异远小于夹套换热方式, 这说明微波体积加热方式改善了传热条件, 促进了水合物的分解. 以单位体积计算的各微波功率下的水合物平均分解速率见表1, 120 W至540 W入射功率下, 乙烷、丙烷水合物的分解速率分别达到0.109–0.400 mol·min<sup>-1</sup>·L<sup>-1</sup>及0.090–0.222 mol·min<sup>-1</sup>·L<sup>-1</sup>, 后面将进一步分析分解速率与微波入射功率的关系.

水合物的分解需要在处于非平衡状态的同时获得足够的分解热, 微波加热法虽然也是热激法的一种, 但由于其特殊的能量转化形式(电磁能转化为热能)和作用方式(分子、原子层面的高频极化), 有可能对化学反应的热力学和动力学产生影响, 这也就是微波应用中常提到的热效应及尚存争议的“非热效应”. 虽然微波加热为体积加热方式, 在静态无搅拌系统中相比于常规加热其宏观温度场更加均匀, 但水合物分解产生的液态水及气体会滞留在反应体系内, 各组分在不同状态下介电特性的差异以及大量多相界面的存在, 包括实验发现的非线性响应的存在, 使得微观上温度分布并不均匀, 也就是微波化学中“热点”测量困难的问题. 这些因素使得分析微波场中水合物分解热力学和动力学变得复杂.

## 2.2 分解热力学特征

图6反映了RunE1和RunP1微波加热过程中水合物区域温度和压力在相图上的变化.  $t_0$ 时刻水合物的初始状态均在各自的水合物相平衡线左侧, 即热力学稳定区域. 水合物被加热后温度、压力上升, 逐渐向水合物相平衡线移动, 并达到右侧热力学非稳定区域.  $t_2$ 时刻, 水合物在微波场中迅速进入非稳定区域, 分解加速. 微波加速分解段的吸收功率大, 体系升温快, 而水合物的分解为晶体颗粒表面反应, 受到反应动力机制的限制, 导致测量温度明显过热. 丙烷水合物的大量分解会导致定容条件下压力的迅速上升, 在较低温度下接近丙烷的液化压力, 因此存在含液态烃的多相反应过程.

微波作为非电离辐射, 在实验频率2.45 GHz时, 其光子能量约 $10^{-5}$  eV, 水合物分解活化能为1 eV量级, 氢键键能也有0.040–0.440 eV. English等<sup>[4]</sup>

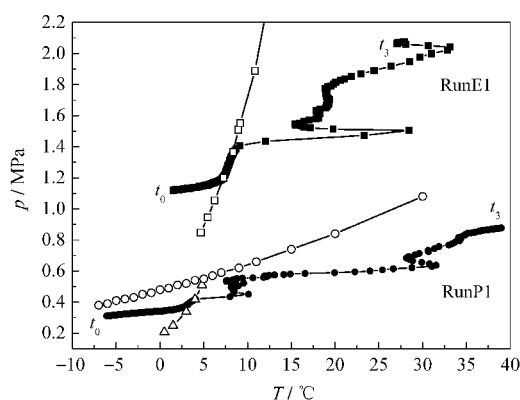


图6 水合物分解过程中温度-压力曲线在相图上的变化  
Fig.6  $p$ - $T$  curves in the phase diagram during the gas hydrate heating process

□: ethane hydrate equilibrium curve<sup>[14]</sup>; △: propane hydrate equilibrium curve<sup>[15]</sup>; ○: vapor-liquid equilibrium curve of propane

通过分子动力学模拟表明,不以热的方式破坏甲烷水合物稳定性需要高达  $10 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$  场强,实际上这个场强下的水分子极化能已达到  $0.048 \text{ eV}$ ,而  $300 \text{ K}$  温度下的分子热动能仅  $0.026 \text{ eV}$ ,其热力学性质必然改变.本文的实验条件下,亦没有发现乙烷、丙烷水合物热力学性质的明显改变.

### 2.3 分解动力学特征

热激法分解水合物需要耦合动力学因素, Kim 等<sup>[16]</sup>在忽略传质传热过程的基础上提出了一个两步机制的水合物分解动力学过程: (1)水合物颗粒表面笼型晶格破裂; (2)客体分子从表面解吸.其分解速率方程为

$$dn_d/dt = k_d S (f_c - f) \quad (2)$$

$$1/k_d = 1/k_r + 1/k_m \quad (3)$$

其中,  $n_d$  为  $t$  时刻累积释放的气体量,  $S$  为水合物颗粒总表面积,  $k_d$  是总的反应速率常数,  $k_r$  是水合物本征分解速率常数,  $k_m$  为反应热引起的传质阻力系数,  $f_c$  为三相平衡逸度,  $f$  为气相主体逸度, 逸度差值即为反应驱动力.

Kim 模型在具有高搅拌速率的条件下,假设水合物颗粒与气液相主体的传质阻力可以忽略,  $k_d$  即等于  $k_r$ . Mokhtari 等<sup>[17]</sup>认为水合物的分解应是考虑颗粒表面水膜阻力的三相过程,这使得实际分解速率大大降低.此外,分子动力学的模拟结果也显示,正在分解的气体水合物表层形成的水膜(准液膜)增大了分解的传质传热阻力<sup>[18-21]</sup>,在冰点以下则可能出现极低分解速率的自保护现象<sup>[21]</sup>.

微波场中乙烷水合物、丙烷水合物的分解机制如图7所示.在初期分解阶段,由于水合物中的水分

子通过氢键结合成牢固的晶体结构,且乙烷、丙烷等碳氢化合物客体分子为非极性分子,无法在高频变化的微波电磁场中发生偶极旋转<sup>[4]</sup>,因此介电损耗低<sup>[3]</sup>,即使水合物分解产生了少量的自由水分子,由于在水合物多孔介质中受到水合物表面束缚,分子活性低,吸收微波能力也有限.随着反应的进行,水合物颗粒表面的极性水分子在交变电磁场中发生强烈的偶极旋转,吸收转化微波能.微波在水合物颗粒分解层及其吸附水层直接实现能量转换,有效供热速率大,在高峰吸收功率时分解速率得以迅速增大(图3),即微波对水合物区域的体积加热方式降低了  $k_m$  对反应速率的限制,起到了宏观静态分解中的微观搅拌作用.同时,水合物颗粒周围的相对高温破坏水分子间氢键,促进水分子的扩散以及客体分子的解吸扩散.此外,微波的交变电磁场还可能对客体分子的解吸产生特殊效应<sup>[22-23]</sup>.

考虑微波加热对反应速率常数  $k_r$  的影响,电磁场中的 Arrhenius 型化学反应可以写成<sup>[24]</sup>:

$$k_r' = (A_0 + \Delta A_0) \exp(-(E + \Delta E)/(R(T + \Delta T))) \quad (4)$$

其中,  $\Delta A_0$  和  $\Delta E$  分别代表微波场对指前因子( $A_0$ )和活化能( $E$ )的影响,时间累积量  $\Delta T$  体现了微波热效应对反应速率的影响,水合物晶体表面直接加热产生的局部高温不仅增大了水合物分解驱动力  $f_c - f$ ,更增大了反应速率常数.在动力学因素上,微波加速分解气体水合物的热效应显著,即在高温下增大水合物分解驱动力以及反应速率常数.

Jamaluddin 等<sup>[25]</sup>在 Kim 模型的基础上,加入了传热因素,提出了同时考虑水合物表面实际传热速率和本征分解速率  $k_r$  的动力学模型.通过模型分析,

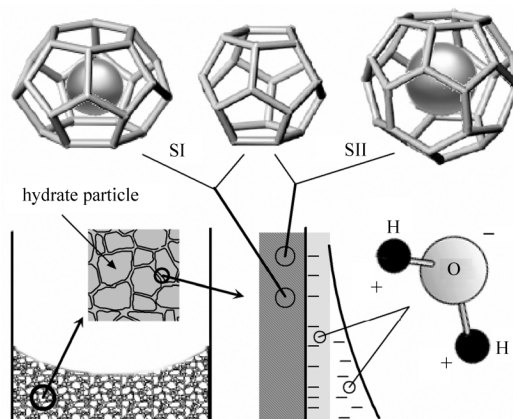


图7 微波体积加热分解气体水合物机理图  
Fig.7 Schematic of mechanism for gas hydrate decomposition in microwave field

得出在分解反应活化能较小时, 分解反应速率受传热速率控制, 相反则受传热速率和本征分解速率共同控制, 即此时本征分解速率成为限制因素. 基于微波对乙烷、丙烷水合物分解的影响主要为热效应, 在实际实验条件存在热损失的情况下, 可以定性分析在微波热效应作用下乙烷水合物及丙烷水合物分解动力学特征.

$t_2$  时刻前的缓慢分解阶段, 水合物体系介电损耗低, 分解区动力小, 因此分解速率受吸收功率限制, 此时需要足够的热量使水合物升温远离平衡区域. 这与降压及热激联合降压分解水合物的初期分解情况刚好相反<sup>[13,26-27]</sup>, 因此可考虑微波加热结合降压分解法. 在微波加速分解水合物阶段, 分解驱动力大, 水合物分解过程受到本征分解动力机制的影响. 图 8 为  $t_2$  至  $t_3$  时刻各微波入射功率下的乙烷水合物、丙烷水合物的平均分解速率. 虽然乙烷水合物产气速率要高于丙烷水合物, 但其初始含气量为丙烷的两倍多(I 型、II 型水合物不同的晶穴结构所致, 图 7 中, 乙烷分子填充 I 型单元晶体 8 个晶穴中的 6 个大晶穴, 丙烷分子填充 II 型单元晶体 24 个晶穴中的 8 个大晶穴<sup>[2]</sup>), 因此微波加热下丙烷水合物晶穴破解速率(产水速率)要高于乙烷水合物.

分析微波入射功率对分解速率的影响, Clarke 等<sup>[28]</sup>获得乙烷水合物分解活化能为  $10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 即  $E_d/R=12509 \text{ K}$ , 丙烷水合物活化能应大于其分解热能  $129.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[2]</sup>, 取最低值  $130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  分析, 即  $E_p/R=15636 \text{ K}$ . 在  $T=300 \text{ K}$  时,  $\exp(-E_d/RT)/\exp(-E_p/RT) \approx 10^4$ , 可见活化能对水合物分解反应速率常数影响很大. 相对而言, 乙烷水合物分解活化能较小,

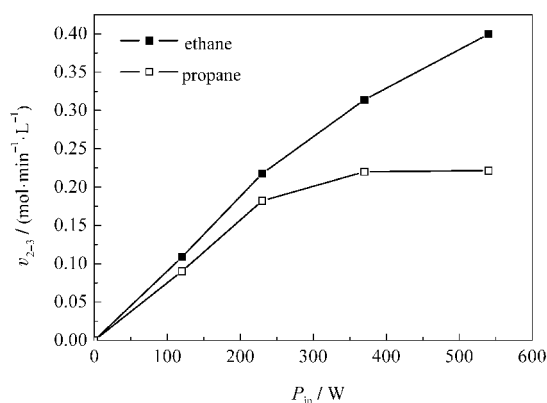


图 8 不同微波功率下乙烷水合物及丙烷水合物平均分解速率( $v_{2-3}$ )

Fig.8 Average hydrate decomposition rate ( $v_{2-3}$ ) under different MW incident powers

从图 8 可以看到, 本实验条件下乙烷水合物的分解基本在功率主控区, 增大微波功率可以显著提高分解速率, 这与 Tang<sup>[11]</sup>及 Li<sup>[12]</sup>等的注热(盐)水实验结果一致. 丙烷水合物分解活化能较大, 在小于 230 W 入射功率时, 分解速率和功率成正比关系, 当功率再增大时, 分解速率上升减慢并进入一个平台期. 因此在低功率时, 乙烷水合物及丙烷水合物分解速率均随着微波入射功率增大而显著提高, 分解丙烷水合物对应的功率阈值小于乙烷水合物.

以上着重从微波热效应及促进传热传质的角度探讨了微波场中气体水合物分解的动力学特性, 系统和深入分析微波分解水合物的动力学过程还需要联系实际反应装置内场强分布(比如不同类型的微波加热装置, 实际穿透深度和各相界面处场强变化等), 从微波特殊效应的角度看, 还可能存在对反应指前因子  $A_0$  和活化能  $E$  的影响. 此外, 不同微波场强和频率下水合物分解层准液膜的物理化学性质及自保护效应的机理都值得进一步研究.

### 3 结论

乙烷水合物及丙烷水合物在 2.45 GHz 微波场中的加热分解过程是一个与微波电磁场相互耦合的过程, 水合物体系的介电特性变化引起吸收功率的变化, 并对分解速率产生影响. 相比常规水浴加热, 微波的体积加热特点及时间累积的热效应可显著加速水合物的分解. 在本文微波加热条件下, 120 W 至 540 W 入射功率时, 乙烷及丙烷水合物分解速率分别达到  $0.109-0.400 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$  及  $0.090-0.222 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ . 理论分析和实验结果均表明, 乙烷水合物由于分解活化能较小, 一直处于功率主控区, 丙烷水合物则提前进入功率和分解动力机制共同控制区.

### References

- Sloan, E. D. Clathrate hydrates of natural gases. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1997: 1-24
- Fan, S. S. Storage and transport technology of natural gas hydrate. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 1-29 [樊栓狮. 天然气水合物储存与运输技术. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-29]
- Fatykhov, M. A.; Bagautdinov, N. Y. *High Temp.*, **2005**, **43**: 614
- English, N. J.; MacElroy, M. D. *J. Chem. Phys.*, **2004**, **120**: 10247
- Zhang, J.; Wei, A. J.; Jin, Y. H.; Yang, W. P.; Zhu, M. *Nat. Gas Ind.*, **2001**, **21**: 100 [张军, 魏爱军, 金友煌, 杨文凭, 朱明. 天然气工业, **2001**, **21**: 100]
- Li, D. L.; Liang, D. Q.; Fan, S. S.; Li, X. S.; Tang, L. G.; Huang, N.

- S. *Energy Conv. Manag.*, **2008**, **49**: 2207
- 7 Liang, D. Q.; He, S.; Li, D. L. *Chin. Sci. Bull.*, **2009**, **54**: 965
- 8 Karaaslan, U.; Uluneye, E.; Parlaktuna, M. *J. Pet. Sci. Eng.*, **2002**, **35**: 49
- 9 Zhong, Y.; Rogers, R. E. *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, **55**: 4175
- 10 Hao, Y. M.; Chen, Y. M.; Li, S. X. *J. Chin. Univ. Pet.*, **2007**, **31**: 60 [郝永卯, 陈月明, 李淑霞. 中国石油大学学报, **2007**, **31**: 60]
- 11 Tang, L. G.; Xiao, R.; Huang, C.; Feng, Z. P.; Fan, S. S. *Energy Fuels*, **2005**, **19**: 2402
- 12 Li, X. S.; Wan, L. H.; Li, G.; Li, Q. P.; Chen, Z. Y.; Yan, K. F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, **47**: 9696
- 13 Pang, W. X.; Xu, W. Y.; Sun, C. Y.; Zhang, C. L.; Chen, G. J. *Fuel*, **2009**, **88**: 497
- 14 Avlonitis, D. Multiphase equilibria in oil-water hydrate forming systems [D]. Edinburgh: Heriot-Watt University, 1988
- 15 Patil, S. L. Measurements of multiphase gas hydrates phase equilibria: effect of inhibitors and heavier hydrocarbon components [D]. Anchorage: University of Alaska, 1987
- 16 Kim, H. C.; Bishnoi, P. R.; Heidemann, R. A.; Rizvi, S. S. H. *Chem. Eng. Sci.*, **1987**, **42**: 1645
- 17 Mokhtari, B.; Enayati, M.; Pourabdollah, K. *Oil Gas Sci. Technol.*, **2009**, **64**: 133
- 18 English, N. J.; Johnson, J. K.; Taylor, C. E. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **123**(24): 244503
- 19 English, N. J.; Phelan, G. M. *J. Chem. Phys.*, **2009**, **131**(7): 074704
- 20 Wan, L. H.; Yan, K. F.; Li, X. S.; Fan, S. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**: 486 [万丽华, 颜克凤, 李小森, 樊栓狮. 物理化学学报, **2009**, **25**: 486]
- 21 Ding, L. Y.; Geng, C. Y.; Zhao, Y. H.; He, X. F.; Wen, H. S. *Chin. Ser. B-Chem.*, **2008**, **51**: 651
- 22 He, X. Q. *J. Chin. Coal Soc.*, **1996**, **21**: 63 [何学秋. 煤炭学报, **1996**, **21**: 63]
- 23 Nie, B. S.; He, X. Q.; Wang, E. Y.; Zhang, L. *Nat. Gas Ind.*, **2004**, **24**: 32 [聂百胜, 何学秋, 王恩元, 张力. 天然气工业, **2004**, **24**: 32]
- 24 Huang, K. M.; Liu, Y. Q.; Tang, J. X.; Zhao, J.; Wang, B. Y. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **1996**, **17**: 764 [黄卡玛, 刘永清, 唐敬贤, 赵军, 王保义. 高等学校化学研究, **1996**, **17**: 764]
- 25 Jamaluddin, A. K. M.; Kalogerakis, N.; Bishnoi, P. R. *Can. J. Chem. Eng.*, **1989**, **67**: 948
- 26 Wonmo, S.; Hosbob, L.; Hojoon, Y. *Korean Chem. Eng. Res.*, **2004**, **42**: 115
- 27 Circone, S.; Stern, L. A.; Kirby, S. H. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 5747
- 28 Clarke, M.; Bishnoi, P. R. *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, **55**: 4869