# $CO_2$ 置换开采天然气水合物研究进展

周锡堂[1,2]，樊栓狮[1]，梁德青[1]
（[1] 中国科学院广州能源研究所，广州 510640；[2] 中国科学院研究生院，北京 100049）

摘 要：介绍了近年来 $CO_2$ 置换开采天然气水合物技术的研究进展；论述了 $CO_2$ 与天然气水合物中 $CH_4$ 置换反应在热力学上的可能性；认为正确理解置换反应机理、探索新的反应技术并提高反应速率是置换开采技术走向产业化的关键。

关键词：$CO_2$；$CH_4$；天然气水合物；置换开采
中图分类号：TE 122.1 文献标识码：A 文章编号：1000－6613（2006）05－0524－04

# Advancement in research on replacement of $CH_4$ from hydrate with $CO_2$

*ZHOU Xitang*[1,2]，*FAN Shuanshi*[1]，*LIANG Deqing*[1]
([1] Guangzhou Institute of Energy Conversion，CAS，Guangzhou 510640；
[2] Graduate School of Chinese Academy of Sciences，Beijing 100049）

**Abstract**：This paper introduces the advancement in research on replacement of $CH_4$ from hydrate with $CO_2$，and discusses the thermodynamic feasibility of replacment reaction between $CO_2$ and $CH_4$ hydrate，and points out that correct understanding of the replacement mechanism，new reaction techniques and higher reaction rate will be the key to commercial application.

**Keywords**：$CO_2$；$CH_4$；natural gas hydrate；replacement exploitation

天然气水合物是一种类冰包络型化合物，它存在于永久冻土带和深海地层。据估计[1]，全球深度在 2 000 m 以内的岩石圈浅部所含的天然气水合物量，相当于现已探明的常规矿物燃料总和的 2 倍。天然气水合物的内含物主要成分是 $CH_4$，这是一种洁净的能源，同时也是一种效应比 $CO_2$ 大得多的温室气体[2]。积极地研究天然气水合物开采技术，无疑有着非常重要的经济和环境意义。迄今，人们已提出并研究了多种开采方法。主要方法有热激发法、减压法和化学试剂法。

这些方法，通过破坏水合物在原有条件下的平衡，达到使之分解的目的。除了考虑各种开采方法的技术和经济特征，还应该认识到，天然气水合物作为赋存区地层的构成部分，在稳定该区域地层方面起着相当重要的作用。这是必须加以考虑的问题。

深海地层处置被认为是减少 $CO_2$ 排向大气的有效手段。研究显示，当 $CO_2$ 被收集起来并注入深海地层，将形成 $CO_2$ 水合物。人们设想，若将 $CO_2$ 注入天然气水合物聚集层，既能将其中的 $CH_4$ 置换出来，又能有效减少 $CO_2$ 向大气排放。由此 Ebinuma[3]及 Ohgaki 等[4]提出了 $CO_2$ 置换开采天然气水合物的设想。

## 1 置换反应的热力学研究

由 $CO_2$ 置换天然气水合物中的 $CH_4$ 等气体的热力学研究主要有：（1）在大容积反应器以及多孔介质中，是否有盐和醇类等添加剂的情况下，测定 $CO_2$、$CH_4$ 和 $C_2H_6$ 等气体不同组成的 $p-T$ 平衡曲线，由此分析同一温度、压力条件下 $CO_2$ 和 $CH_4$ 水合物的稳定性及置换反应的推动力；（2）分别测定 $CO_2$、$CH_4$ 等的水合物分解热，以确定置换反应的热量平衡；（3）在一定的温度和压力条件下，$CO_2$ 与气体水合物长时间接触达到置换反应平衡，分析气相和水合物相气体组成，以判断 $CO_2$ 在两相

收稿日期 2006－01－10；修改稿日期 2006－03－13。
基金项目 中国科学院知识创新工程重要方向项目（KGCX2-SW-309）。
第一作者简介 周锡堂（1964—），男，博士研究生，副教授。联系地址为茂名学院化工学院。电话 020－87057705；E－mail zhouxt@ms.giec.ac.cn。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

中的分布或选择性。近年来，有关学者在相关方面所做的研究工作见表 1。

**表 2　有关 $CO_2$ 置换水合物中 $CH_4$ 的研究**

| 研究者 | 年 | 主要研究内容 |
|---|---|---|
| Ohgaki 等[4] | 1986 | 提出用 $CO_2$ 置换水合物中 $CH_4$ 的设想，研究了置换反应的平衡组成 |
| Nakano 等[5] | 1998 | 试验用 $CO_2$ 置换水合物中 $C_2H_6$，研究了 $C_2H_6$ 水合物的高压相平衡 |
| Smith 等[6] | 2001 | 对 $CO_2$ 置换多孔介质中水合物的 $CH_4$ 进行了可行性分析 |
| Uchida 等[7] | 2001 | 利用拉曼光谱等方法对 $CO_2$ 置换水合物中 $CH_4$ 的微观机理进行研究 |
| McGrail 等[8] | 2003 | 用 $CO_2$ 乳化液置换水合物中的 $CH_4$，利用 STOMP-$CO_2$ 进行了模拟计算 |

### 1.1　置换反应的相平衡

图1为4种组成的$CH_4$与$CO_2$气体的水合物平衡相图[4]、$CO_2$的气液平衡相图。从图1可见，在同一温度下，随着$CH_4$含量提高，平衡压力明显升高。说明在$CO_2$与$CH_4$水合物的置换反应中，存在着相当大的推动力；同时，图中V－L曲线表明了某温度下进行置换反应时，以液态或气态$CO_2$与$CH_4$水合物进行反应必须维持的压力下限或上限。

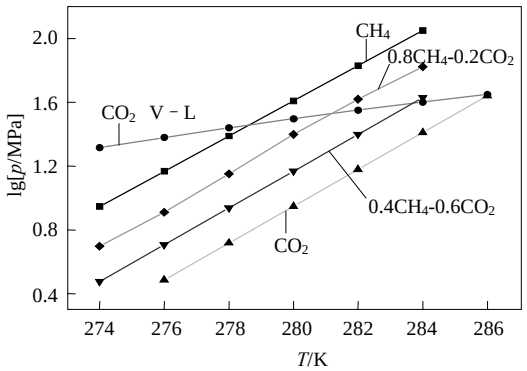


图 1　$CH_4$－$CO_2$ 水合物相平衡及 $CO_2$ 的 V－L 关系曲线[4]

自然形成的天然气水合物均赋存于含盐水的多孔介质中。一般认为，任何可能的天然气水合物转化为$CO_2$水合物的热力学条件会受到所在的孔穴大小的影响。为了解气体水合物在自然赋存条件下的平衡性质，Kim等[10]对$CO_2$与$CH_4$混合气体水合物在多孔介质（多孔硅胶）含盐孔穴水中的平衡关系，进行了实验测定和数字模拟，并且与大容器中的平衡数据进行了对照。其中主要的结论有：(1) 与大容器中的情况相比，无论是纯气体还是混合气体，在同一温度下，孔穴中的平衡压力更大，且孔穴越小，这种趋势越强烈；(2) 无论是在大容器中，还是小孔穴中，盐含量越大，平衡压力越高；(3) 无论是大容器中，还是小孔穴中，$CH_4$含量越大，平衡压力越高。这对于预测和设定置换反应条件具有重要的指导意义。

$CH_4$水合物分解热为54.49 kJ/mol，$CO_2$水合物分解热为57.98 kJ/mol[11]。由此可以判断，$CH_4$水合物分解所需的热量，完全可以由形成$CO_2$水合物所放出的热量提供。

### 1.2　置换反应的化学平衡

$CO_2$与$CH_4$的水合物均为结构Ⅰ型，发生在$CO_2$与$CH_4$水合物之间的置换反应方程式为：

$$CO_2 + CH_4 \cdot nH_2O \longrightarrow CH_4 + CO_2 \cdot nH_2O, \quad n \geqslant 5.75$$

$CO_2$与$H_2O$的化学亲和力大于$CH_4$与$H_2O$之间的亲和力，这有利于反应向正方向进行。Ohgaki[4]在实验研究中发现，当置换实验在某条件下达到平衡时，水合物中$CH_4$的物质的量分数下降到0.48，而气相中$CH_4$的物质的量分数达到0.70，即$CH_4$在气相和水合物相的分配系数为1.458。

## 2　置换反应的动力学研究

正如McGrail[8]所指出的，Ohgaki等[4]在报告用$CO_2$置换天然气水合物中的$CH_4$的研究结果时，并未述及反应的动力学这一重要问题。Uchida[7]是第一个利用拉曼光谱法证实这种分子置换反应发生在水合物固体与$CO_2$气体之间的界面上，而且这种置换反应相当缓慢，仅诱导时间就需要几天。

### 2.1　反应过程的机理分析

在最近的研究中，Uchida等[7]利用快速气相色谱和拉曼光谱对$CO_2$与$CH_4$混合气体形成水合物的过程进行了监测，发现在形成水合物过程中，气体组成是变化的。这一关系可以定量地表示为：

$$X_{Cl}/X_{CO_2} = (X_{Cl}/X_{CO_2})_0 + \alpha \lg \tau \qquad (1)$$

式中$X$为气相中的组成；$(X_{Cl}/X_{CO_2})_0$表示反应起始组成比；$\tau$为反应时间；$\alpha$为一正参数，与初始气相组成比相关。由式(1)可见，经过一段时间反应，气相中的$CH_4$浓度增大，即$CO_2$比$CH_4$消耗得更多。这印证了Ohgaki关于两种气体在气相与水合物相中分配的结论。

Uchida等[12]的实验发现，在$CO_2$与$CH_4$混合气体形成水合物的过程中，虽然总体上$CO_2$比$CH_4$消耗得更多，但在反应的起始阶段，$CH_4$消耗得更快。其

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

原因在于，$CH_4$分子既可以占据水合物晶胞的中穴，又可以占据小穴。反应开始时，$CH_4$消耗较快；当反应到一定时候，在中穴中出现$CO_2$与$CH_4$的平衡。由于$CO_2$与$H_2O$的亲和力较大，因此最终有更多的$CO_2$进入水合物中。

Ota等[13]利用拉曼光谱和核磁共振技术对反应过程进行了分析。$CO_2$与$CH_4$的水合物，每单元晶胞含6个中穴和2个小穴，二者的大小分别为0.586 nm和0.510 nm；而$CO_2$和$CH_4$的van der Waals直径分别为0.512 nm和0.436 nm。可见，$CO_2$与$CH_4$水合物的置换反应只可能发生在中穴中，即使在理想情况下，置换极限也小于$CH_4$ 物质的量分数的3/4。Uchida等认为，$CO_2$与$CH_4$水合物的置换反应分两个主要步骤：（1）$CH_4$水合物分解，释放出的$CH_4$气体离开固相进入$CO_2$相中；（2）重新形成气体水合物，$CH_4$分子由于记忆效应很快占领各晶胞小穴，$CO_2$分子进入部分晶胞中穴。

### 2.2　反应速率的估算和测定

Ota等[13]认为，以逸度差为过程推动力的定量计算式为：

$$-\frac{n^{i}_{CH_4,H}}{100}\frac{dx}{dt}=KA(f^{H}_{CH_4}-f^{L}_{CH_4})-\frac{1}{3}K'A(f^{L}_{CO_2}-f^{H}_{CO_2}) \quad (2)$$

式中，$n^{i}_{CH_4,H}$为置换反应开始时水合物中$CH_4$的物质的量，$x$为留在水合物中的$CH_4$的质量分数；$t$为反应时间，$K$，$K'$ 分别为总的$CH_4$水合物分解和$CO_2$水合物形成速率常数，$A$为相间面积，$f$为逸度，H和L分别表示水合物相和液相。利用式（2）进行定量计算的关键是解决$K$、$K'$ 的计算问题，这牵涉到分解和形成反应本征动力学及质量传递问题的研究以及它们各自对总速率常数的影响。通过实验测定不同条件下的置换反应速率，仍是目前比较可行的手段。表2为Ota等在3.6 MPa、273.2 K下的实验结果。

**表2　$CH_4$水合物分解的$CH_4$与$CO_2$形成水合物量的关系**

| 反应时间/h | 水合物分解出$CH_4$ | | 形成$CO_2$水合物 | |
|---|---|---|---|---|
| | /mmol | /mmol·cm$^{-2}$·h$^{-1}$① | /mmol | /mmol·cm$^{-2}$·h$^{-1}$① |
| 43 | 34.5 | 0.025 88 | 24.7 | 0.018 53 |
| 93 | 47.7 | 0.016 55 | 38.8 | 0.013 46 |
| 114 | 68.4 | 0.019 35 | 42.8 | 0.012 11 |
| 184 | 70.5 | 0.012 36 | 71.2 | 0.012 48 |
| 307 | 66.2 | 0.007 00 | 57.6 | 0.006 10 |

①为作者根据文献[13]中的实验条件计算所得。

为详细了解置换反应过程的机理并直接测定置换反应的速率，McGrail等[8]在大容积反应器中进行了反复实验，可将其实验结果换算，见表3。

**表3　在3.5 MPa下$CO_2$与$CH_4$水合物的交换速率**

| 反应温度/K | $CO_2$消耗速率/mmol·cm$^{-2}$·h$^{-1}$ | $CH_4$生成速率/mmol·cm$^{-2}$·h$^{-1}$ |
|---|---|---|
| 273.2 | 0.140 5 | 0.165 3 |
| 275.7 | 0.312 7 | 0.363 6 |
| 277.7 | 0.751 9 | 0.859 4 |

从表2和表3可见，表3中的反应速率是表2中反应速率的数十倍，其实并非如此。因为表3测试的是反应开始一段较短时间内的置换速率。随着反应进行，$CO_2$越来越难以穿透水合物层深入内部，因而置换反应速率将快速下降。考虑到在多孔介质中的反应是在没有搅拌的情况下进行，其反应速率将减小到大容积反应器中的1/2～1/4，实际的反应速率会更小。

### 2.3　反应过程的强化

为了提高反应速率，McGrail等[8]提出了一种所谓强化气体水合物回收法（enhanced gas hydrate recovery，简称EGHR ）。该方法的要点是，首先通过一定的方法制成以液态$CO_2$为分散相、水为连续相的乳化液，其中$CO_2$占总体积的50%～70%。然后，在一定的压力下，将乳化液注入事先在沙层中形成的$CH_4$水合物层，使之与水合物接触，置换出水合物中的$CH_4$。

McGrail等认为：这样做，充分利用了$H_2O$－$CO_2$混合物体系的物理和热力学性质，结合了多孔介质中受控多相流、热量和质量传递过程的优点，使置换反应得到强化。反应动力学受传热、分子扩散和$CO_2$水合物形成本征动力学的控制，通过改变乳化液的温度、$CO_2$与水的比例以及$CO_2$作为分散相的粒度大小，可以实现对置换反应过程的控制。不过，该技术仍处于研究开发中，尚未见到公开报道的数据。作者用制冷剂R141b的乳化液进行的模拟实验（可在常压下进行）表明，乳化液的水合反应性能确实比未乳化时优秀得多。

### 2.4　不同的置换反应方案

关于置换反应的技术，具有不同的设想。McGrail等[8]在实验中，从反应器的一端注入$CO_2$，再从另一端提取气体，以模拟现场置换开采中的注入井与采出井。经分析发现，取出的气体不含$CO_2$。若有气体分子穿过水合物层，穿行的同时进行置换反应，那

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

么在取样侧不可避免有$CO_2$。自然赋存的天然气水合物，通常不是整块的致密性水合物固体，而是与沉积物及盐水共存的固体或浆状物。其渗透性应该比实验室制成的水合物好，在压力差的作用下，从注入井连续不断地注入$CO_2$，从采出井不断的抽出$CH_4$，可实现连续化生产，应该是比较好的方案。

如果向水合物聚集层注入$CO_2$，使之与水合物接触一定时间，然后抽取井中气体，将其中的$CO_2$与$CH_4$分离，并使$CO_2$返回井中，即进行间歇式生产，也是可供考虑的选择方案之一。因此在实验室对这两种方案进行模拟对比研究，尤其将两种方案的置换速率进行对比，是很有实际意义的工作。

## 3　结　语

(1) 利用$CO_2$处置获取人类紧缺的能源——天然气，具有经济和环境上的双重意义。

(2) 在含盐水的多孔介质中，用$CO_2$置换开采天然气水合物中的$CH_4$，在热力学上是完全可能的。

(3) 用$CO_2$置换开采天然气水合物中的$CH_4$，目前的技术方案，反应速率仍然太小。将本设想成为现实、可行的一种天然气水合物开采方法，还有待反应技术的突破。

### 参　考　文　献


[1] 耿昌全，裘俊红，朱菊香.[J].化工进展，2001，20(11)：14－17.

[2] Glasby G P. [J]. *Marine and Petroleum Geology*，2003，20：163–175.

[3] EbinumaT. Method for dumping and disposing of carbon dioxide gas and apparatus therefore[P]. US 5 261 490，1993.

[4] Ohgaki K，Takano K，Sangawa H. [J]. *J. Chem. Eng. Japan*，1996，29(3)：478－483.

[5] Nakano S，Ymamoto K，Ohgaki K.[J]. *Proc. Instn. Mech. Engrs.*，1998，212：159－163.

[6] Smith D H，Seshadri K，Wilder J W. Assessing the thermodynamics feasibility of the conversion of methane hydrate into carbon dioxide hydrate in porous media[C]. The 1st National Conference on Carbon Sequestration，National Energy Technology Laboratory，US Department of Energy，2001：1－16.

[7] Uchida T，Takeya S，Ebinuma T. Replacing methane with $CO_2$ in clathrate hydrate: observation using Raman spectroscopy[C]. The 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technology，Collingword，2001：523－527.

[8] McGrail B P，Zhu T，Hunter R B. A new method for enhanced production of gas hydrates with $CO_2$[C]. AAPG Hedberg Conference，Vancouver，2004.

[9] Seo Y T，Lee H，Yoon J H. Hydrate phase equilibria of the carbon dioxide, methane and watersystem[C]. The 14th Symposium on Thermophysical Properties，Boulder，2000.

[10] Kim D Y，Seo Y，Lee J W，et al. Thermodynamics and spectroscopic analysis of pure and mixed gas hydrates formed in porous media[C]. The 15th Symposium on Thermophysical Properties，Boulder，2003.

[11] Nagayev V B，Gritsenko A I，Murin V I. $CO_2$ hydrates and $CO_2$ sequestration[C]. All Union Conference on Calorimetry and Chemical Thermodynamics. Ivonovo，Proc.，1979.

[12] Uchida T，Ikeda Y，Takeya S. [J]. *ChemPhys. Chem.*，2005，6：646－654.

[13] Ota M，Morohashi K，Abe Y. [J]. *Energy Conversion and Management.*，2005，46：1680－1691.


（编辑　王改云）


• 图书资讯 •

## 《精细化学品制备手册》

作者：陈长明

开本：16 开（精装版）

页数：686

定价：99.00 元

主要内容：本书全面介绍了精细化工领域各类产品的配方组成和制备工艺。

全书介绍的精细化学品包括：无机化学品，有机化学品，表面活性剂，香料香精用化学品，化妆品用化学品，洗涤清洁用化学品，化纤与纺织用品用化学品，文化教育用化学品，饲料用化学品，农林业用化学品，资源利用化学品，石油工业用化学品，金属加工用化学品，橡胶用化学品，塑料用化学品，建筑材料用化品，电气电子及新材料用化学品，环境保护用化学品以及其他化学品等，总共20余类，包括产品配方3 000余个。

本书可供从事精细化工产品开发研究、设计生产、市场调研等有关科研、生产、经营管理人员使用，也可供大专院校相关专业的广大师生参考。

如果咨询或购买可直接与《化工进展》编辑部联系。

地址：北京市朝阳区惠新里3号

邮编：100029

电话：010－64983735，010－64983573（fax）

E－mail：hgjz@263.net


© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net