

引文:梅媛媛,俞欣然,李玉星,等. 纳米多孔介质中甲烷吸附-水合储运技术研究进展[J]. 油气储运, 2025, 44(8): 862-873.

MEI Yuanyuan, YU Xinran, LI Yuxing, et al. A review of research on methane storage and transportation technology via adsorption-hydration synergy in nanoporous media[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2025, 44(8): 862-873.

纳米多孔介质中甲烷吸附-水合储运技术研究进展

梅媛媛 俞欣然 李玉星 王武昌 宋光春

中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院

摘要:【目的】在“双碳”目标背景下,小规模天然气的高效储运至关重要。吸附-水合储运技术凭借储存条件温和、安全可靠等优势展现出广阔的应用前景。【方法】以综合了吸附储运技术与水合物储运技术两者优势的纳米多孔介质中吸附-水合储运方法为研究对象,通过调研大量相关文献,系统梳理了纳米孔隙内甲烷水合物生成机制、水合物生成动力学模型及纳米多孔介质中吸附-水合耦合作用控制机制等方面的研究进展。【结果】在纳米孔隙内甲烷水合物生成机制方面,孔径、表面基团以及亲疏水特性等多孔介质特性对水合物形成的影响较为显著,纳米限域效应下的吸附-水合耦合作用起关键作用,但孔壁作用力对甲烷分子吸附与扩散的作用规律仍不明晰;水合物生成动力学模型虽已有诸多成果,但纳米限域效应影响下的模型尚待完善,需耦合流体传热传质及气体吸附等多个微观作用模型,构建不同条件下水合物生成速率的普适性预测模型;吸附-水合耦合作用控制机制研究表明,含水量、吸附材料表面性质、温度、压力、孔径以及粒径等因素均对甲烷储存密度、水合物生长速度产生重要影响,其中含水量与吸附材料表面性质共同决定预吸附水的分布形态,进而影响吸附-水合过程,但目前缺乏综合分析 with 优化这些关键因素耦合作用的技术手段。【结论】吸附-水合储运技术虽具潜力,但仍面临诸多挑战。未来研究应重点突破纳米限域效应机制研究瓶颈,构建完善的动力学模型,开发综合优化技术,推动其工业化应用,为实现“双碳”目标提供有力的技术支撑,促进能源领域的可持续发展。(图 6, 表 1, 参 82)

关键词: 吸附-水合储运技术; 甲烷水合物; 动力学模型; 纳米孔隙

中图分类号: TU93

文献标识码: A

文章编号: 1000-8241(2025)08-0862-12

DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2025.08.003

A review of research on methane storage and transportation technology via adsorption-hydration synergy in nanoporous media

MEI Yuanyuan, YU Xinran, LI Yuxing, WANG Wuchang, SONG Guangchun

College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum (East China)

Abstract: [Objective] Given the crucial role of efficient small-scale storage and transportation of natural gas in achieving the “dual carbon” goals, the utilization of adsorption-hydration synergy for storage and transportation offers several advantages, including mild storage conditions, high safety, and strong reliability, indicating significant potential for broad applications. [Methods] This paper focuses on the adsorption-hydration approach, which harnesses the advantages of both adsorption and hydration methods for methane storage and transportation in nanoporous media. By examining a substantial body of relevant literature, the paper provides a systematic review of research progress across multiple aspects, including the formation mechanisms of methane hydrates in nanopores, the dynamic models of hydrate formation, and the control mechanisms of adsorption-hydration coupling in nanoporous media. [Results] Regarding the formation mechanism of methane hydrates in nanopores, significant impacts arise from the characteristics of porous media, including pore sizes, surface groups, and their hydrophilic and hydrophobic properties. The adsorption-hydration coupling under the nano-confinement effect plays a crucial role in this process. However, the influence pattern of forces exerted by the pore walls on the adsorption and diffusion of methane molecules remains unclear. Although numerous studies have established dynamic models to represent hydrate formation, these models do not adequately account for the nano-confinement effect. It is recommended to develop a universal prediction model that simulates

hydrate formation rates under various conditions by coupling multiple models that address microcosmic effects, such as fluid heat and mass transfer, as well as gas adsorption. Research on the control mechanisms of adsorption-hydration coupling indicates that factors such as water content, surface properties of adsorbent materials, temperature, pressure, pore size, and particle size are closely linked to methane storage density and hydrate growth rates. Notably, water content and the surface properties of adsorbent materials jointly determine the distribution pattern of pre-adsorbed water, which subsequently influences the adsorption-hydration process. Currently, however, there is a lack of technical means to comprehensively analyze and optimize the coupling among these key factors. **[Conclusion]** Although storage and transportation technology via adsorption-hydration synergy demonstrates significant application potential, several challenges continue to impede its research and development. Future research should focus on overcoming the bottlenecks encountered in elucidating the nano-confinement effect mechanism to enhance dynamic models and develop comprehensive optimization technologies. This approach will facilitate industrial applications, providing robust technical support for achieving the “carbon peaking and carbon neutrality” goals while advancing sustainable development in the energy sector. (6 Figures, 1 Table, 82 References)

Key words: storage and transportation technology via adsorption-hydration synergy, methane hydrate, dynamic model, nanopore

适当提高天然气使用比例是实现“双碳”目标的有效途径之一。然而,全球约70%的气田规模小、离天然气管网远,天然气液化储存与管道运输的方式缺乏经济性,偏远油气田、海上油气田的零散天然气常被燃烧放空,造成资源浪费与碳排放增加。

目前,小规模天然气储运常用方法有压缩天然气储运技术、吸附天然气储运技术以及天然气水合物储运技术^[1]。压缩天然气储运技术需将天然气加压至20 MPa并储存于高压容器中,高压容器的制造维护成本与气体压缩成本高,且运输危险系数大。吸附天然气储运技术利用多孔介质的物理吸附能力在中压低温条件下储存气体,虽然储气压力温和、设备成本低,但受储气材料性能限制,吸附天然气储运技术可实现的甲烷储量与美国能源部目标有较大差距,现阶段无法大规模推广。天然气水合物储运技术是将甲烷以水合物形式储存,储运压力温和,理论上甲烷储量较高,但水合物生成缓慢、实际储气密度低,工业应用仍需进一步探究。因此,提高温和条件下天然气储气密度与效率是小规模天然气储运亟需解决的技术难题。

近年来,研究发现甲烷在含水多孔介质中的吸附量高于在干燥多孔介质中的吸附量^[2-3],在一定条件下,吸附天然气储运技术的纳米多孔介质内会形成甲烷水合物,其储量较干燥多孔介质提高80%~173%^[4-6],最大储气密度与压缩天然气储运技术的储气能力接近^[7]。纳米多孔介质的高比表面积可提供大量吸附点,从而提高气体吸附量;同时,其还能为甲烷水合物的结晶生长提供巨大的气液接触面积,促进甲烷水合物结晶成核与快速生长。此外,纳米多孔介质的复杂连通性

可及时有效排出产热,缩短水合物成核生长时间。因此,综合吸附天然气储运技术与天然气水合物储运技术优势的吸附-水合储运技术,以纳米多孔介质为储气载体,适用于温和条件下小规模天然气的高密度储运,具有广阔的应用前景。

1 纳米孔隙内甲烷水合物生成机制

多孔介质由固相骨架与微小孔隙组成,其孔隙尺寸小、比表面积大,内部孔隙有相互连通、部分连通或无法连通3种情况。孔隙可分为微孔(直径小于2 nm)、介孔(直径2~50 nm)、大孔(直径大于50 nm)。多孔介质材料如碳纳米材料、MIL-101以及硅胶等在甲烷储存方面前景广阔,其可定制调整孔隙结构与润湿性,如单纯的碳纳米多孔介质可含有不同孔径,且孔壁可通过不同的官能团来修饰。多孔介质储气材料富含微孔隙,且比表面积大,可增加水的分散程度,促进水气充分接触。孔表面作用力有助于水分子形成笼形结构,这使得水合物生成速率与存储量相较纯水有大幅提升。微纳尺度下水合物成核与生长机制复杂,研究纳米限域效应对其影响是分析纳米孔隙内甲烷水合物生成机制与建立动力学模型的关键,也是纳米多孔介质储气领域的研究重点。

1.1 纳米孔隙内甲烷水合物生成

近年来,国内外学者综合多种手段开展了纳米孔隙内水合物生成特征研究。Jin等^[8]利用衰减全反射红外系统(Attenuated Total Reflection Infrared System, ATR-IR)与光学显微镜技术研究甲烷水合物在多孔介

质中的生长过程,发现其分两步进行:在气体-水界面处成膜;膜破裂后液态水进入,使水合物转变为水泥状结构。Zang 等^[9]探究 A 型分子筛中甲烷水合物的生成,发现分子筛提供晶核,缩短了诱导时间。Denning 等^[10-11]评估发现, HKUST-1、ZIF-8 及 ZIF-67 在缩短甲烷水合物成核诱导时间、提升水-水合物转化效率方面性能显著。陈树军等^[12]针对 MIL-101(Cr) 中的甲烷水合物特性开展了研究,结果表明水合物成核所需压力较自由体系水合物成核所需压力高。Zhou 等^[13-18]通过实验研究发现,孔壁与分子耦合可加快水合物的生成速率。孔内生成的水合物晶体规模小,通常仅有数个晶胞大小,其表面吉布斯自由能极高,因此生成压力增大,这使得在减压过程中水合物更易分解,从而释放出甲烷。Yan 等^[19]构建三相体系(含蒙脱石层及甲烷水溶液),通过分子模拟观察到甲烷分子从体积溶液扩散至蒙脱石层内部,形成层间水合物与表面水合物,甲烷分子扩散是关键,生长与扩散有协同关系。

Zhang 等^[20-21]通过观察湿活性炭中甲烷水合物生成过程的传质现象,发现甲烷的吸附作用推动水合物在孔隙内成核,并提出了纳米双向对流概念(图 1)。同时,其首次在湿活性炭里观察到雾凇状水合物、水合物纤维及块状水合物,分别形成于表面凸起部位、内部孔隙位置及间隙孔隙处。活性炭表面微突起与内部孔隙所引发的双向对流增大了微尺度下的气液接触面积。Wang 等^[22]通过分子模拟研究了吸附作用影响下水合物的生成过程,在初始吸附阶段,多孔介质中的甲烷在孔内与孔间隙存在双向迁移过程,初始阶段物理吸附达到平衡后才有可能在孔间隙形成水合物,甲烷吸附能力及扩散速率对水合物生成有很大影响。

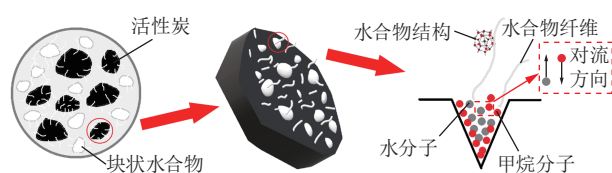


图 1 吸附作用诱导下纳米双向对流机制示意图

Fig. 1 Schematic diagram of bidirectional nano-convection mechanism induced by adsorption

1.2 吸附材料表面性质对甲烷水合物的影响

在表面基团方面,蒙脱石表面的硅-氧环能与水形成氢键,稳定水合物结构^[23-24]。Liang 等^[25]通过分子模拟研究二氧化硅表面水合物生长情况,发现羟基化处理后的二氧化硅表面更利于水合物生长,甲烷分子在

稳定笼状结构中发挥了一定作用。在表面亲疏水特性方面,He 等^[26]运用分子模拟方法探究了疏水石墨表面与亲水二氧化硅表面对甲烷水合物生成的影响,结果显示疏水石墨表面能增强甲烷在水中溶解度并诱导水分子形成有序水层,而亲水性二氧化硅表面则不利于甲烷溶解。He 等^[27]进一步模拟甲烷水合物在亲水性 MIL-101 中的形成过程,发现水合物易在孔间隙形成,只有当孔间隙内的水合物接近饱和时,才可能在 MIL-101 孔内形成稳定的水合物。这是由于甲烷分子在浓度梯度作用下从孔内向孔间隙扩散,因而在孔内形成的小水合物团簇容易分离。Casco 等^[28]指出润湿性对水合物成核与生长机制的影响复杂,亲水性孔壁易形成水薄膜促进晶体生成,但靠近孔壁的水分子层由于强氢键作用不易成核;疏水性孔壁上交替排列的水分子为甲烷提供吸附区域,甲烷分子进入孔内发生置换作用促进水合物晶体生成。疏水性孔壁可增强水与甲烷的相互作用,进一步促进水合物生成^[28-29]。此外,大孔径更有利于孔内水合物生成^[24]。

针对纳米孔隙内的水合物生成机制,目前形成的共识是纳米限域效应对水合物生成的影响体现在吸附-水合耦合作用。Yu 等^[30-31]采用分子模拟方法探究甲烷在纳米孔隙内的吸附机理,发现气体与孔壁间的微观作用力(如范德华力、静电力等)对气体吸附至关重要,吸附本质上是气体分子在势能阱作用下附着在孔壁上的行为。Cygan 等^[32]通过分子模拟方法研究蒙脱石黏土层间甲烷与水的力学行为,结果表明限域空间内甲烷与水的力学特性与水溶液中的力学特性有很大差异。由于固体孔壁作用力的影响,甲烷水合物在纳米孔隙中的生成机制更为复杂^[33-37]。因此,针对纳米孔隙内水合物生成机制,应当考虑孔壁作用力对甲烷分子的吸附作用以及甲烷分子的扩散行为,研究气体吸附与水合物生成的耦合作用规律,从而揭示纳米限域效应下水合物生成的微观机理。

2 水合物生成动力学模型

2.1 非多孔介质

水合物生成动力学研究可分为初级成核过程与晶体生长过程两大类。在过饱和溶液里,一旦晶核尺寸达到临界值,体系的吉布斯自由能便会升至最大值。为保持稳定,体系会自发朝着吉布斯自由能更低

的方向演变, 进而步入水合物生长阶段。目前, 多数流动状态下水合物生长模型均是基于静态水合物生长模型发展而来。Vysniauskas 等^[38-39]提出半经验模型, 该模型对甲烷与乙烷水合物形成的动力学过程进行了描述, 指出水合物生长受制于相间界面面积、压力、温度以及过冷度等因素, 但模型计算精度有限。Englezos 等^[40-41]结合双膜理论与结晶理论, 提出一种用于描述纯甲烷、纯乙烷及混合气体水合物生长动力学的机理模型。该模型基于微观机制, 同时考虑宏观条件的水合物生成动力学模型, 然而其适用范围受限水合物类型及反应条件。孙长宇^[42]基于 Englezos 等^[40-41]的模型框架, 对循环管路内水合物的生成数据展开分析, 建立与水合物体积分数相关的模型。但该模型过度依赖特定循环系统, 普适性不足。Turner 等^[43]提出多相流水合物生长模型, 其能够较好地描述管流内多相流动过程中水合物的生长特征, 并用于计算天然气消耗量, 然而未考虑气液间传热传质对水合物生成的影响。Skovborg 等^[44]基于气液传质对水合物生成的作用, 对 Englezos^[40-41]的模型进行了简化, 模型中驱动力对计算结果影响较大。Zarenezhad 等^[45]认为在水合物生成过程中水合物的化学势会随时间而动态变化, 并建立新型水合物生成动力学模型。Shindo 等^[46]通过假设水分子从水相溶解到液态 CO_2 液滴表面, 随后扩散并与 CO_2 反应生成水合物, 建立球形坐标系下的扩散-反应耦合方程, 但该模型还需进一步实验验证。郝妙莉等^[47]构建了水合物生成缩泡动力学模型, 认为气体以气泡形式与水发生反应生成水合物, 且采用水合物体积变化表示生成速率, 该模型可合理解释表面活性剂对水合物生成的促进作用机理。乳液中水合物的形成常采用介电光谱法^[33]与差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)等多种技术来跟踪, 其中 DSC 技术特别适用于研究乳液中的结晶^[34-37]。

2.2 多孔介质

对于多孔介质中甲烷水合物生成的理论模型研究主要聚焦于多孔介质的类型、湿润度以及初始压力对水合物生成的作用。Makogon^[48]针对多孔介质中气体水合物相平衡展开研究, 发现相较于气液体系, 气体水合物在多孔介质中的生成需克服多孔介质内的表面张力以及水在介质表面的吸附效应, 这要求更低的温度或更高的压力。Yousif 等^[49]与 Bondarev 等^[50]

分别针对岩心及多种土介质开展气体水合物生成与分解研究, 得出相似结论。而 Cha 等^[51]针对亲水表面开展实验却得到相反结果, 其认为水分子在吸附表面有序排列, 更易于形成水合物生成所需的初级结构单元, 对气体水合物的热力学与动力学表现均起到积极的推动效果。Melnikov 等^[52]深入探究了不同粒径河沙及不同种类黏土对气体水合物相平衡与生成动力学的影响, 其在水合物形成期间尚未观察到水在河沙中迁移。Rempel 等^[53]将流体力学与多孔连续介质力学的概念引入热纳米平衡计算中, 建立一个两阶段、双组分动力学模型。利用该模型研究了同质多孔沉积物中天然气水合物的生长速率与空间分布, 为均匀多孔沉积物中水合物的形成提供全面描述。Xu 等^[54]基于 Rempel^[53]的模型建立了三相、双组分分析模型, 考虑了流体平流与甲烷供应速率对沉积物中水合物形成的影响。但由于该模型假设溶解的甲烷与固体水合物在甲烷水合物区处于平衡状态, 其仅适用于低气体通量系统。Chen 等^[55]为气流中的水合物结晶建立一个线性动力学模型, 该模型未考虑初始水合物成核与表面张力的影响, 模型进行了高度简化, 此外甲烷转移过程被简化为单相流, 因此该模型的应用范围有很大局限性。阎立军等^[56]提出了一个活性炭中水合物形成的动力学模型, 通过实验验证该模型能够较好地预测活性炭中甲烷水合物的生成动力学过程。Zhao 等^[57]通过耦合 Navier-Stokes 方程与 Level-Set 方法, 从微观尺度提出水合物相传输模型。

多孔介质中天然气水合物在长期生产、有效运输、能源转换等方面仍存在技术难点。微观结构热传输性能与热动态机械性能研究尚不清晰。但现有水合物生成动力学研究为吸附-水合理论奠定了重要基础。纳米限域效应影响下的水合物生成动力学模型, 需要耦合流体传热传质及气体吸附等多个微观作用模型。

3 纳米多孔介质中吸附-水合耦合作用控制机制

3.1 含水量对甲烷吸附的影响

纳米多孔介质内水合物生成的基本条件是甲烷气体分子与预吸附水在一定的温度 t 、压力 p 下发生接触聚集。Zhou 等^[13]研究了使用湿式活性炭进行天然气储存, 发现湿炭的存储量高于干炭, 且储存机制从单

一吸附转变为吸附与水合协同作用,湿炭的孔隙可作天然气水合物的纳米反应空间^[58]。Khlebnikov 等^[59]利用河砂填砂管开展物理模拟实验,当以冰融水作为地层模型的束缚水时,甲烷水合物的生成速率显著提升。Mu 等^[60]研究发现,在 269.15 K、2.85 MPa 下,含水量为 35.1% 的湿 ZIF-8 中甲烷吸附量提升 56%,水合物对气体吸附的贡献高达 45%。通过吸附-水合动态 p - t 曲线观察到甲烷吸附、水合物诱导期及水合物生成 3 个阶段,但其并未深入探究吸附与水合物生成的关联及含水量(吸附水与吸附材料质量之比)对传质的影响。

通常情况下,含水量增加会使得更多的水参与甲烷的水合过程,从而促进水合物生成。Zhou 等^[17]研究发现,适量预吸附水能提升甲烷吸附量与吸附速度,其原因可能是水与甲烷分子间的相互作用改变了吸附热力学与动力学条件。而 Borchardt 等^[61]却发现了相反规律:随着含水量升高,甲烷储量反而减少。Mahboub 等^[62]探讨了不同含水量下湿活性炭对甲烷的吸附性能:在较低含水量时,随着含水量上升,甲烷吸附速度明显加快,这是因为水的存在增加了活性炭表面的活性位点,促进甲烷分子吸附;当含水量过高时,过多的水占据了活性炭孔隙,导致空间位阻增大,反而抑制了甲烷吸附,使吸附速度下降。Celzard 等^[63]通过实验分析了活性炭的含水量对甲烷水合物形成的影响,发现存在一个最佳含水量范围,在此范围内水合物形成速度最快。当含水量低于此范围时,含水量不足,因此无法提供足够的反应界面,导致水合物形成速度较慢;当含水量高于该最佳范围时,过多的水会稀释甲烷浓度,同样不利于水合物快速形成。

Zhou 等^[13,15]总结得出不同温度、不同含水量下吸附等温线出现阶跃现象时的压力,即甲烷水合物形成时的压力。当温度升高时,甲烷水合物形成压力也增大;随着含水量增大,含水量由未饱和状态到饱和状态再到过饱和状态,甲烷水合物形成压力也先增大后减小(图 2、图 3)。该结果与上述研究结论一致。

水分子的分布会影响水合物的生成位置。在疏水性材料中,由于水分子难以进入孔隙,吸附量不受孔隙堵塞影响,水合物主要在外表面或晶粒间隙生成。随着过饱和含水量增加,甲烷水合物增多,材料甲烷储量提高^[61-65]。Xu 等^[66]通过分子模拟研究不同润湿性孔壁内含水量变化对水分布的影响,发现亲水孔壁在

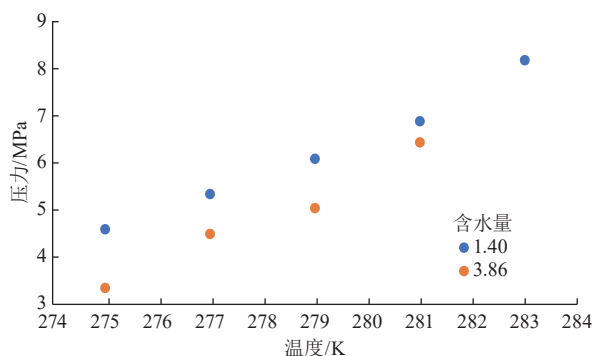


图 2 不同含水量下活性炭中甲烷水合物形成压力图
Fig. 2 Pressure variations for methane hydrate formation in activated carbon with water content

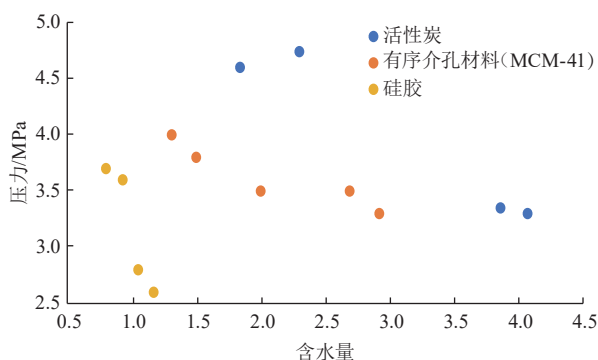


图 3 275 K 时不同吸附材料中甲烷水合物形成压力图
Fig. 3 Pressure variations for methane hydrate formation in different adsorbent materials at 275 K

低含水量时形成离散水膜,高含水量时出现毛细凝聚,疏水孔壁则形成水簇。适当厚度的水膜或小水簇有利于甲烷与水接触形成水合物,而毛细凝聚水或大水簇堵塞通道则不利于水合物生成。因此,含水量及材料表面性质是影响纳米多孔介质中水分布、甲烷储量及水合物生长速度的关键因素。

3.2 吸附材料表面性质对甲烷吸附的影响

近年来,诸多学者针对吸附材料的表面性质在甲烷储量与水合物生长速度方面的控制机制的问题上展开进一步研究。Iiyama 等^[67]发现,亲水活性碳表面的含氧官能团通常可与水分子发生强烈的相互作用,为水合物成核提供位置,增加甲烷吸附量。Nguyen 等^[68]认为疏水多孔介质的甲烷储量更高,因为甲烷分子在疏水表面富集且水分子的排列更有序,有利于水合物形成^[69]。Liu 等^[70]探究了 ZIF-8 及亲水性金属有机骨架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)通过吸附-水合耦合方式储存甲烷的性能,发现亲水性 MOFs 因水分子占据甲烷吸附位点导致吸附量降低,而 ZIF-8 则相反。可见,材料的亲疏水特性对甲烷储存量有极为显著的影响。在甲烷吸附与晶间水合物生成的协同效应

下, 疏水性的多孔材料在提升甲烷储存量方面更具优势。Wang 等^[71]研究了亲水性二氧化硅纳米颗粒对水合物形成的影响, 发现在一定浓度范围内, 亲水性纳米二氧化硅对水合物形成有抑制作用。可见, 吸附材料的表面性质对于甲烷储量与水合物生成具有复杂的作用机制, 这是因为吸附材料的表面性质并非决定预吸附水分布的单一控制因素, 而是与孔隙结构及含水量相耦合, 共同决定多孔介质中预吸附水的分布形态。因此, 吸附-耦合过程控制机制研究需耦合并综合考虑上述关键因素。

Casco 等^[69]研究发现, 疏水性有序介孔碳(Ordered Mesoporous Carbons, OMCs)中形成甲烷水合物较在亲水性 OMCs 中更容易。在亲水性 OMCs 中, 无序冰的存在加速了水合物形成; 在疏水性 OMCs 中, 部分冰数小时后仍未转化为水合物, 说明不同碳表面化学性质会显著影响水合物的形成速度。此外, Casco 等^[65]对疏水性 MOFs 材料 ZIF-8 的研究表明, 不同的吸附材料影响甲烷的吸附量。与活性炭相比, MOFs 材料的循环性在甲烷水合物的形成方面具有独特优势。首次吸附时, 高压下甲烷吸附等温线跳跃, 表明水合物的形成使吸附量增加。在后续循环中, 压力阈值下降且等温线完全可逆, 表明每次循环都能高效形成与分解水合物。这种良好的循环性保证了 ZIF-8 在多次循环后, 甲烷水合物成核与生长依然稳定, 无明显容量损失。实际使用时, ZIF-8 每次循环能维持较高甲烷储量, 而活性炭材料虽能促进水合物形成, 但在循环使用中结构与性能可能变化, 影响储存效果。MOFs 材料的这种优势在长期储存甲烷的应用中尤为重要, 可实现更高效、更稳定的甲烷储存, 降低储存成本, 提高储存安全性。

3.3 温度压力对甲烷吸附的影响

Casco 等^[28, 61]发现随着温度降低, 多孔介质里会有更多的甲烷克服能量壁垒形成甲烷水合物, 从而增加甲烷储量; 甲烷水合物在受限纳米空间内的成核与生长过程对温度的变化较为敏感, 2 °C 是甲烷成核条件的上限温度。Zhou 等^[14]观察到等温线拐点压力随温度升高而迅速增加, 而甲烷储存容量则减少。因此, 较高的温度不利于甲烷储存(图 4)。Borchardt 等^[61]对预湿润的具有明确且均匀孔隙的碳材料进行高压甲烷吸附研究, 发现甲烷水合物在受限纳米空间内可在相对较低压力下形成; 低于水的冰点时, 甲烷水合物的成

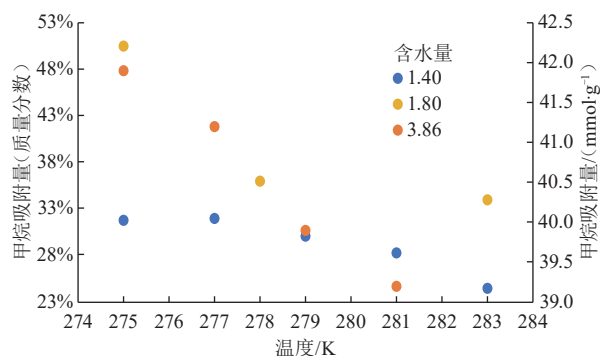


图 4 温度对甲烷吸附量的影响结果图

Fig. 4 Effect of temperature on methane adsorption

核与生长明显加快, 这表明温度对甲烷水合物在碳纳米多孔介质中的形成速度有显著影响。

Casco 等^[64-65]于湿活性炭里发现了两步吸附过程(图 5)。在压力达到 3.8 MPa 以及超过 6.0 MPa 时, 甲烷吸附等温线出现两个拐点, 这两个拐点分别与水合物在较大孔隙与较小孔隙中的形成相对应。两个压力点出现拐点的情况在 Cr-soc-MOF-1 中也有相关阐述^[72]。这一现象表明, 压力能够对不同尺寸孔隙内水合物的生成产生作用, 从而进一步影响甲烷的储存量。Chen 等^[73]在 275.15 K 恒温实验中发现, 当压力从 5.3 MPa 增至 7.0 MPa 时, 不同含水量(0.3、0.6、1.0)下甲烷吸附过程的传质系数分别增加了 7.73%、2.35%、1.77%, 证明增加压力可提高甲烷的吸附速率。Perrin 等^[74]研究发现当实验压力高于水合物生成临界压力时, 甲烷储存量随时间的变化符合一阶动力学定律, 并且动力学常数随压力升高而增大。目前, 压力与温度对于吸附-水合耦合传质特性的具体影响尚不明晰。

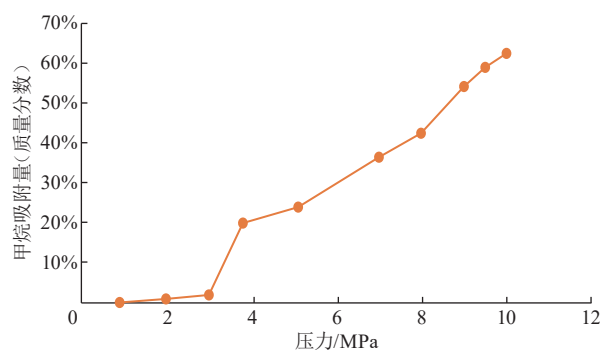


图 5 275 K 下含水量 4.1 工况下活性炭中甲烷吸附等温线

Fig. 5 Isotherm of methane adsorption in activated carbon at 275 K with a water content of 4.1

3.4 孔径粒径对甲烷吸附的影响

吸附材料的孔径尺寸直接影响甲烷水合物的成核与生长(图 6)。Borchardt 等^[61]研究发现通过水合物形成的甲烷储存能力随孔径增加而增大, 25 nm 孔径模

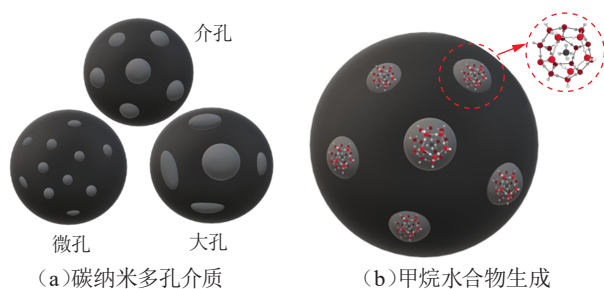


图 6 碳纳米多孔介质有限空间中甲烷水合物的生成示意图
Fig. 6 Schematic diagram of methane hydrate formation within confined spaces of carbon nanoporous media

型碳达到最佳值,与干样品相比,吸附能力提高 173%。Cuadrado-Collados 等^[72]指出受限纳米晶体需要略大于甲烷水合物晶胞晶体尺寸(1.2 nm)的腔,否则不利于在允许形成甲烷水合物的条件下同时容纳水与甲烷。Zhou 等^[13]发现在有水的情况下不同种类的多孔材料中均能形成水合物,但孔径为 1.6~3.0 nm 的活性炭更适合湿法储存甲烷,其储存质量可达 37%~40%。Liu 等^[75]根据甲烷在湿碳中的储存机制得出,活性炭孔径必须与甲烷水合物的维度相匹配,1.6~2.8 nm 是公认的最佳孔径。

吸附材料粒径会影响颗粒间隙与互连空间,改变甲烷与水的接触面积。Duan 等^[76]研究发现 ZIF-8 粒径对 CH₄ 吸附速度有显著影响。粒径在 0.5~1.5 mm 时,ZIF-8 吸附速度最快,因其提供了更大的比表面积;当粒径大于 2 mm 或在 0.075~0.300 mm 区间时,ZIF-8 吸附速度较慢,即一定范围内适当减小粒径可提高吸附速度。Zhang 等^[77]研究表明,粒径较大的沉积物介质有助于缩短水合物成核诱导时间。同时,由于沉积物中孔隙的界面张力,水合物的成核诱导时间随着沉积物粒径的增加先增加后减小,存在临界粒径,因此沉积物粒径与水合物形成难度呈非正相关关系。Wang 等^[71]发现亲水颗粒尺寸从 20 nm 增至 50 nm 时,水合物诱导时间增加,平均生长速率降低,水合物形成量增大。可能是由于 50 nm 颗粒聚集度低,固液接触面积小,水分子活性大,因此导致相对较长的水合物诱导时间与较低的平均水合物形成速率。Siangsai 等^[78]研究发现不同粒径的活性炭对水合物生成均有促进作用。小粒径活性炭连接位点多,水合物生成速率快,但水转化率低;当使用粒径 841~1 680 μm 活性炭时,平均转化率最高,达到 96.5%。可见,孔径与粒径作为关键的内在要素,对吸附-水合耦合过程起着主要的影响作用(表 1)。

表 1 粒径对甲烷水合物形成影响结果表
Table 1 Effect of particle size on methane hydrate formation

压力/ MPa	温度/K	粒径/μm	诱导成核时间/min	水合物转化率
7.0	275	75~300	39.15±31.65	
		500~1 500	1.61±0.63	
		不小于 2 000	3.58±1.80	
6.3	286	0.375	154.00±88.04	
		1.450	66.20±31.72	
		4.030	59.50±50.92	
		6.720	21.30±22.87	
		7.640	29.60±9.93	
		8.680	17.00±5.62	
8.0	277	250~420	0.17	87.27%±4.24%
		420~841	1.50±0.95	93.50%±2.17%
		841~1 680	1.89±1.23	96.50%±2.30%
6.0	277	250~420	836.67±556.28	75.50%±4.48%
		420~841	1 413.67±174.30	80.40%±1.08%
		841~1 680	507.67±264.40	82.90%±0.49%

3.5 其他因素对甲烷吸附的影响

Cuadrado-Collados 等^[79]发现由于盐的作用会产生熵效应与阻塞效应,甲烷在盐水环境下的储量无法达到纯水环境下的储量,但高于干碳条件下的储量;同时,盐水环境对甲烷水合物成核的影响取决于成核温度。Govindaraj 等^[80]观察到活性炭与纳米二氧化硅对甲烷水合物形成动力学都有促进作用。活性炭可加快水合物形成速率,溶液中活性炭浓度会影响其促进甲烷水合物形成的能力。与纳米二氧化硅悬浮液相比,活性炭悬浮液中甲烷水合物形成速率较快。臧小亚^[81]认为,在相同温度、压力条件下,相较于甲烷,乙烷与丙烷更易于与水发生反应形成水合物。由于乙烷、丙烷率先生成水合物提供了水合物的笼状结构,从而能够更进一步推动甲烷水合物生成。王艳利^[82]在动态存储实验中发现,随着堆密度增加,C₁-C₄混合气体各组分平衡吸入量先升后降,甲烷吸附量最多。此外,难以生成水合物的气体最先出现穿透现象。水合物诱导期生成的难易程度排序为 C₁>C₂>C₃>C₄。

对于甲烷储存密度与甲烷水合物的生长速度,温度、压力及盐度等是独立的控制因素,而含水量及吸附材料表面性质共同决定纳米多孔介质中预吸附水的分布形态。当前仍缺乏综合考虑与系统分析这些关键因素耦合作用的技术手段,这也是制约纳米多孔介质吸附-水合耦合作用储存甲烷广泛应用的关键难点。

4 结论

随着“双碳”目标的提出, 小规模天然气的高效储运成为研究热点。在现有储运技术中, 吸附-水合储运技术综合优势明显, 前景广阔。在此通过调研大量文献, 对纳米孔隙内甲烷水合物的生成机制、水合物生成动力学模型、纳米多孔介质中吸附-水合耦合作用控制机制等问题进行分析讨论。

1) 纳米限域效应下的吸附-水合耦合作用是纳米孔隙内甲烷水合物生成机制的核心, 且多孔介质特性对水合物生成具有关键影响作用, 其孔径、表面基团、亲疏水特性等因素与水合物生成密切相关, 但孔壁作用力对甲烷分子吸附与扩散的作用规律尚未完全明晰, 后续需构建更完善的微观机理模型以深入探究孔壁作用力及限域效应的具体影响。

2) 目前已有诸多关于水合物生成动力学研究成果, 但对于纳米限域效应影响下的模型较少, 仍处于探索阶段, 尚需耦合流体传热传质及气体吸附等多个微观作用模型, 从而准确描述水合物生长动态过程。

3) 纳米多孔介质中吸附-水合耦合作用控制机制的研究表明, 含水量、吸附材料表面性质、温度、压力、孔径、粒径等因素对甲烷储存与水合物生长都具有重要影响。这些因素相互关联、协同作用, 共同决定甲烷储量与水合物生长速度。然而, 当前缺乏综合分析 & 优化这些关键因素耦合作用的有效技术手段, 限制了该技术的大规模应用。未来研究应建立可综合优化多种关键因素耦合作用的技术方法, 推动吸附-水合储运技术在小规模天然气领域的工业化应用, 实现能源的高效利用。

参考文献:

- [1] 肖朋. 水合物法储甲烷强化及连续储气中试放大实验研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2019.
XIAO P. Experimental study of enhancing methane storage via gas hydrate and scale-up of continuous gas storage[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2019.
- [2] RIESTENBERG D, WEST O, LEE S, MCCALLUM S, PHELPS T J. Sediment surface effects on methane hydrate formation and dissociation[J]. *Marine Geology*, 2003, 198(1/2): 181–190. DOI: [10.1016/S0025-3227\(03\)00100-2](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(03)00100-2).
- [3] ZATSEPIN O Y, BUFFETT B A. Nucleation of CO₂-hydrate in a porous medium[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 200(2): 263–275. DOI: [10.1016/S0378-3812\(02\)00032-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00032-8).
- [4] HE Z J, MI F Y, NING F L. Molecular insights into CO₂ hydrate formation in the presence of hydrophilic and hydrophobic solid surfaces[J]. *Energy*, 2021, 234: 121260. DOI: [10.1016/j.energy.2021.121260](https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121260).
- [5] 吕晓方, 荆澍, 崔伟, 柳扬, 周诗崇, 饶永超, 等. 碳纳米管对水合物生成特性影响实验研究进展[J]. *天然气化工(C1 化学与化工)*, 2021, 46(3): 22–27. DOI: [10.3969/j.issn.1001-9219.2021.03.004](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-9219.2021.03.004).
LYU X F, JING S, CUI W, LIU Y, ZHOU S D, RAO Y C, et al. Experimental research progress on effect of carbon nanotubes on hydrate formation[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2021, 46(3): 22–27.
- [6] 万丽华, 臧小亚, 关进安, 梁德青. 纳米孔隙内甲烷水合物微观分解特性[J]. *石油化工*, 2020, 49(2): 153–159. DOI: [10.3969/j.issn.1000-8144.2020.02.008](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-8144.2020.02.008).
WAN L H, ZANG X Y, GUAN J A, LIANG D Q. Microscopic decomposition characteristics of methane hydrate in nanopores[J]. *Petrochemical Technology*, 2020, 49(2): 153–159.
- [7] 黄辉, 粟科华, 李伟. 水合物储运技术在天然气领域的应用前景[J]. *油气田地面工程*, 2016, 35(1): 5–7. DOI: [10.3969/j.issn.1006-6896.2016.1.002](https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-6896.2016.1.002).
HUANG H, SU K H, LI W. Application perspective of hydrate storage and transportation technology in natural gas industry[J]. *Oil-Gas Field Surface Engineering*, 2016, 35(1): 5–7.
- [8] JIN Y S E, KONNO Y, NAGAO J. Growth of methane clathrate hydrates in porous media[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(4): 2242–2247. DOI: [10.1021/ef3001357](https://doi.org/10.1021/ef3001357).
- [9] ZANG X Y, DU J W, LIANG D Q, FAN S S, TANG C P. Influence of A-type zeolite on methane hydrate formation[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2009, 17(5): 854–859. DOI: [10.1016/S1004-9541\(08\)60287-6](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60287-6).
- [10] DENNING S, MAJID A A A, LUCERO J M, CRAWFORD J M, CARREON M A, KOH C A. Methane hydrate growth promoted by microporous zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-67 for enhanced methane storage[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(27): 9001–9010. DOI: [10.1021/acssuschemeng.1c01488](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01488).
- [11] DENNING S, MAJID A A A, LUCERO J M, CRAWFORD J M, CARREON M A, KOH C A. Metal-organic framework HKUST-1 promotes methane hydrate formation for improved gas storage

- capacity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(47): 53510–53518. DOI: [10.1021/acsami.0c15675](https://doi.org/10.1021/acsami.0c15675).
- [12] 陈树军, 王艳芳, 付越, 刘永强, 王泽源. 基于吸附-水合法 MIL-101(Cr) 中甲烷储存特性研究[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2020, 40(4): 92–97. DOI: [10.3969/j.issn.1672-6952.2020.04.013](https://doi.org/10.3969/j.issn.1672-6952.2020.04.013).
CHEN S J, WANG Y F, FU Y, LIU Y Q, WANG Z Y. Study on methane storage characteristics in MIL-101 (Cr) based on adsorption-hydration[J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University*, 2020, 40(4): 92–97.
- [13] ZHOU L, LIU J, SU W, SUN Y, ZHOU Y P. Progress in studies of natural gas storage with wet adsorbents[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(7): 3789–3795. DOI: [10.1021/efl00315t](https://doi.org/10.1021/efl00315t).
- [14] ZHOU L, LIU X W, SUN Y, LI J W, ZHOU Y P. Methane sorption in ordered mesoporous silica SBA-15 in the presence of water[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(8): 22710–22714. DOI: [10.1021/jp0546002](https://doi.org/10.1021/jp0546002).
- [15] LIU X W, ZHOU L, LI J W, SUN Y, SU W, ZHOU Y P. Methane sorption on ordered mesoporous carbon in the presence of water[J]. *Carbon*, 2006, 44(8): 1386–1392. DOI: [10.1016/j.carbon.2005.11.018](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.11.018).
- [16] ZHOU Y P, DAI M, ZHOU L, SUN Y, SU W. Storage of methane on wet activated carbon: influence of pore size distribution[J]. *Carbon*, 2004, 42(8/9): 1855–1858. DOI: [10.1016/j.carbon.2004.02.009](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.009).
- [17] ZHOU L, SUN Y, ZHOU Y P. Enhancement of the methane storage on activated carbon by preadsorbed water[J]. *AIChE Journal*, 2002, 48(10): 2412–2416. DOI: [10.1002/aic.690481030](https://doi.org/10.1002/aic.690481030).
- [18] ZHOU Y P, WANG Y X, CHEN H H, ZHOU L. Methane storage in wet activated carbon: Studies on the charging/discharging process[J]. *Carbon*, 2005, 43(9): 2007–2012. DOI: [10.1016/j.carbon.2005.03.017](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.03.017).
- [19] YAN K F, LI X S, CHEN Z Y, XIA Z M, XU C G, ZHANG Z Q. Molecular dynamics simulation of the crystal nucleation and growth behavior of methane hydrate in the presence of the surface and nanopores of porous sediment[J]. *Langmuir*, 2016, 32(31): 7975–7984. DOI: [10.1021/acs.langmuir.6b01601](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01601).
- [20] ZHANG G D, SUN M T, LIU B J, WANG F. Adsorption-induced two-way nanoconvection enhances nucleation and growth kinetics of methane hydrates in confined porespace[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125256. DOI: [10.1016/j.cej.2020.125256](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125256).
- [21] ZHANG G D, LIU B J, XU L, ZHANG R C, HE Y, WANG F. How porous surfaces influence the nucleation and growth of methane hydrates[J]. *Fuel*, 2021, 291: 120142. DOI: [10.1016/j.fuel.2021.120142](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120142).
- [22] WANG Z Y, DUAN J, CHEN S J, FU Y, ZHANG Y X, WANG D, et al. Molecular insights into hybrid CH₄ physisorption-hydrate growth in hydrophobic metal–organic framework ZIF-8: Implications for CH₄ storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430(Part 2): 132901. DOI: [10.1016/j.cej.2021.132901](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132901).
- [23] YAN K F, LI X S, CHEN Z Y, XU C G, ZHANG Y, XIA Z M. The formation of CH₄ hydrate in the slit nanopore between the smectite basal surfaces by molecular dynamics simulation[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(6): 6467–6474. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.8b00195](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00195).
- [24] YAN K F, LI X S, XU C G, LV Q N, RUAN X K. Molecular dynamics simulation of the intercalation behaviors of methane hydrate in montmorillonite[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2014, 20(6): 2311. DOI: [10.1007/s00894-014-2311-8](https://doi.org/10.1007/s00894-014-2311-8).
- [25] LIANG S, ROZMANOV D, KUSALIK P G. Crystal growth simulations of methane hydrates in the presence of silica surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(44): 19856–19864. DOI: [10.1039/C1CP21810G](https://doi.org/10.1039/C1CP21810G).
- [26] HE Z J, LINGA P, JIANG J W. CH₄ hydrate formation between silica and graphite surfaces: insights from microsecond molecular dynamics simulations[J]. *Langmuir*, 2017, 33(43): 11956–11967. DOI: [10.1021/acs.langmuir.7b02711](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02711).
- [27] HE Z J, ZHANG K, JIANG J W. Formation of CH₄ hydrate in a mesoporous metal–organic framework MIL-101: mechanistic insights from microsecond molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(22): 7002–7008. DOI: [10.1021/acs.jpcllett.9b02808](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02808).
- [28] CASCO M E, GRÄTZ S, WALLACHER D, GRIMM N, TÖBBENS D M, BILO M, et al. Influence of surface wettability on methane hydrate formation in hydrophilic and hydrophobic mesoporous silicas[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126955. DOI: [10.1016/j.cej.2020.126955](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126955).
- [29] QIU J H, GUO T M. Kinetics of methane hydrate formation in pure water and inhibitor containing systems[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2002, 10(3): 316–322.
- [30] YU X R, LI J, CHEN Z X, WU K L, ZHANG L Y. Effects of an adsorbent accessible volume on methane adsorption on shale[J].

- Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2020, 370: 113222. DOI: [10.1016/j.cma.2020.113222](https://doi.org/10.1016/j.cma.2020.113222).
- [31] YU X R, LI J, CHEN Z X, WU K L, ZHANG L Y, YANG S. Effects of helium adsorption in carbon nanopores on apparent void volumes and excess methane adsorption isotherms[J]. Fuel, 2020, 270: 117499. DOI: [10.1016/j.fuel.2020.117499](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117499).
- [32] CYGAN R T, GUGGENHEIM S, KOSTER VAN GROOS A F. Molecular models for the intercalation of methane hydrate complexes in montmorillonite clay[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(39): 15141–15149. DOI: [10.1021/jp037900x](https://doi.org/10.1021/jp037900x).
- [33] JAKOBSEN T, SJÖBLOM J, RUOFF P. Kinetics of gas hydrate formation in w/o-emulsions the model system trichlorofluoromethane/water/non-ionic surfactant studied by means of dielectric spectroscopy[J]. Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects, 1996, 112(1): 73–84. DOI: [10.1016/0927-7757\(96\)03578-9](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03578-9).
- [34] CLAUSSE D. Thermal behaviour of emulsions studied by differential scanning calorimetry[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1998, 51(1): 191–201. DOI: [10.1007/BF02719021](https://doi.org/10.1007/BF02719021).
- [35] CLAUSSE D, BABIN L, BROTO F, AGUARD M, CLAUSSE M. Kinetics of ice nucleation in aqueous emulsions[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1983, 87(21): 4030–4034. DOI: [10.1021/j100244a005](https://doi.org/10.1021/j100244a005).
- [36] FOUCONNIER B. Calorimetry study of trichloro-fluoromethane hydrate formation in emulsion: a model system for the study of gas hydrates[D]. Compiègne: Université de Technologie de Compiègne, 2002.
- [37] KOH C A, WESTACOTT R E, ZHANG W, HIRACHAND K, CREEK J L, SOPER A K. Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition[J]. Fluid Phase Equilibria, 2002, 194/197: 143–151. DOI: [10.1016/S0378-3812\(01\)00660-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00660-4).
- [38] VYSNIAUSKAS A, BISHNOI P R. A kinetic study of methane hydrate formation[J]. Chemical Engineering Science, 1983, 38(7): 1061–1072. DOI: [10.1016/0009-2509\(83\)80027-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(83)80027-X).
- [39] VYSNIAUSKAS A, BISHNOI P R. Kinetics of ethane hydrate formation[J]. Chemical Engineering Science, 1985, 40(2): 299–303. DOI: [10.1016/0009-2509\(85\)80070-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(85)80070-1).
- [40] ENGLEZOS P, KALOGERAKIS N, DHOLABHAI P D, BISHNOI P R. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates[J]. Chemical Engineering Science, 1987, 42(11): 2647–2658. DOI: [10.1016/0009-2509\(87\)87015-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)87015-X).
- [41] ENGLEZOS P, KALOGERAKIS N, DHOLABHAI P D, BISHNOI P R. Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane[J]. Chemical Engineering Science, 1987, 42(11): 2659–2666. DOI: [10.1016/0009-2509\(87\)87016-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)87016-1).
- [42] 孙长宇. 水合物法分离气体混合物相关基础研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2001.
- SUN C Y. Basic research on gas mixture separation by hydrate method[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2001.
- [43] TURNER D, BOXALL J, YANG S, KLEEHAMER D, KOH C, MILLER K, et al. Development of a hydrate kinetic model and its incorporation into the OLGA2000® transient multi-phase flow simulator[C]. Trondheim: Fifth International Conference on Gas Hydrates, 2005: 4018.
- [44] SKOVBORG P, RASMUSSEN P. A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates[J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49(8): 1131–1143. DOI: [10.1016/0009-2509\(94\)85085-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)85085-2).
- [45] ZARENEZHAD B, VARAMINIAN F. A generalized macroscopic kinetic model for description of gas hydrate formation processes in isothermal-isochoric systems[J]. Energy Conversion and Management, 2012, 57: 125–130. DOI: [10.1016/j.enconman.2011.12.015](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.12.015).
- [46] SHINDO Y, SAKAKI K, FUJIOKA Y, KOMIYAMA H. Kinetics of the formation of CO₂ hydrate on the surface of liquid CO₂ droplet in water[J]. Energy Conversion and Management, 1996, 37(4): 485–489. DOI: [10.1016/0196-8904\(95\)00198-0](https://doi.org/10.1016/0196-8904(95)00198-0).
- [47] 郝妙莉, 王胜杰, 沈建东, 刘芙蓉. 水-气体系生成水合物的缩泡动力学模型[J]. 西安交通大学学报, 2004, 38(7): 705–708. DOI: [10.3321/j.issn:0253-987X.2004.07.012](https://doi.org/10.3321/j.issn:0253-987X.2004.07.012).
- HAO M L, WANG S J, SHEN J D, LIU F R. Kinetic model of shrinking-bubble for gas hydrate formed from gas and water[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2004, 38(7): 705–708.
- [48] MAKOGON Y F. Hydrates of natural gas[M]. CIESLEWICZ W J, translated. Tulsa, Okla.: PennWell Books, 1981: 237.
- [49] YOUSIF M H, SLOAN E D. Experimental investigation of hydrate formation and dissociation in consolidated porous media[J]. SPE Reservoir Engineering, 1991, 6(4): 452–458. DOI: [10.2118/20172-PA](https://doi.org/10.2118/20172-PA).
- [50] BONDAREV E A, GROISMAN A G, SWAN A Z. Porous medium effect on phase equilibrium of tetrahydrofuran hydrate[C].

- Toulouse, France: Proc 2nd Int Nature Gas Hydrates Conf, 1996: 89–93.
- [51] CHA S B, OUAR H, WILDEMAN T R, SLOAN E D. A third-surface effect on hydrate formation[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1988, 92(23): 6492–6494. DOI: [10.1021/j100334a006](https://doi.org/10.1021/j100334a006).
- [52] MELNIKOV V, NESTEROV A. Modeling of gas hydrates formation in porous media[C]. Toulouse, France: Proc 2nd Int Nature Gas Hydrates Conf, 1996: 541–549.
- [53] REMPEL A W, BUFFETT B A. Formation and accumulation of gas hydrate in porous media[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1997, 102(B5): 10151–10164. DOI: [10.1029/97JB00392](https://doi.org/10.1029/97JB00392).
- [54] XU W Y, RUPPEL C. Predicting the occurrence, distribution, and evolution of methane gas hydrate in porous marine sediments[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1999, 104(B3): 5081–5095. DOI: [10.1029/1998JB900092](https://doi.org/10.1029/1998JB900092).
- [55] CHEN D F, CATHLES III L M. A kinetic model for the pattern and amounts of hydrate precipitated from a gas steam: Application to the Bush Hill vent site, Green Canyon Block 185, Gulf of Mexico[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2003, 108(B1): 2058. DOI: [10.1029/2001jb001597](https://doi.org/10.1029/2001jb001597).
- [56] 阎立军, 刘翠, 陈光进, 郭天民. 活性炭中甲烷水合物的生成动力学[J]. 石油学报(石油加工), 2002, 18(3): 1–7. DOI: [10.3969/j.issn.1001-8719.2002.03.001](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-8719.2002.03.001).
YAN L J, LIU J, CHEN G J, GUO T M. Kinetics of methane hydrate formation in active carbon[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2002, 18(3): 1–7.
- [57] ZHAO Z, ZHOU X P. Digital microstructure insights to phase evolution and thermal flow properties of hydrates by X-ray computed tomography[J]. Science China Technological Sciences, 2021, 64(1): 187–202. DOI: [10.1007/s11431-020-1579-x](https://doi.org/10.1007/s11431-020-1579-x).
- [58] XIE Y, LI R, WANG X H, ZHENG T, CUI J L, YUAN Q, et al. Review on the accumulation behavior of natural gas hydrates in porous sediments[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 83: 103520. DOI: [10.1016/j.jngse.2020.103520](https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103520).
- [59] KHELEBNIKOV V N, ANTONOV S V, MISHIN A S, 梁萌, KHAMIDULLINAI V, ZOBOV P M, 等. 多孔介质中天然气水合物生成的主要影响因素[J]. 天然气工业, 2017, 37(5): 38–45. DOI: [10.3787/j.issn.1000-0976.2017.05.005](https://doi.org/10.3787/j.issn.1000-0976.2017.05.005).
KHELEBNIKOV V N, ANTONOV S V, MISHIN A S, LIANG M, KHAMIDULLINAI V, ZOBOV P M, et al. Major factors influencing the formation of natural gas hydrates in porous media[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(5): 38–45.
- [60] MU L, LIU B, LIU H, YANG Y T, SUN C Y, CHEN G J. A novel method to improve the gas storage capacity of ZIF-8[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(24): 12246–12252. DOI: [10.1039/C2JM31541F](https://doi.org/10.1039/C2JM31541F).
- [61] BORCHARDT L, NICKEL W, CASCO M, SENKOVSKA I, BON V, WALLACHER D, et al. Illuminating solid gas storage in confined spaces-methane hydrate formation in porous model carbons[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(30): 20607–20614. DOI: [10.1039/c6cp03993f](https://doi.org/10.1039/c6cp03993f).
- [62] MAHBOUB M J D, AHMADPOUR A, RASHIDI H. Improving methane storage on wet activated carbons at various amounts of water[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(4): 385–389. DOI: [10.1016/S1872-5813\(12\)60017-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(12)60017-6).
- [63] CELZARD A, MARÉCHÉ J F. Optimal wetting of active carbons for methane hydrate formation[J]. Fuel, 2006, 85(7/8): 957–966. DOI: [10.1016/j.fuel.2005.10.019](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.10.019).
- [64] CASCO M E, SILVESTRE-ALBERO J, RAMÍREZ-CUESTA A J, REY F, JORDÁ J L, BANSODE A, et al. Methane hydrate formation in confined nanospace can surpass nature[J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 6432. DOI: [10.1038/ncomms7432](https://doi.org/10.1038/ncomms7432).
- [65] CASCO M E, REY F, JORDÁ J L, RUDIĆ S, FAUTH F, MARTÍNEZ-ESCANDELL M, et al. Paving the way for methane hydrate formation on metal-organic frameworks (MOFs)[J]. Chemical Science, 2016, 7(6): 3658–3666. DOI: [10.1039/c6sc00272b](https://doi.org/10.1039/c6sc00272b).
- [66] XU H Y, YU H, FAN J C, ZHU Y B, WANG F C, WU H A. Two-phase transport characteristic of shale gas and water through hydrophilic and hydrophobic nanopores[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(4): 4407–4420. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.0c00212](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00212).
- [67] IYAMA T, NISHIKAWA K, OTOWA T, KANEKO K. An ordered water molecular assembly structure in a slit-shaped carbon nanospace[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(25): 10075–10076. DOI: [10.1021/j100025a004](https://doi.org/10.1021/j100025a004).
- [68] NGUYEN N N, NGUYEN A V, STEEL K M, DANG L X, GALIB M. Interfacial gas enrichment at hydrophobic surfaces and the origin of promotion of gas hydrate formation by hydrophobic solid particles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(7): 3830–3840. DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b07136](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07136).

- [69] CASCO M E, ZHANG E, GRÄTZ S, KRAUSE S, BON V, WALLACHER D, et al. Experimental evidence of confined methane hydrate in hydrophilic and hydrophobic model carbons[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(39): 24071–24079. DOI: [10.1021/acs.jpcc.9b06366](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06366).
- [70] LIU H, ZHAN S Y, GUO P, FAN S S, ZHANG S L. Understanding the characteristic of methane hydrate equilibrium in materials and its potential application[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 349: 775–781. DOI: [10.1016/j.cej.2018.05.150](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.150).
- [71] WANG R, LIU T L, NING F L, OU W J, ZHANG L, WANG Z, et al. Effect of hydrophilic silica nanoparticles on hydrate formation: insight from the experimental study[J]. Journal of Energy Chemistry, 2019, 30: 90–100. DOI: [10.1016/j.jechem.2018.02.021](https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.02.021).
- [72] CUADRADO-COLLADOS C, MOUCHAHAM G, DAEMEN L, CHENG Y Q, RAMIREZ-CUESTA A, AGGARWAL H, et al. Quest for an optimal methane hydrate formation in the pores of hydrolytically stable metal-organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(31): 13391–13397. DOI: [10.1021/jacs.0c01459](https://doi.org/10.1021/jacs.0c01459).
- [73] CHEN S J, WANG D, WANG Z Y, FU Y, XU Y H, LIU D D. Kinetic study of methane storage in hydrophobic ZIF-8 by adsorption-hydration hybrid technology[J]. Energy, 2023, 283: 129013. DOI: [10.1016/j.energy.2023.129013](https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.129013).
- [74] PERRIN A, CELZARD A, MARÉCHÉ J F, FURDIN G. Methane storage within dry and wet active carbons: a comparative study[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(5): 1283–1291. DOI: [10.1021/ef030067i](https://doi.org/10.1021/ef030067i).
- [75] LIU J, ZHOU Y P, SUN Y, SU W, ZHOU L. Methane storage in wet carbon of tailored pore sizes[J]. Carbon, 2011, 49(12): 3731–3736. DOI: [10.1016/j.carbon.2011.05.005](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.005).
- [76] DUAN J, LI Q C, FU Y, CHEN S J, ZHANG Y X, LIU D D. Accelerated formation of hydrate in size-varied ZIF-8 for CH₄ storage by adsorption-hydration hybrid technology[J]. Fuel, 2022, 322: 124266. DOI: [10.1016/j.fuel.2022.124266](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124266).
- [77] ZHANG B, ZHOU L H, LIU C L, ZHANG Q, WU Q, WU Q, et al. Influence of sediment media with different particle sizes on the nucleation of gas hydrate[J]. Natural Gas Industry, 2018, 5(6): 652–659. DOI: [10.1016/j.ngib.2018.11.001](https://doi.org/10.1016/j.ngib.2018.11.001).
- [78] SIANGSAI A, RANGSUNVIGIT P, KITTIYANAN B, KULPRATHIPANJA S, LINGA P. Investigation on the roles of activated carbon particle sizes on methane hydrate formation and dissociation[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 126: 383–389. DOI: [10.1016/j.ces.2014.12.047](https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.12.047).
- [79] CUADRADO-COLLADOS C, FAUTH F, SUCH-BASAÑEZ I, MARTÍNEZ-ESCANDELL M, SILVESTRE-ALBERO J. Methane hydrate formation in the confined nanospace of activated carbons in seawater environment[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 255: 220–225. DOI: [10.1016/j.micromeso.2017.07.047](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.047).
- [80] GOVINDARAJ V, MECH D, PANDEY G, NAGARAJAN R, SANGWAI J S. Kinetics of methane hydrate formation in the presence of activated carbon and nano-silica suspensions in pure water[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 26: 810–818. DOI: [10.1016/j.jngse.2015.07.011](https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.07.011).
- [81] 臧小亚. 不同类型多孔介质中水合物生成过程研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2012.
- ZANG X Y. Research on the hydrate formation process in different types of porous media[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2012.
- [82] 王艳利. 水合物法存储天然气中 C₁-C₄ 组分[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- WANG Y L. Storage of C₁-C₄ in natural gas by forming hydrate[D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.

(编辑: 刘朝阳)

基金项目: 山东省自然科学基金青年项目“天然气吸附-水合储运技术机理的研究”, ZR2022QE038。

作者简介: 梅媛媛, 女, 2002 年生, 在读硕士生, 2024 年毕业于长江大学油气储运工程专业, 现主要从事天然气水合物方向的研究工作。地址: 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号, 266580。电话: 18971228101。Email: 1554428094@qq.com

通信作者: 俞欣然, 女, 1994 年生, 副教授, 2021 年博士毕业于卡尔加里大学石油工程专业, 现主要从事天然气水合物方向的研究工作。地址: 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号, 266580。电话: 13775799377。Email: joyyu94@163.com

• Received: 2025-03-15

• Revised: 2025-04-12

• Online: 2025-06-03

