

# 气体水合物分解动力学研究现状

林微, 陈光进

[石油大学(北京)化工学院, 北京 102249]

摘要: 对气体水合物分解动力学研究现状进行了文献综述, 总结了对气体水合物分解动力学的基础研究和应用研究. 基础研究着眼于气体水合物本征分解动力学研究和传热、传质对分解的影响. 应用研究主要介绍了针对天然气储运技术、多孔介质和地层水合物开采的气体水合物分解动力学研究, 并展望了未来气体水合物分解动力学的研究方向.

关键词: 气体水合物; 分解; 动力学; 天然气水合物储运; 多孔介质

中图分类号: TQ031.3 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2004)01-0069-06

## 1 前言

气体水合物是小分子气体(如  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  等, 常称为客体分子)与水在一定温度和压力下生成的一种笼状晶体物质. 现在已经发现的气体水合物结构有 4 种: I 型、II 型、H 型和一种新型的水合物(由生物分子和水分子生成)<sup>[1]</sup>.

到目前为止, 有关气体水合物的基础研究主要集中在 3 个方面: (1) 相平衡热力学, 即有关水合物初始生成/分解条件的计算和预测; (2) 水合物生成动力学的研究; (3) 水合物分解动力学的研究. 有关水合物的相平衡热力学研究已比较成熟<sup>[2]</sup>, 生成动力学的研究虽然是近几年的研究热点, 有很多这方面的文献报道, 但理论还远不成熟. 而有关分解动力学的文献报道较少, 主要是因为人们以前还未充分认识到系统定量地研究水合物分解动力学规律的意义, 另一方面分解动力学研究的难度较大. 但不论是解决石油工业中天然气输送管线中的水合物生成问题, 还是开发地球上存在的巨大的天然气水合物资源以及目前研究的天然气储运技术等, 都需要了解和掌握水合物的分解动力学规律, 因此开展气体水合物分解动力学研究具有重要意义.

## 2 气体水合物分解动力学的基础研究

气体水合物分解动力学的基础研究主要集中在两个方面, 一是将水合物分解看成移动界面消融问题(Moving-boundary ablation problem), 二是气体水合物的本征分解动力学研究. 实验室中进行的气体水合物分解实验一般使用恒压加热法, 主要是考虑分解过程易于控制和模型化, 然而对于工业规模的气体水合物分解来说, 使用恒温降压法更具有优势.

### 2.1 热分解模型

Selim 等<sup>[3]</sup>和 Ullerich 等<sup>[4]</sup>研究了甲烷水合物的热分解, 他们假定分解过程中产生的水直接被甲烷气携带离开固体表面, 则水合物分解可以被认为是一个移动界面消融问题. 根据一维半无限长平壁的热传导规律, 提出了描述水合物分解过程传热规律的数学模型. Kamath 等<sup>[5,6]</sup>研究了甲烷和丙烷水合物的热分解速率, 他们认为水合物分解是一个受界面(水合物分解产生的水膜)传热控制的过程. 并且认为水合物的分解和流体的泡核沸腾(Nucleate boiling)具有一定的相似性.

收稿日期: 2003-03-17, 修回日期: 2003-06-13

基金项目: 霍英东青年教师基金资助项目(编号: 81064); 国家自然科学基金资助项目(编号: 20176028, 90210020)

作者简介: 林微(1977-), 女, 四川省达川市人, 博士研究生, 化学工程专业.

## 2.2 降压模型

Kim 等<sup>[7]</sup>在半间歇式搅拌釜中研究了甲烷水合物的降压分解规律. 他们认为水合物的分解是一个可以忽略质量传递控制的动力学过程, 这个过程包括: (1) 水合物粒子表面笼形主体晶格的破裂; (2) 粒子收缩, 客体分子从表面解吸逸出. 模型前提假设为:

- (1) 所有水合物粒子在分解前由于搅拌具有相同的体积并且分解速率相等.
- (2) 容器中的水合物粒子数不随反应时间的变化而变化.
- (3) 如果粒子表面是非圆形, 可采用当量直径来代替以确定水合物表面积.
- (4) 所有实验中, 分解前水合物粒径相同.

在具有高搅拌速率的条件下, 忽略气相主体到粒子表面的传质阻力和水相主体到粒子表面的传热阻力, 在进一步假设水合物分解速率与粒子总表面积和推动力(三相平衡逸度  $f_{eq}$  和气相主体甲烷逸度  $f$  之差)成正比的前提下, 提出如下的分解速率方程:

$$dn_H/dt = K_d A_s (f_{eq} - f), \quad (1)$$

其中:  $n_H$  为  $t$  时刻水合物形式的气体量(mol),  $A_s$  为水合物粒子的总表面积( $m^2$ ),  $K_d$  为水合物分解速率常数, 和温度有关. 根据实验数据, 他们得到了甲烷水合物的分解反应活化能为 78.3 kJ/mol, 与甲烷水合物的生成热 62.8 kJ/mol 相近(Makogon 1981 年测得), 并拟合出甲烷本征分解速率常数为  $1.24 \times 10^5 \text{ mol}/(m^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ .

在 Kim 模型的基础上, Jamaluddin 等<sup>[8]</sup>通过引入传质和传热速率方程, 提出了同时考虑传质和传热的水合物分解动力学模型. 通过模型分析, 他们认为当反应活化能较小( $E/R=7553 \text{ K}$ )时, 表面粗糙度  $\psi$  对整个分解速率影响不大; 当活化能较大( $E/R=9400 \text{ K}$ )时,  $\psi$  对分解速率有显著影响; 当  $\psi > 64$  时, 整个分解过程主要受传热控制. 另外, 随着系统压力的变化, 分解过程可能从受传热控制变为受传热和本征分解动力学共同控制.

Matthew 等<sup>[9-11]</sup>在 Kim 的基础上消除了质量传递和热量传递对分解的影响, 更准确地研究了甲烷、乙烷水合物的分解本征动力学. 用提出的数学模型计算出甲烷和乙烷水合物的本征速率分解常数及分解活化能分别为  $3.6 \times 10^4 \text{ mol}/(m^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$  和 81 kJ/mol 以及  $2.56 \times 10^8 \text{ mol}/(m^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$  和 104 kJ/mol, 其中甲烷水合物的分解速率常数比 Kim 测得的小近 10 倍, 认为可能是由 Kim 对甲烷水合物分解前的粒径估算和本实验采用的粒度分析仪所测不同而引起的. 他们的实验结果也表明采用模型预测混合气体生成的水合物分解时, 不论计算气相组份的平衡逸度还是拟合各组份的本征速率常数, 都要考虑水合物的结构类型, 且 II 型的分解活化能大于 I 型.

Kazunari 等<sup>[12]</sup>在恒温恒压条件下, 研究了二氧化碳水合物、甲烷水合物以及其混合物生成的水合物的分解, 他们认为纯气体水合物的分解速率和气体水合物的总量以及推动力( $f_{eq}-f$ )成正比, 实验表明二氧化碳水合物的分解速率远大于甲烷水合物的分解速率. 同时他们建立模型, 预测甲烷、二氧化碳混合物生成的水合物在分解过程中气相组份的变化(根据纯气体的分解速率常数计算). 而实验结果表明甲烷在气相中的组成一直高于模型预测结果, 而二氧化碳的组成正好相反. 所以他们认为气体水合物中甲烷抑制二氧化碳的分解, 而二氧化碳则加速了甲烷从水合物晶格中的逃逸.

## 3 气体水合物分解动力学的应用研究

### 3.1 NGH 技术中气体水合物热稳定性的研究

以水合物的形式储存和运输天然气技术(简称 NGH 技术)是目前国内外正着力开发的一种新的

天然气储运技术，它具有储气密度高、安全可靠、环境友好且成本较低等优势，特别适用于海上及陆地偏远小气田的开发和中远距离(1000~12000 km)的天然气运输。NGH 技术中的气体水合物储运过程和水合物的分解动力学密切相关。

常压下天然气水合物的大规模储运需要极低的温度(常压下天然气水合物的平衡温度一般为 $-76^{\circ}\text{C}$ )，在此温度下运输天然气水合物的成本太高，导致其在实践中不可行。挪威科技大学的 Gudmundsson 等<sup>[13]</sup>在 1990 年首先提出，天然气水合物在常压下大规模储存和运输时不必冷却到平衡温度以下，而是将水合物冷冻到水的冰点以下( $-5\sim-15^{\circ}\text{C}$ )，保持完全绝热，水合物就可保持稳定，主要是因为水合物分解是吸热反应，绝热和隔热可以防止分解。当水合物分解时形成一层冰，保护层阻止水合物进一步分解，并用实验证实了上述观点。

Ersha 等<sup>[14]</sup>也发现，NGH 在常压、 $-1\sim-18^{\circ}\text{C}$  时，有意想不到的稳定性，有一种样品在 $-6^{\circ}\text{C}$  下稳定储存达两年之久。

Stern 等<sup>[15]</sup>测定了甲烷水合物(冰粒+甲烷生成)在 193~273 K 范围内的常压分解速率，表明温度范围为 242~271 K 是水合物的自我保存区域(self-preservation)，平均分解的速率为每秒 10.5%~10.3%，利用内插法推断在温度 265~271 K 时，水合物分解速率最低，其 24 h 和 30 d 时的分解量分别为 7%和 50%，但是对于其分解机理还不甚了解。

日本的 Hideyuki 等<sup>[16]</sup>在 Stern 的基础上研究甲烷水合物在常压下 $-7.5\sim 0^{\circ}\text{C}$  之间的分解速率，实验结果和 Stern 的研究相似，即 $-7.5\sim-3^{\circ}\text{C}$  是水合物的自我保存区域，并且测得温度为 $-5^{\circ}\text{C}$  时，分解速率最低，但他们测定的甲烷水合物分解速率比 Stern 的高，认为可能是由于生成甲烷水合物采用的冰粒大小不同引起的。实验表明由大冰粒生成的水合物的分解速度慢，适于工业应用。他们的实验方案从水合物的生成方式、生成类型和运输温度都优于 Gudmundsson 的方案。并以实验测得最低分解速率推算，完全分解所有的水合物需要 120 d，所以水合物的 self-preservation 性质对于天然气储运技术具有很大意义。

### 3.2 天然气输送管线中气体水合物的分解

对于石油工业中天然气输送管线中生成的气体水合物，人们一般加入抑制剂以防止其生成，但是加入抑制剂也会出现许多问题，从而导致管道中的水合物需要数天或数周才能清除掉。Perers 等<sup>[17-19]</sup>采用管线两侧(纵向)同时降压法，提出模型预测水合物的分解时间，模型的前提假设是：

- (1) 水合物是多孔性物质，压力可以通过其传递。
- (2) 水合物的分解温度取决于分解压力。
- (3) 水合物内部的温度是一致的。
- (4) 只考虑径向分解，不考虑纵向分解。

实验数据和模型预测都表明，水合物降压过程中生成的冰越多，分解水合物所需的时间就越短，并且水合物在管线中以径向分解为主，纵向分解可忽略不计，这与以前同类实验得到的结论相反。利用相同的研究方法，他们考察了天然气生成的 I 型、II 型水合物降压分解规律，他们认为(1) II 型水合物分解的时间要比 I 型水合物长 30%。(2) 水合物分解时间和孔隙率有很大关系，多孔的水合物分解更快。

### 3.3 多孔介质中气体水合物的分解动力学研究

天然气水合物可以以多种方式存在于自然界中：(1) 占据大的岩石粒间孔隙；(2) 以球粒状散布于细粒岩石中；(3) 以固体形式填充在裂缝中；(4) 大块固态水合物伴随少量沉积物。从以上存在方式来看，在自然界中，天然气水合物一般存在于极地地带或深海海底的多孔岩中，所以研究

多孔介质中的气体水合物分解动力学具有很大实际应用价值。

与纯水合物分解相比,有关多孔介质中气体水合物分解的研究国内外报道很少,并且多集中在水合物的热力学性质和分解条件,即相平衡研究方面。

Yousif 等<sup>[20]</sup>通过研究气-水-水合物三相的动量、质量传递规律,提出了一个多孔介质中水合物减压分解模型。模型建立使用了如下假设:(1)减压过程是在等温条件下进行;(2)水合物相在多孔介质的内表面形成连续的膜。对模型求取数值解时,使用了 Kim-Bishnoi 的本征气体水合物分解速率方程。计算得到的分解速率常数远小于 Kim 的纯水合物分解速率常数,由此他们认为多孔介质中气体水合物的分解是一个受质量传递控制的过程。

Handa 等<sup>[21]</sup>详细研究了半径 7 nm 的硅胶孔内(孔体积 1.11 cm<sup>3</sup>/g)甲烷和丙烷水合物的热力学性质和分解条件,结果表明在水合物-冰-气和气和水合物-水-气两种体系中,三相平衡压力均比纯水合物提高 20%~100%。常压下将水合物从常压加热到室温时,发现水合物经初步分解生成冰和气后,在孔口处形成冰帽,从而使水合物被完全压缩在孔壁内,因此水合物可以稳定地存在于孔内,直到温度达到冰的熔点时才能分解。Uchida 等<sup>[22]</sup>通过考察甲烷水合物在孔径 10~50 nm 的多孔介质(石英玻璃)中的分解,观察到在特定的压力下,多孔介质中水合物的分解温度比纯水合物的下降很多。他们通过考虑水的活度的变化讨论了温度变化与孔径的关系,利用 Gibbs-Thomson 效应理论估算了多孔介质中水合物与水之间的表面自由能。结果显示多孔介质中水合物分解温度的变化主要与孔径有关,孔径越小平衡曲线温度变化越大,这与多孔介质中冰熔点的变化相一致。

Masuda 等<sup>[23]</sup>提出数学模型以预测多孔介质中水合物的分解生成的气体和水的流动。他们的模型预测和岩芯中甲烷水合物(在 Berea 地区的砂石地采集)的分解实验结果吻合良好。

刘翠等<sup>[24]</sup>测定了甲烷水合物在活性炭中的分解动力学数据,分析了甲烷水合物在活性炭中分解的物理过程,提出了以微分方程表达的宏观动力学模型,采用优化方法拟合模型参数,模型计算值和实验值吻合良好。

#### 3.4 开采地层水合物的研究

尽管人们在 20 世纪 60 年代就已知道自然界存在地层水合物,但如何从水合物中产生甲烷气体,以及在开采和开发水合物的方法上却进步缓慢。目前主要采用三种开采方法,即热力开采,降压开采和注入分解促进剂开采。热力开采法是对含气体水合物的地层进行加热,目的在于提高地层的局部温度,造成气体水合物分解。降压法是通过泵吸作用降低气体水合物沉积的压力,促使气体水合物分解,降压过程来自于地球内部(地热流)。分解促进剂注入法采用可使气体水合物分解的甲醇类药剂作为分解促进剂,使甲烷水合物与甲烷气体的分界线向低温高压方向移动,水合物变得易于分解。

Holder 等<sup>[25]</sup>提出了采用降压分解水合物的数学模型,模型以地层中热量和质量的传递为基础,他们认为地层中敏感的热量传递(地热流)为水合物的分解提供了能量,并推断传统的地层中水合物分解而产生的天然气量占总产出气量的 20%~30%。

Handa<sup>[26]</sup>实验研究了地层中的 I 型、II 型气体水合物的分解热、热容等热量性质,结果表明这种水合物的性质和实验室人工合成的水合物的性质相似。Makogon<sup>[27]</sup>假设气体水合物的降压分解过程类似于固体熔化,采用经典的 Stefan 问题描述了降压分解水合物的过程,提出了用于描述天然气在多孔介质中移动以及热传递的线性基本方程,得到了有关压力分布的自相似解(self-similar solution),但是他们的模型中忽略了水合物分解产生的水的影响。Chuang 等<sup>[28]</sup>采用 Makogon 提出的模型分析了通过向地层中插入管道进行降压,以分解甲烷水合物并释放地层中存在的天然气。

并分析地层中不同点压力和温度的变化，考察了管道压力和地层温度等参数的变化对水合物分解以及产出气量的影响。他们认为在有利的条件下，可以利用降压管道来释放地层中的天然气。

Goel 等<sup>[29]</sup>研究了地层中水合物的降压分解，将分解动力学与放射性扩散方程相结合，提出了模型预测地下天然形成的水合物的性质，该模型不需经验关联式，应用简单方便，模型预测用该方法产出天然气速度非常缓慢，可以通过加入化学试剂以提高分解速度，但是和 Makogon 相同，该模型也忽略了储气层中水的流动对气体流动的影响，实际上水的存在会降低地层的产气量。

## 4 小结

综上所述，国内外有关气体水合物分解动力学的研究还比较有限，在实验室的基础研究方面虽然有一些有关水合物分解动力学的报道，但都不是很系统，而且有关混合气体水合物分解动力学研究，毕竟不论工业应用的水合物还是开采的天然气水合物都不是由纯气体生成的。理论研究中传热、传质对水合物表观分解速度的影响研究较多，对本征分解动力学机理研究不是很充分，而作为水合物分解动力学最基础的研究之一——本征分解速率方程可与传质、传热等方程相结合得到总水合物分解速率方程，可应用于模拟岩芯中、天然气输送管线以及地层中水合物的分解等。

受条件的限制，有关地层中和多孔介质中水合物分解的实验研究非常缺乏，所有的热力学和动力学模型都是基于外部采集数据以及假设而得到的。随着目前国际的 NGH 热持续高涨，气体水合物分解动力学研究的未来发展方向主要是针对开采利用地层水合物，但是由于技术上的不成熟和开采天然气水合物会对全球气候、海底生态环境及现有的海底管线造成巨大的影响，对地层天然气水合物的分解动力学还需要更多了解。而随着天然气水合物储运技术的发展，作为其应用前提之一的天然气水合物的热稳定性研究也越来越为人们所重视。就我国而言，由于我国西部和海洋的天然气储量非常丰富，开展针对天然气水合物储运技术的气体水合物热稳定性研究和本征分解动力学研究对我国更具有现实意义。

### 参考文献：

- [1] Konstantin A, Uchadin K A, Ripmeester J A. A Complex Clathrate Hydrate Structure Showing Bimodal Guest Hydration [J]. *Nature*, 1999, (397): 420–423.
- [2] Sloan E D. *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (2nd ed.) [M]. New York: Marcel Dekker, 1998. 159–226.
- [3] Selim M S, Sloan E D. Heat and Mass Transfer During the Dissociation of Hydrates in Porous Media [J]. *AIChE J.*, 1989, 35(6): 1049–1052.
- [4] Ullerich J W, Selim M S, Sloan E D. Theory and Measurement of Hydrate Dissociation [J]. *AIChE J.*, 1987, 33(5): 747–752.
- [5] Kamath V A, Holder G D, Angert P F. Three Phase Interfacial Heat Transfer During the Dissociation of Propane Hydrates [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1984, 39(10): 1435–1442.
- [6] Kamath V A, Holder G D. Dissociation Heat Transfer Characteristics Methane Hydrates [J]. *AIChE J.*, 1987, 33(2): 347–350.
- [7] Kim H C, Bishnoi P R, Heidemann R A. Kinetics of Methane Hydrate Decomposition [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1987, 42(7): 1645–1653.
- [8] Jamaluddin A K M, Kalogerakis N, Bishnoi P R. Modeling of Decomposition of A Synthetic Core of Methane Gas Hydrate by Coupling Intrinsic Kinetics with Heat Transfer Rates [J]. *Phys. Chem.*, 1989, 67(6): 948–954.
- [9] Matthew A C, Bishnoi P R. Measuring and Modeling the Rate of Decomposition of Gas Hydrates Formed from Mixtures of Methane and Ethane [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, 56(16): 4715–4724.
- [10] Matthew A C, Bishnoi P R. Determination of the Intrinsic Rate of Ethane Gas Hydrate Decomposition [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2000, 55(21): 4869–4883.
- [11] Matthew A C, Bishnoi P R. Determination of the Activation Energy and Intrinsic Rate Constant of Methane Gas Hydrate Decomposition [J]. *Can. J. Chem. Eng.*, 2001, 79 (2): 143–147.

- [12] Kazunari Ohgaki, Shinya Nakano. Decomposition of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Mixed Gas Hydrates [J]. J. Chem. Eng. Japan, 1997, 30(2): 310-314.
- [13] Gudmundsson J S, Parlaktuna M, Khokhar A A. Storage of Natural Gas as Frozen Hydrate [A]. Proceedings of 67th Annual Technical Conference and Exhibition: Prod. & Facilities [C]. SPE Paper 24924, 1994. 699-707.
- [14] Ershov E D, Yakushev V S. Experimental Research on Gas Hydrate Decomposition in Frozen Rocks [J]. Cold Regions Science and Technology, 1992, 20: 147-156.
- [15] Stern L A, Susan C, Stephen H K. Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm [J]. Phys. Chem. B, 2001, 105(9): 1756-1762.
- [16] Hideyuki Shirota, Izuo Aya, Sadahiro Namie. Measurement of Methane Hydrate Dissociation for Application to Natural Gas Storage and Transportation [A]. Yasuhiko H Mori. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates [C]. Yokohama Japan: Yokohama Symposia, 2002. 972-977.
- [17] Perers D J, Selim M S, Sloan E D. Hydrate Dissociation in Pipelines by Two-sided Depressurization Experiment and Model [A]. Holder G D, Bishnoi P R. Gas Hydrates: Challenges for the Future [C]. New York: NYAS., 2001, 912: 304-313.
- [18] Kelkar S K, Selim M S, Sloan E D. Hydrate Dissociation Rates in Pipelines [J]. Fluid Phase Equilibria, 1998, 150-151: 371-382.
- [19] Bollavaram P, Sloan E D. Pipeline Hydrate Dissociation: Effects of Crystal Structure [A]. Yasuhiko H Mori. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates [C]. Yokohama: Yokohama Symposia, 2002. 947-954.
- [20] Yousif M H, Sloan E D. Experimental and Theoretical Investigation of Methane-Gas-Hydrate Dissociation in Porous Media [J]. SPE Reservoir Eng., 1991, 6(4): 452-458.
- [21] Handa Y P, Stupin D. Thermodynamic Properties and Dissociation Characteristics of Methane and Propane Hydrates in 70-Å-radius Silica Gel Pores [J]. Phys. Chem., 1992, 96(21): 8599-8603.
- [22] Uchida T, Ebinum T, Ishizaki T. Dissociation Condition Measurements of Methane Hydrate in Confined Small Pores of Porous Glass [J]. Phys. Chem., 1999, 103(18): 3659-3662.
- [23] Masuda Y, Fujinaga Y, Naganawa S, et al. Modelling and Experimental Studies on Dissociation of Methane Gas Hydrates in Berea Sandstone Cores [A]. Proceedings of the 3rd International Conference on Gas Hydrates [C]. 1999. 18-22.
- [24] 刘攀, 阎立军. 活性炭中甲烷水合物的分解动力学 [J]. 化学学报, 2002, 60(8): 1385-1389.
- [25] Holder G D, Angert P F, Godbole S P. Simulation of Gas Production from a Reservoir Containing Both Gas Hydrates and Free Natural Gas [A]. Proceedings of 57th Society of Petroleum Engineers Technology Conference [C]. SPE Paper 11005, 1982. 26-29.
- [26] Handa Y P. A Calorimetric Study of Naturally Occurring Gas Hydrate [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 27(5): 872-874.
- [27] Makogon Y F. Hydrates of Hydrocarbons [M]. Tulsa: Penn Well Books, 1997. 246.
- [28] Chuang J, Goodarz A, Duane H S. Natural Gas Production from Hydrate Decomposition by Depressurization [J]. Chem. Eng. Sci., 2001, 56(20): 5801-5814.
- [29] NGoel M W, Subhash Shah. Analytical Modeling of Gas Recovery from in Situ Hydrate Dissociation [J]. Petro. Sci. Eng., 2001, 29(2): 115-127.

## Review of Research on the Dissociation Kinetics of Gas Hydrate

LIN Wei, CHEN Guang-jin

(School of Chemical Engineering, University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract:** The research on the dissociation kinetics of gas hydrate is reviewed. The intrinsic dissociation models and effects of heat transfer and mass transfer on the dissociation are elaborated. The dissociation in application to natural gas storage and transportation, porous media and hydrate reservoir is also introduced. Significance of the study on hydrate dissociation kinetics and emphasis of future work are discussed.

**Key words:** gas hydrate; dissociation; kinetics; NGH; porous media