

# 笼状水合物拉曼光谱特征与结构水合数的耦合关系

雷怀彦<sup>1,2</sup>, 官宝聪<sup>1</sup>, 刘建辉<sup>1</sup>, 李震<sup>1</sup>

(1. 厦门大学海洋与环境学院, 福建 厦门 361005 2. 中国科学院兰州地质研究所, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 为了探讨不同气体组分和环境介质对形成笼状结构类型水合物和水合数的影响, 开展了一元体系 ( $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ )和二元体系 ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ )的水合物生成结晶充填过程、结晶构型和动力学特性分析, 并对生成的水合物进行了拉曼光谱分析。结果表明单组分甲烷充填小孔穴  $5^{12}$  和大孔穴  $5^{12}6^4$  形成型笼状结构水合物 (S), 二氧化碳和丙烷只占据大孔穴  $5^{12}6^4$  形成型笼状结构水合物 (S); 而二元混合组分中小孔穴中只充填有甲烷, 而没有  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$ 。应用反褶积的  $\nu_1$  对称谱带测定了  $\text{CH}_4$  分子在型结构大孔穴和小孔穴中的相对占有率, 并根据谱带的面积比 (对应于小孔穴与大孔穴) 计算了平衡条件下甲烷水合物孔穴占有率及其耦合的水合数, 认为气体分子的大小不仅影响它所充填的孔穴形态和类型, 而且影响水合物生成的结构类型和水合数。

**关键词:** 笼状水合物; 拉曼光谱; 水合数; 耦合关系

中图分类号: P539.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-8527(2005)01-0083-06

## Coupled Relationship among Hydrate Structure, Hydration Number, and Raman Spectrum

LEI Huai-yan<sup>1,2</sup>, GUAN Bao-cong<sup>1</sup>, LIU Jian-hui<sup>1</sup>, LI Zhen<sup>1</sup>

(1. Institute of Oceanography and Environment, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China;

2. Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China)

**Abstract** To discuss the affects of the different gas compositions and environment media on the forming of the different complicated clathrate hydrates with the different structure types and hydration numbers, this study analyzed the crystal filling process of the hydrate, the crystal construction type, and the dynamics characteristics in the singleness system ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{C}_3\text{H}_8$ , respectively) and in the duality system ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ , and  $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ , respectively), and proceeded to analyse the results using Raman spectra. The results show that the methane fills the small cavities of  $5^{12}$  and the large cavities of  $5^{12}6^4$  forming structure clathrate hydrate (S),  $\text{CO}_2$  and  $\text{C}_3\text{H}_8$  only occupy the large cavities of  $5^{12}6^4$  forming structure clathrate hydrate (S) in the singleness system, and that in the duality system the small cavities are only filled by  $\text{CH}_4$ , neither  $\text{CO}_2$  nor  $\text{N}_2$  and  $\text{C}_3\text{H}_8$  is found. Applying the deconvoluting  $\nu_1$  symmetric bands to measure the relative occupancy factors of  $\text{CH}_4$  in the large cavities and in the small cavities of S, and according to the area ratio (corresponding to the small cavities and to the large cavities) of the bands, and computing the cavity occupancy factors and the coupling hydration numbers of methane hydrate under a few equilibrium terms, it is shown that the size of the gas molecule not only affects the appearance and the type of the filling cavities, but also do the structure type and the hydration number of hydrates.

**Key words** clathrate hydrate; Raman spectrum; hydration number; coupling relationship

收稿日期: 2004-06-15 改回日期: 2005-01-10 责任编辑: 潘令枝。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40272066, 40472156); 教育部厦门大学“211”工程资助项目。

作者简介: 雷怀彦, 男, 教授, 博士生导师, 1960年出生, 沉积地球化学专业, 主要从事海洋地质、油气地质等研究工作。

气体水合物是在一定条件下由水与其它不同气体成分所构成的笼状结晶物,水分子形成了许多半径为纳米级的开启网状孔穴,气体分子被捕获充填在这些网状孔穴中<sup>[1]</sup>,一般常见的有3种孔穴,即小孔穴(S-)、混合型孔穴(M-)和大孔穴(L-),客体气体分子充填这些孔穴后形成了型、型和H型结构的水合物<sup>[1-2]</sup>。近年来,许多学者在实验室模拟了各种气体水合物的生成过程,开展了相平衡、结构、BSR找矿标志识别技术和水合物开采相关技术的探索<sup>[1-7]</sup>。Sum等<sup>[5]</sup>对甲烷水合物结构进行了研究,认为甲烷气体充填<sup>5</sup>孔穴形成笼状结构。Uchida等<sup>[6]</sup>用拉曼光谱方法测量了客体CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>分子的密度。Ikeda等<sup>[7]</sup>测量了CO<sub>2</sub>水合物单晶结构,发现极性客体分子间相互作用对Langmuir常数有一定的影响,并提出Kihara势能函数模型不能准确地描述气体水合物晶格孔穴中各分子间复杂的相互作用,但是,关于气体水合物二元体系、多元体系生成特性的报道较少。笔者主要针对CH<sub>4</sub>(S-)、CO<sub>2</sub>(S-)、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(S-)、N<sub>2</sub>(S-、S-)的一元、二元体系水合物生成充填方式、形成结构类型、水合数及其耦合关系进行了有益的探讨。

型和H型结构的水合物<sup>[1-2]</sup>。近年来,许多学者在实验室模拟了各种气体水合物的生成过程,开展了相平衡、结构、BSR找矿标志识别技术和水合物开采相关技术的探索<sup>[1-7]</sup>。Sum等<sup>[5]</sup>对甲烷水合物结构进行了研究,认为甲烷气体充填<sup>5</sup>孔穴形成笼状结构。Uchida等<sup>[6]</sup>用拉曼光谱方法测量了客体CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>分子的密度。Ikeda等<sup>[7]</sup>测量了CO<sub>2</sub>水合物单晶结构,发现极性客体分子间相互作用对Langmuir常数有一定的影响,并提出Kihara势能函数模型不能准确地描述气体水合物晶格孔穴中各分子间复杂的相互作用,但是,关于气体水合物二元体系、多元体系生成特性的报道较少。笔者主要针对CH<sub>4</sub>(S-)、CO<sub>2</sub>(S-)、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(S-)、N<sub>2</sub>(S-、S-)的一元、二元体系水合物生成充填方式、形成结构类型、水合数及其耦合关系进行了有益的探讨。

## 1 样品、仪器及实验

本实验主要由水合物合成和拉曼光谱测定两个部分组成。水合物合成实验中使用的甲烷、二氧化碳、丙烷等气体样品购于北京化学试剂分厂,纯度指标分别为99.97%、99.99%、99.5%。合成实验是在低温高压釜体水合物生成模拟实验装置中进行的。实验装置主要由高压釜、空气浴、加压系统、气体输入系统、磁性转子搅拌器等部分组成,实验压力范围为0.2~5 MPa,实验温度为0℃左右,实验时间一般需要4~7 h。

水合物合成实验步骤为:(1)在200 mL不锈钢反应器(高压釜)中注入大约50 mL的蒸馏水;(2)分别将单组分气体(CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)、混合气体(CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>)在平衡压力以上通入高压釜中;(3)将反应器置入空气浴中,一边加压,一边用磁性转子搅拌,促进水合物的成核与生长;(4)经4~7 h后水合物生成并达到相平衡;(5)将合成后的样品移到拉曼光谱冰水浴中;(6)在2 h左右使水合物样品达到平衡,可获得该平衡态时的温度和压力条件下的水合物光谱实

验数据图谱;(7)然后再调整温度和压力,重复上述步骤使水合物重新形成并达到新的平衡。

实验所用低温拉曼光谱仪是由空气浴和拉曼光谱仪组成,拉曼光谱仪装有1 800 g/mm全息摄影光栅体系的1 m宽而分散的单色仪(图1)。光谱通过光电倍增管探测体系来记录,激发源发射514.532 nm的氩离子激光(其功率150 mW)。光谱扫描步长为0.5 cm<sup>-1</sup>,收集的时间是2.0 s,所有水合物的测量都在冰点或冰点以上进行。

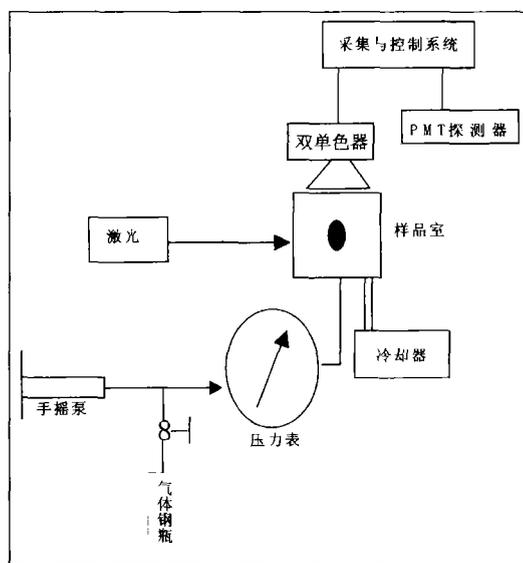


图1 拉曼光谱与样品控制系统示意图

Fig 1 Schematic map of Raman spectrometer and sample controlling system

## 2 结果与讨论

### 2.1 单组分笼状水合物

为了查明水合物晶格中气体分子振动频率的变化情况,本文用拉曼光谱对CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>及C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>单组分气体水合物的频谱进行了分析,其中,CH<sub>4</sub>水合物是在水-气体水合物-气体三相共存的平衡条件下测定,CO<sub>2</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>水合物是在没有水相的两相条件下测定。

#### 2.1.1 CH<sub>4</sub>水合物的拉曼光谱

图2中笼型水合物CH<sub>4</sub>的 $\nu_1$ 对称谱带与自由气相CH<sub>4</sub>的振动带不同(压力为32.95 kPa)。水合物中甲烷气体分子谱带的分开表明甲烷气体在型结构中分别占据小孔穴和大孔穴。

Hendricks等<sup>[8]</sup>认为型结构中一个晶胞中孔穴的密度是一致的,即就是在型结构的一个晶胞

中包括 2 个小孔穴和 6 个大孔穴。在图 2 中,小谱带与大谱带的面积比为 1:3 该比值与每个晶胞中小孔穴与大孔穴个数的比值一致。经多次实验测定,发现这些光谱特征与图 2 中甲烷水合物的谱图一致。

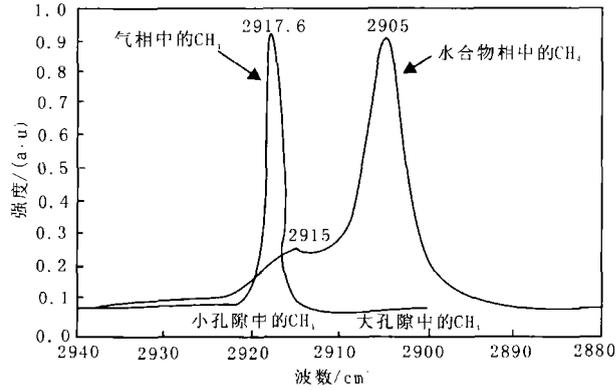


图 2 甲烷气体分子在水合物相与气相中的拉曼光谱图  
Fig 2 Raman spectra of CH<sub>4</sub> in vapor phase and in hydrate phase

2. 1. 2 CO<sub>2</sub> 水合物的拉曼光谱

在温度为 25 °C、压力为 336. 07 kPa 的三相平衡条件下测定了 CO<sub>2</sub> 气相拉曼光谱谱带, 如图 3 所示, 由 4 个光谱带组成, 其中 2 个大谱带一般称为费米二次对称轴<sup>[9]</sup>, 另外 2 个小带称为热带, 它们是通过费米共振耦合而成的。一般当 CO<sub>2</sub> 进入水合物晶格时, 大谱带表现十分明显, 小谱带表现不十分明显, 并形成 型结构的水合物, 占据大孔穴。Ripm eester和 Ratcliffe<sup>[10]</sup>认为在低温条件下, CO<sub>2</sub> 与乙烯化氧混合物可使 CO<sub>2</sub> 占据小孔穴。但在本实验过程中并没有发现 CO<sub>2</sub> 占据 型水合物的小孔穴, 因此, CO<sub>2</sub> 光谱带没有分开。

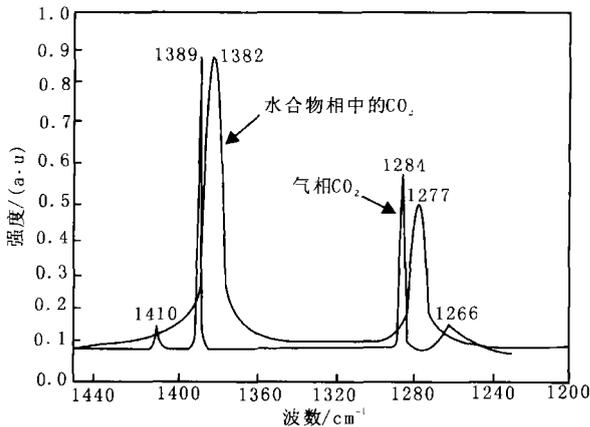


图 3 CO<sub>2</sub> 气体分子在气相与水合物相中的拉曼光谱  
Fig 3 Raman spectra of CO<sub>2</sub> in vapor phase and in hydrate phase

2. 1. 3 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 水合物的拉曼光谱

图 4 为丙烷气体在温度为 1 °C、压力为 61. 09 kPa 时的 型水合物的结构特征, 丙烷气体占据大孔穴 (5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>) 形成 型水合物, 图中丙烷水合物谱带的波数高于气相的。由图 3 和图 4 的拉曼光谱图中可看出水合物相中 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的波数较低。

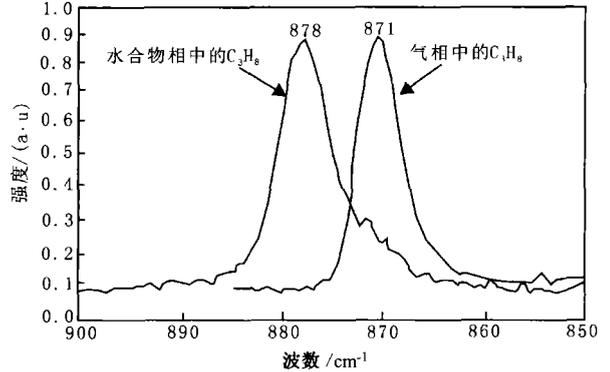


图 4 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 在气相与水合物相中的 C-C 键拉曼光谱  
Fig 4 Raman spectra of the C-C stretch for C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> vapor and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> incorporated hydrate

2. 2 二元组分水合物

由于国内外到目前为止还未见天然气水合物的多组分拉曼光谱的报道, 为了不失了解天然气多元组分水合物的生成聚集及结构特性, 本研究采用简单的双组分体系, 而且每组中都含有 CH<sub>4</sub> 气体分子, 并进一步了解了 CH<sub>4</sub> 在 S、S 型结构水合物中不同孔穴中的 ν<sub>1</sub> 对称谱带。表 1 说明了水合物晶体结构及其气体混合物的组成。

表 1 笼状水合物的孔穴类型及其甲烷占有率

Table 1 Summary of hydrate cavity types and frequency of CH<sub>4</sub> occupancy in different hydrate crystal structures

体系	水合物结构	小孔穴	大孔穴	气体组成
CH <sub>4</sub>	S	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	w (CH <sub>4</sub> ) = 1. 0
CO <sub>2</sub>	S	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	w (CO <sub>2</sub> ) = 1. 0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	S	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>	w (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ) = 1. 0
CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub>	S	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	w (CH <sub>4</sub> ) = 0. 658 3
CH <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	S	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>	w (CH <sub>4</sub> ) = 0. 697 5
CH <sub>4</sub> + N <sub>2</sub>	S	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	w (CH <sub>4</sub> ) = 0. 851 7
体系	波数 /cm <sup>-1</sup>		光谱测量数	
CH <sub>4</sub>	2 904. 830		164	
CO <sub>2</sub>	2 904. 834		164	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2 903. 700		26	
CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub>	2 904. 830		164	
CH <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2 904. 830		26	
CH <sub>4</sub> + N <sub>2</sub>	2 903. 700		164	

所有含有 CH<sub>4</sub> 气体体系水合物的拉曼光谱中 CH<sub>4</sub> 的  $\nu_1$  对称带如图 5 所示。只有 CH<sub>4</sub>、CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> 在结构 S、S 型水合物中都有 5<sup>12</sup> 孔穴, 此外有一个或两个大孔穴。原则上, CH<sub>4</sub> 气体分子占据所有的孔穴, 前面所提及到的 CH<sub>4</sub> 水合物 (S) 光谱特征图反映了 CH<sub>4</sub> 充填两种孔穴 (5<sup>12</sup> 和 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>)。图 5 反映了 CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> 二元体系中 CH<sub>4</sub> 占据型结构的两种孔穴的特征, 但是在在大孔穴 (5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>) 中 CH<sub>4</sub> 的占有率非常小, 这可能是由于 CO<sub>2</sub> 只充填大孔穴的缘故。在 CH<sub>4</sub> 和 CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> 体系中, 小孔穴 (5<sup>12</sup>) 中的 CH<sub>4</sub> 谱图出现在波数为 2915 cm<sup>-1</sup> 处, 而大孔穴中的则在 2905 cm<sup>-1</sup> 处。

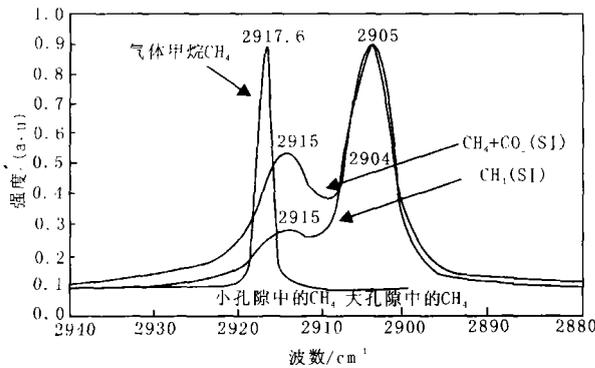


图 5 CH<sub>4</sub> 气体分子在双组分 (CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>) 水合物中的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of CH<sub>4</sub> in CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> hydrate

由于 CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> 体系形成的水合物晶体结构可能会在 S 和 S 间发生转换, 因此, 有必要研究 CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> 体系中的 CH<sub>4</sub> 拉曼光谱特征 (图 6)。根据 Van der Waals 和 Platteuw 的统计热力学模型预测可知, CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> 作为体系的气相组分、温度以及压力的函数, 它们或形成 S, 或形成 S 型结构水合物。本实验准备了 2 组 CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> 气体混合物:  $w(\text{CH}_4) = 0.8510$  (S 与 S 间的边界值),  $w(\text{CH}_4) = 0.5794$  (S 区域内), 在平衡条件下测定了所得到的 3 个谱图, 分别是 CH<sub>4</sub> 水合物、 $w(\text{CH}_4) = 0.8510$  和  $w(\text{CH}_4) = 0.5794$  的 CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> 水合物的谱图。由于这些谱带的强度以及频率的移动几乎没有任何区别, 所以这表明只有 S 型水合物出现; 即使理论计算和预测认为这两组混合气体在平衡条件下可能形成 S 型水合物, 但是本次实验并未得到或证实这一结果。根据 Shmuel 等<sup>[11]</sup> 的研究, CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> 水合物会在实验条件充分

时, 可以从最初生成的 S 型结构水合物转换平衡到 S 型结构水合物; 本次实验没有得到这一结果, 可能是由于实验的时间不足所致。

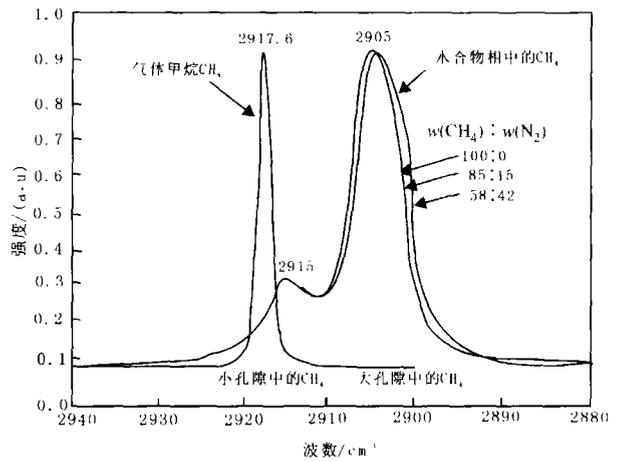


图 6 CH<sub>4</sub> 在 CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> 水合物中的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of CH<sub>4</sub> in CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> hydrate

根据水合物的两种结构、实验的次数 (S (164), S (26)), 笔者进行了统计分析 (表 2), 结果表明 CH<sub>4</sub> 在两种结构中 5<sup>12</sup> 孔穴内的频率不同。对于 5<sup>12</sup> 和大孔穴来说, 频率的移动基本上与孔穴尺寸在比例上是相反的, 其波数之差仅为 1 cm<sup>-1</sup>。在不同平衡条件下, 对甲烷水合物的孔穴占有率和水合数的多次测试结果表明, CH<sub>4</sub> 主要分布在 S 型结构的小孔穴与大孔穴中, 因此, 可以将图 2 中的谱带进行褶积, 最终成为两个混合的 Gaussian-Lorentzian 谱带。该带的面积代表每个孔穴中甲烷的数量。这一过程测定出小谱带与大谱带的面积比, 同时 S 中大孔穴的个数是小孔穴的 3 倍, 所以可得到孔穴占有率  $\frac{\theta_s \text{CH}_4}{\theta_l \text{CH}_4}$ 。为了确定大孔穴与小孔穴中 CH<sub>4</sub> 的绝对占有率, 本文运用 S 水合物中水分子化学位  $\mu_w(h)$  的统计热力学表达法:

$$\mu_w(h) - \mu_w(h^o) = \frac{RT}{23} [3 \ln(1 - \theta_{l \text{CH}_4}) + \ln(1 - \theta_{s \text{CH}_4})] \quad (1)$$

其中:  $\mu_w(h)$  为水合物中水分子化学位,  $\mu_w(h^o)$  为假设的空晶格化学位,  $\theta_{s \text{CH}_4}$  和  $\theta_{l \text{CH}_4}$  分别为小孔穴和大孔穴的中 CH<sub>4</sub> 的占有率。方程 (1) 假设以下条件: (1) 水合物的自由能与孔穴的占有率无关; (2) 每个孔穴只充填一个客体分子, 同时客体分子不能从孔穴中逸出; (3) 客体-客体之间无相互作用; (4) 经典

表 2 甲烷水合物的孔穴占有率与水合数  
Table 2 Cage occupancy and hydration number for CH<sub>4</sub> hydrate

T /K	实验结果				热力学统计模型				
	$\theta_{l,CH_4}$	$\sigma$	$\theta_{s,CH_4}$	$\sigma$	$n$	$\sigma$	$\theta_{l,CH_4}$	$\theta_{s,CH_4}$	$n$
273.65	0.970	±0.002(5)	0.921	±0.021(5)	6.00	±0.02(5)	0.972	0.874	6.05
274.65	0.971	±0.002(5)	0.897	±0.020(5)	6.01	±0.02(5)	0.977	0.885	6.07
275.65	0.973	±0.002(6)	0.867	±0.028(6)	6.07	±0.04(6)	0.975	0.889	6.05
276.65	0.974	±0.000(3)	0.864	±0.005(3)	6.05	±0.01(3)	0.975	0.893	6.02

注:  $n$  代表水合数; ( ) 内为测量的个数。

统计学模型是有效的; (5) 不需要考虑量子效应。如果水合物与冰处于平衡状态, 根据冰水化学位的差别, 则经过变换, 方程 (1) 变为:

$$\Delta\mu_w(h) - \Delta\mu_w(h^0) = \frac{RT}{23} [3 \ln(1 - \theta_{l,CH_4}) + \ln(1 - \theta_{s,CH_4})] \quad (2)$$

$\mu_w(h)$  能够从经典热力学模型中计算得到, 对于 S 中的  $\Delta\mu_w(h^0)$  已被好几位研究者得到证实, 即  $\Delta\mu_w(h^0) = 1297 \text{ J/mol}$ 。因此, 联立方程 (2) 和所测得的孔穴占有率  $\frac{\theta_{s,CH_4}}{\theta_{l,CH_4}}$ , 可以计算得到 CH<sub>4</sub> 在小孔穴与大孔穴中的绝对充填率。实验结果与使用统计热力学模型的预测值相比, 二者基本吻合, 如表 2 所示。水合数  $n$  的值与文献报道的基本一致, 变化范围在 5.8~6.3 之间; 大孔穴几乎全部被 CH<sub>4</sub> 充满, 而小孔穴只有约 90% 被 CH<sub>4</sub> 占据。水合数  $n$  可由公式 (3) 计算:

$$n = \frac{23}{3\theta_{l,CH_4} + \theta_{s,CH_4}} \quad (3)$$

为得到水合物客体分子的组成, 利用积分法可求得 CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> 谱带的面积总和, CH<sub>4</sub> 的谱带分布的波数范围为 2940~2880 cm<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub> 的则为 1420~1340 cm<sup>-1</sup> 和 1305~1245 cm<sup>-1</sup>。面积确定后, 可通过校准曲线 (图 2) 中水合物中 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的浓度测定其分子组成。表 3 列举了在几组温度和压力条件下测定的两气相体系 (CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>) 水合物客体分子的组成。根据水合物生成过程中

表 3 CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> 体系的水合物客体分子组成 ( $w(\text{CH}_4) = 0.6588$ )

温度 /K	$x(\text{CH}_4)$ 实验值	$\sigma$	$x(\text{CH}_4)$ 预测值
273.15	0.450	±0.006(3)	0.475
274.15	0.450	±0.004(3)	0.479
275.15	0.465	±0.011(4)	0.482
277.15			
278.15	0.476	±0.015(6)	0.492

注: ( ) 内为测量的个数。

主、客体分子的相互作用主要受 Van der Waals 力的影响<sup>[12-13]</sup>, 因此, 预测和计算时可采用 W aals-Platteeuw 热力学模型<sup>[14]</sup>。表 3 中的预测值与拉曼光谱实测的结果比较接近, 反映了拉曼散射部分的假设对测量的不确定性是有效的。

另外, 从图 3 中也可清楚地看到 CH<sub>4</sub> 分布于小孔穴与大孔穴之中, 将 CH<sub>4</sub> 谱带解褶积为两个混合的 Gaussian-Lorentian 谱带, 这个方法可将 CH<sub>4</sub> 在小孔穴与大孔穴中的面积区分开来, 相应地利用校准曲线 (图 2) 计算出 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的相对占有率  $\frac{\theta_{s,CH_4}}{\theta_{s,CO_2}}$ 、 $\frac{\theta_{l,CH_4}}{\theta_{l,CO_2}}$ 。为了得到 CO<sub>2</sub> 在大孔穴和 CH<sub>4</sub> 在大、小孔穴中的占有率, 使用 Van der Waals 与 Platteeuw 模型统计热力学方程<sup>[16]</sup>方法与 CH<sub>4</sub> 水合物中孔穴占有率的计算方法较一致。

$$\mu_w(h) - \mu_w(h^0) = \frac{RT}{23} [3 \ln(1 - \theta_{l,CO_2} - \theta_{l,CH_4}) + \ln(1 - \theta_{s,CH_4})] \quad (4)$$

假设以冰作为参考态, 方程 (4) 经变换得到:

$$\Delta\mu_w(h) - \Delta\mu_w(h^0) = \frac{RT}{23} [3 \ln(1 - \theta_{l,CO_2} - \theta_{l,CH_4}) + \ln(1 - \theta_{s,CH_4})] \quad (5)$$

由于 CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> 也形成 S 型水合物, 所以  $\Delta\mu_w(h^0)$  的值与前面的相同, 即 1297 J/mol。这一过程也可使我们计算出孔穴占有率 (表 4), 其中水合数的计算方法如下:

$$n = \frac{23}{3\theta_{l,CO_2} + 3\theta_{l,CH_4} + \theta_{s,CH_4}} \quad (6)$$

表 4 中的结果表明, 几乎所有的大孔穴都被充填, 而只有一部分小孔穴被 CH<sub>4</sub> 充填; 随着温度的增加 (由于在平衡条件下测定, 压力也增加), 大孔穴与小孔穴中 CH<sub>4</sub> 的占有率增加, 表明在较高的压力下, 挥发性组分更易进入水合物孔穴中 (表 3), 致使水合数较小<sup>[10]</sup>。表 3 中水合物客体分子的组成与统计热力学模型无关, 表 4 中的占

表 4 CH<sub>4</sub>+ CO<sub>2</sub>体系的水合数与占有率 ( $w(\text{CH}_4) = 0.6578$ )Table 4 Cage occupancy and hydration number for CH<sub>4</sub>+ CO<sub>2</sub> system ( $w(\text{CH}_4) = 0.6578$ )

$T / \text{K}$	$\theta_{1\text{CO}_2}$	$\sigma$	$\theta_{1\text{CH}_4}$	$\sigma$	$\theta_{\text{sCH}_4}$	$\sigma$	$n$	$\sigma$
273.1	0.633	±0.017	0.356	±0.017	0.191	±0.009	7.31	±0.02
274.1	0.628	±0.006	0.356	±0.006	0.186	±0.005	7.32	±0.01
277.1	0.613	±0.004	0.373	±0.004	0.199	±0.002	7.30	±0.00
278.1	0.606	±0.007	0.382	±0.007	0.209	±0.005	7.29	±0.01

有率则反映了该模型的有效性。

### 3 结 论

CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、N<sub>2</sub> 4种气体水合物的合成模拟实验的拉曼光谱分析表明, 当水合物客体分子——CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>这些气体分子进入水合物晶格中时, 其拉曼光谱的振动谱带的位置和形状会发生变化。根据甲烷水合物中 CH<sub>4</sub> 谱带的频率对笼状结构的敏感特性, 可应用拉曼光谱频谱分析技术来识别水合物形成的晶体结构类型, 根据谱带的面积比(对应于小孔穴与大孔穴)计算了不同平衡条件下 CH<sub>4</sub> 水合物的孔穴占有率和水合数<sup>[1]</sup>。从而为了解不同类型结构的气体水合物的形成过程和形成机制提供了很好的识别研究方法<sup>[15]</sup>, 对如何消除天然气管道传输中水合物堵塞问题有一定的借鉴作用, 对判识不同组分体系的天然气水合物的充填过程、结构类型及其资源精确评价有一定的指导意义<sup>[16]</sup>。

本实验分析研究得到中国科学院兰州化学物理研究所 彦博士的帮助, 在此表示诚挚的感谢。

### 参考文献:

- [1] Dendy E, Sban J. Clathrate Hydrates of Natural Gases [M]. 2nd. New York: Marcel Dekker Incorporation, 1998: 705.
- [2] Peter Englezos, Yee N. Incipient equilibrium data for propane hydrate formation in aqueous solutions of NaCl, KCl and CaCl<sub>2</sub> [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1993, 38: 250–253.
- [3] Lei Huaian, Zheng Yanhong, Wu Baoxiang. Equilibrium PT curve of methane hydrates in the presence of AlCl<sub>3</sub> [J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(1): 53–56.
- [4] 雷怀彦, 郑艳红, 吴保祥. AlCl<sub>3</sub> 介质中甲烷水合物相平衡 PT 轨迹 [J]. 科学通报, 2002, 47(16): 1229–1232.
- [5] Sun A K, Bumuss R C, Sloan E D. Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy [J]. Journal of Physics and Chemistry, 1997, 101: 7371–7377.
- [6] Uchida T, Takagi A, Hirano T, et al. Measurements on guest-host molecular density ratio of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> hydrates by Raman spectroscopy [A]. Proceedings of the Second International Conference on NGH [C]. Toulouse, France, 1996: 335–339.
- [7] Ikeda T, Mae S, Uchida T. Effect of guest-host interaction on Raman spectrum of a CO<sub>2</sub> clathrate hydrate single crystal [J]. Journal of Chemical Physics, 1998, 108: 1352–1359.
- [8] Hendriks E M, Edmonds R M, Moorwood R A S, et al. Hydrate structure stability in simple and mixed hydrates [J]. Fluid Phase Equilibria, 1996, 117: 193–200.
- [9] Subramanian S, Kini R A, Dec S F, et al. Evidence of Structural hydrate formation from methane+ ethane mixtures [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55: 1981–1999.
- [10] Ripmeester J A, Ratcliffe C I. Low-temperature cross-polarization/magic angle spinning <sup>13</sup>C NMR of methane hydrates: Structure, cage occupancy, and hydration number [J]. Journal of Physics and Chemistry, 1988, 92: 337–339.
- [11] Shmuel C, Lina B D, Yizhak M. A new double salt triacetatohexaaquodiamagnesium nitrate [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 254: 151–155.
- [12] Uchida K A, Ratcliffe C I, Ripmeester J A. Structure composition and thermal expansion of CO<sub>2</sub> hydrates from single crystal X-ray diffraction measurement [J]. Journal of Physics and Chemistry, 2001, 105: 4200–4204.
- [13] Ohgaki K, Nakano S, Matsubara T. Decomposition of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixed gas hydrate [J]. Journal of Chemical & Engineering of Japan, 1997, 30: 310–314.
- [14] Nakano S, Moritoki M, Ohgaki K. High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on CO<sub>2</sub> hydrate system [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1998, 43: 807–810.
- [15] 雷怀彦, 王先彬, 房玄, 等. 天然气水合物研究现状与未来挑战 [J]. 沉积学报, 1999, 17(3): 493–498.
- [16] 雷怀彦, 王先彬, 郑艳红, 等. 天然气水合物地质前景 [J]. 沉积学报, 1999, 17(4): 846–853.