

甲烷水合物拉曼光谱法研究进展

徐 锋^{1,2}, 朱丽华², 吴 强², 徐龙君¹

1. 重庆大学资源及环境科学学院, 重庆 400030
2. 黑龙江科技学院安全工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150027

摘 要 介绍了甲烷在气相、水合相中的拉曼光谱特征, 从水合物生成热力学、生成动力学、分解动力学和分解机理几方面对甲烷水合物实验室拉曼光谱分析和深海拉曼光谱检测的最新进展进行了综述。生成热力学方面重点介绍了基于拉曼光谱技术的水合物生成条件的原位观测、水合物结构的鉴定及水合物孔穴占有率和水合数的求算, 生成动力学方面主要介绍了水合物生成过程中孔穴形成随时间的变化关系及水合物形成后流体中甲烷浓度的变化规律等内容。水合物分解方面着重介绍了水合物分解的微观机理、孔穴占有率的变化规律及多孔介质中水合物分解速率表达式。针对目前拉曼光谱法研究水合物存在的问题, 对未来的发展方向和重点提出了建议。

关键词 甲烷水合物; 拉曼光谱; 结构; 孔穴占有率; 水合数; 饱和浓度; 分解动力学; 分解机理
中图分类号: O642.5, O643.12 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)09-2457-05

引 言

气体水合物是由气体和水在一定温度、压力条件下, 生成的一种非化学计量型的、类似冰霜的笼形晶体, 其中水分子通过氢键作用形成具有一定尺寸大小孔穴的晶格主体, 较小的气体分子作为客体被包容在孔穴中^[1]。

自从1965年人们在自然界首次发现天然气水合物之后, 天然气水合物就成了国际水合物界的研究热点, 因为它不仅是理想的后继能源, 而且对全球的碳循环和气候变化起着至关重要的作用。随着天然气水合物研究的深入, 各种先进的测试手段也被应用于这一领域。拉曼光谱作为一种非破坏性的分析手段, 用于水合物研究已有十几年的历史了^[2,3]。它是基于对物质分子及其内部振动模式的检测, 来获取结构及性质的相关信息的。本文就甲烷水合物的拉曼光谱分析作些分析和评述。

1 甲烷及其水合物的拉曼光谱

气相甲烷共有4个拉曼活性光谱, 但常用于气相甲烷鉴别的是 2917.6 cm^{-1} 左右的对称拉伸振动谱带^[4], 这也是4个拉曼谱带中信号最强的谱带。笼型水合物中甲烷振动带不同于气相中的甲烷^[5,6]。型甲烷水合物的拉曼光谱有大小

两个谱带, 分别位于 2905 和 2915 cm^{-1} , 这说明水合物中的甲烷分子处于两种不同的环境中。型水合物的每个晶胞是由2个小孔穴(5^{12})和6个大孔穴($5^{12}6^2$)组成的。计算水合物拉曼光谱大、小谱带面积比为3:1, 该比值与每个晶胞中大孔穴和小孔穴个数比值恰好一致, 由此说明, 高频率低强度的谱带为小孔穴中甲烷分子的拉曼特征, 而低频率高强度的谱带为大孔穴中甲烷分子的拉曼特征。甲烷分子在气相和型水合物相中的拉曼光谱见图1。

2 甲烷水合物生成过程的拉曼光谱研究

水合物生成过程中涉及复杂的热力学和动力学问题。水

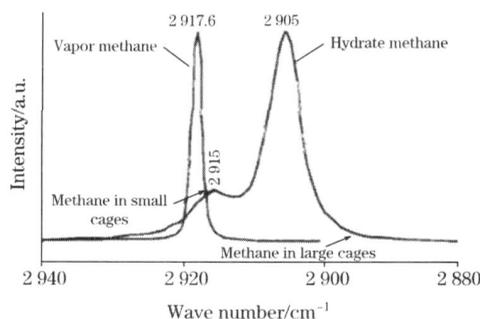


Fig 1 Raman spectra of CH_4 in vapor phase and in hydrate phase^[5]

收稿日期: 2008-07-26, 修订日期: 2008-10-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(50374037, 50574038)和哈尔滨市科技创新人才专项基金项目(2007RFXXS050)资助

作者简介: 徐 锋, 1979年生, 重庆大学资源及环境科学学院博士生 e-mail: xufeng79_79@163.com

合物生成热力学研究的主要目标是确定水合物的热力学生成条件, 因为预防水合物堵塞油气设备、管道以及开发水合物资源均需明确水合物的稳定边界条件。水合物生成动力学的微观机理非常复杂, 实验测量难度较大, 至今研究的还不是很深入。拉曼光谱是从分子水平上认识物质结构和性质的一种技术手段, 且可对分析对象进行原位检测, 所以将拉曼光谱技术用于水合物研究, 会有助于探求水合物生成的热力学条件及微观机理。

2.1 水合物的生成热力学

2.1.1 水合物生成条件原位观测

水合物相平衡的理论模型研究已较成熟, 并在指导水合物理论研究和工程应用方面发挥了积极的作用。但绝大多数预测模型都是基于 van der Waals-Platteeuw 统计热力学模型发展起来的, 涉及参数过多, 计算复杂, 应用起来较为不便^[7]。而且用这些热力学模型计算水合物生成条件时, 大多忽略了气体在富水相的溶解对水合物生成条件的影响, 这会给计算结果带来一定的误差^[8]。

用拉曼光谱技术原位研究水合物生成条件可以避免复杂的参数求算过程, 同时可以提高结果的可靠性。陈勇等^[9]采用 LabRam2010 激光拉曼光谱仪对包裹体中的甲烷水合物的生成条件进行了变温原位观测。图 2 显示, 随着温度升高, 甲烷水合物的拉曼峰强度明显减弱, 最后在 7.5 °C 完全消失, 仅有液相溶解甲烷的拉曼光谱信号, 峰位中心在 2908 cm^{-1} 。从而得出: 包裹体中甲烷水合物生成温度(分解温度)为 7.5 °C。

用这种变温原位观测方法可准确获得任何体系中水合物的生成温度, 同样采用变压原位观测方法可获得水合物的生成压力, 且其结果相对于直接目测的显微方法更为准确可靠。

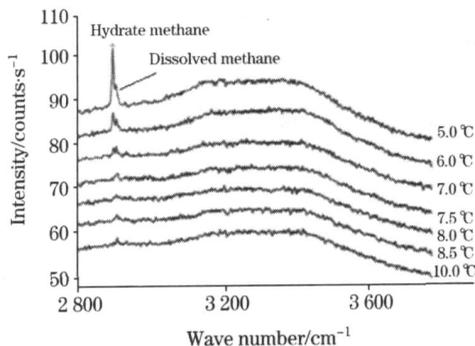


Fig 2 In situ Raman spectra of methane hydrate at different temperature^[9]

2.1.2 水合物结构的研究

水合物的生成热力学除了涉及水合物的生成条件外, 还涉及所形成水合物的结构及孔穴占有率、水合数等问题, 这些问题对水合物热力学相平衡模型预测的准确性至关重要^[8]。

常见的水合物结构有三种: 结构 I、结构 II 和结构 H^[11]。一般情况下, 纯甲烷、纯乙烷可形成 I 型水合物, 纯丙烷、纯异丁烷可形成 II 型水合物, 像甲基环己烷这样的大分

子和甲烷之类的小分子共同作用可形成 H 型水合物^[11]。但水合物结构并不是固定不变的, 在组成、压力等条件发生变化的情况下, 水合物的结构会发生转变^[8]。拉曼光谱表明, $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ 混合物, 可形成 I 型或 II 型水合物, 当 CH_4 组成增加至 0.722 ~ 0.750 时, 水合物的结构将由 I 型转变为 II 型^[10], 而随着 CH_4 在气相中的含量进一步增加, $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ 水合物的结构将再次发生变化, 将由 II 型转变为 I 型^[8]。

2.1.3 水合物孔穴占有率和水合数的求算

孔穴占有率是描述水合物充填情况的物理量。水合物可用通式 $M \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示, 式中 M 为水合物中气体分子, n 为水合数。研究水合物孔穴占有率和水合数, 可了解水合物的形成过程和形成机制, 对判识水合物的充填过程、结构类型及资源精确评价有一定的指导意义。

(1) 孔穴占有率

定义水合物孔穴占有率为 L/s , L 和 s 分别是大孔穴 ($5^{12}6^2$) 和小孔穴 (5^{12}) 的充填度。对于 I 型甲烷水合物, 通过拉曼光谱测得水合物大、小孔穴的谱带, 并对拉曼谱带进行褶积, 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, 运用 $(A_L/3)/A_s$ 即可求出孔穴占有率 L/s 。 A_L 和 A_s 分别是大、小孔穴拉曼峰的面积, A_L 除以 3 是因为 I 型水合物中大孔穴的个数是小孔穴的 3 倍^[5, 11]。借助 I 型水合物中水分子化学位 $\mu_w(h)$ 的统计热力学表达式^[5]

$$\mu_w(h) - \mu_w(h^0) = \frac{RT}{23} [\ln(1 - L) + \ln(1 - s)] \quad (1)$$

即可求的大、小孔穴的充填度。式中, $\mu_w(h)$ 为水合物中水分子化学位, $\mu_w(h^0)$ 为假设的空晶格化学位。

LEI 等^[5]用拉曼光谱法研究了合成甲烷水合物的孔穴占有率, 结果表明, 大孔穴的充填度高于小孔穴, 且大孔穴的充填度随温度的升高而升高, 而小孔穴的变化趋势正好相反。拉曼光谱仪不仅可用于合成水合物的研究, 还可用于天然水合物的原位研究^[11, 12]。美国 Kaiser Optical Systems 公司开发出了一种深海原位拉曼光谱仪 (DORISS)^[13, 14] (原理图见图 3), 用该光谱仪可实现对海平面以下 3 600 m 深的海

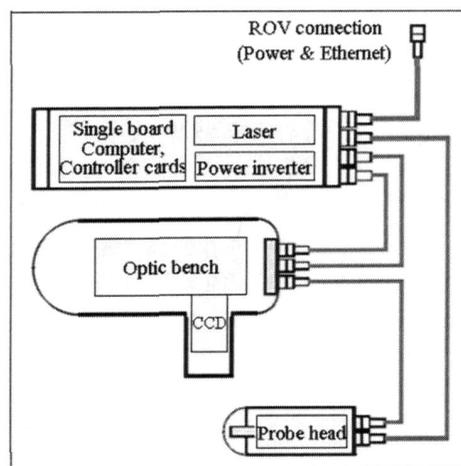


Fig 3 Schematic map of the DORISS system^[13]

底水合物进行直接研究。研究人员通过长为 4 000 m 的光缆,在船舱内实现对安装在遥控深潜器(ROV)中的激光分光计的操纵。Hester 等^[11]运用这种深海原位拉曼光谱仪在 770 ~ 780 m 深度对俄勒冈州水合物脊的海洋气体水合物进行了分析,结果显示,水合物的结构是 I 型,构成水合物的客体分子是甲烷和有少量或痕量的硫化氢。不同位置的水合物孔穴甲烷的占有率从 1.01 到 1.30 不等,这与实验室人工合成的甲烷水合物以及通过保压取芯技术采集的天然水合物样品的实验室测试结果(1.01 ~ 1.27)是一致的^[12, 15]。

(2) 水合数

水合数 n 通常定义为水合物中水与气体的摩尔比率。对于 I 型水合物,其理论值为 46/8,故水合数 n 可由下式计算^[5]

$$n = 23 / (3L + s) \quad (2)$$

可见,只要通过光谱分析得到 L 和 s ,代入上式即可求出水合数。但目前所报道的数据不是很一致,如 LEI 等^[5]和 Sum^[12]等应用拉曼光谱对甲烷水合物进行研究后,得出 I 型甲烷水合物的水合数为 6.04 ± 0.03 。而 Uchida 等^[3]指出甲烷水合物的水合数大概为 6.2 ± 0.2 。导致水合数数据不一致的原因可能是实验误差造成的,比如进行水合物合成之前,没有完全将反应釜、水(或溶液)中的空气驱净,从而影响水合物的合成和拉曼光谱分析等。

2.2 水合物生成动力学

通过研究气体水合物形成的动力学可以了解水合物生成机制,更好的进行水合物的抑制和促进作用研究,但运用拉曼光谱法研究甲烷水合物生成动力学却不如生成热力学深入。

Subramanian 等^[16]用时间分辨光谱法研究甲烷水合物的生成动力学时发现,甲烷溶于水后,水分子围绕甲烷分子排列成团簇,这种团簇是形成水合物孔穴的前驱体。研究还发现^[16],随着水合反应的进行,形成的大小孔穴数量的比值是时间的函数,且大孔穴的生成速率比小孔穴慢。随着甲烷水合物的生长,大、小孔穴拉曼光谱带累积强度的比值逐渐增大,直至约为 3 : 1,但加入动力学抑制剂后,其比值会变小,如加入质量浓度为 0.5% 聚乙烯基吡咯烷酮时,其比值会维持在 2 : 1 以下。

海洋沉积物中天然气水合物的资源量占全球总量的绝大部分。因此,海洋天然气水合物的成因机理是目前研究的重点和热点。对于海洋天然气水合物,研究其形成过程中流体中残留的甲烷浓度变化是认识水合物成藏动力学的重要环节之一^[17],而水合物形成后流体中饱和甲烷的含量是认识甲烷在各相态间的配分关系、考察水合物形成与分解动力学^[18]、成藏动力学研究的基础^[17]。

已有一些学者^[19, 20]通过实验手段获得了一定温度下水合物与水之间(LW-H)平衡时溶解甲烷饱和浓度,但这些数据涉及的温度、压力范围较窄,不足以指导更深层次的研究。也有学者依据甲烷-水-水合物三相平衡条件从理论上推测出了 LW-H 平衡时甲烷的饱和浓度^[21, 22],但其可靠性有待于实验的验证,模型中的参数也有待于靠积累大量的实验数据来校正以提高预测的精度^[17]。最近,原位拉曼光谱技术

被应用到这项研究中,并获得了较好的效果。研究人员^[17]采用 J Y/ Horiba LabRam HR 拉曼系统,对透明高压毛细石英管中甲烷水合物的生成过程进行了原位检测。测量了三个温压条件(5.7 MPa, 9.32 MPa; 17.2 MPa, 22.46 MPa; 21.8 MPa, 46.76 MPa)下的流体中甲烷的饱和浓度。发现,随着水合物的生成,流体中的甲烷被不断消耗而浓度逐渐降低,温度对水合物形成后的流体中残留的饱和甲烷浓度影响很大,且温度越低,残留的饱和甲烷浓度越小,与通常条件下甲烷在水中的溶解度随温度的变化规律正好相反。图 4 是水合物生成过程中典型的拉曼光谱,其中 a, b, c, d, e 分别对应着水合物晶体出现后第 21, 190, 1 516, 1 824 和 3 208 min 时的拉曼光谱特征。

利用拉曼光谱技术可以拓宽实验的温度、压力范围,从而积累更多的实验数据。另外,利用拉曼光谱技术可以在低温高压条件下对水合物生长过程进行原位观测,避免了取样时因水合物不稳定而引入的人为干扰,使测试结果更加准确、可靠。但由于目前的研究成果较少,且所用实验体系与深海中真实体系相差较大,所以目前的实验结果还不足以作为水合物成藏动力学模拟的基础和依据,尚需在深海的真实体系中或接近真实环境的实验室模拟体系中进行大量实验。

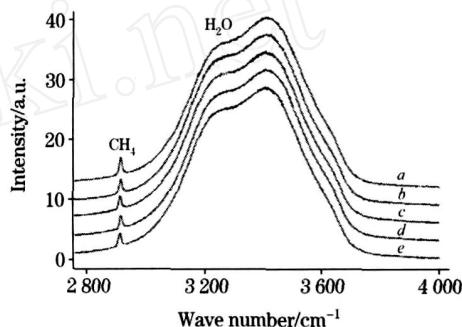


Fig 4 Typical Raman spectra of the solution near the growing hydrate crystal^[17]

3 甲烷水合物分解过程的拉曼光谱研究

无论是天然气水合物的开采还是开发利用,都涉及到水合物的分解。尤其天然气水合物是地圈浅部一个不稳定的碳库,且甲烷是一种重要的温室气体,一旦造成天然气水合物大量分解就会诱发地质灾害和环境危害。因此,了解甲烷水合物的分解机理和分解动力学对开发和利用天然气水合物具有现实意义。

3.1 分解机理

用显微方法研究水合物分解,所获取的有用信息是很有限的,不足以揭示水合物的分解机理。拉曼光谱技术可以在分子水平上研究水合物的分解过程,进而从本质上揭示水合物的分解机理。Gupta 等^[23]对甲烷水合物的分解过程进行了原位拉曼光谱监测,每 30s 扫描一次。甲烷水合物原位分解的典型光谱列于图 5。从图中可看出,在分解的全过程中大、小孔穴中甲烷的光谱强度均随时间逐渐减小。当水合物分解完全时,水合物中甲烷振动带消失,而气相中甲烷的光谱强

度增强。从而证实水合物分解在分子水平上是由两步构成的,即水合物单个晶胞先分解,而后吸附的气体从水合物表面扩散到气体本相。

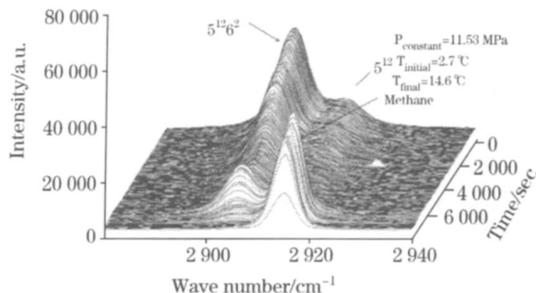


Fig 5 In situ Raman spectra of the methane hydrate^[23]

3.2 分解动力学

拉曼光谱和核磁共振技术研究结果表明,甲烷水合物大、小孔穴的分解速率大致相同,分解过程中水合物孔穴占有率在 0.9~1.4 之间变化,是时间的函数^[23]。

Komai 等^[24]用原位拉曼光谱在冰点以下研究了甲烷水合物的分解动力学。测量了直径为 100~250 μm 的水合物颗粒的分解速率,并基于近似非稳态和扩散控制理论建立了甲烷水合物分解动力学模型。Komai^[25]等运用拉曼光谱研究了海洋多孔介质中甲烷水合物的分解过程。结果表明,多孔介质中甲烷水合物的分解同样分为两个阶段,且第一阶段的分解速率控制因素是分解热,第二阶段的控制因素是质量传

递。作者基于实验结果建立了两个阶段的分解动力学方程^[25],分别示于式(3)和(4)式。

$$-\frac{dn_H}{dt} = k(S_H)^{0.474}(D)^{-0.822}(P_e - P)^{1.21} \quad (3)$$

$$-\frac{dn_H}{dt} = k(A \times a_H)^{0.474}(D)^{-0.822}(P_e - P)^{1.21} \quad (4)$$

式中 n_H 是分解的甲烷量, S_H 是孔隙中水合物的饱和度, D 是沙粒直径, P_e 是三相平衡压力, P 是实验压力, k 是速率常数, k 是修正的速率常数; A 是分解水合物的面积; a_H 是沙粒周围水合物层厚度。

4 结束语

拉曼光谱这种非破坏性的分析技术用于水合物研究的优点是实验的温度、压力范围广,可以在低温高压条件下对水合物及其变化行为进行原位观测,使测试结果更加准确、可靠,有效地解决了由于水合物不稳定而难于测试的问题。但拉曼光谱法用于水合物研究开展的还不是很深入,例如可以用拉曼光谱法研究水合物生成诱导时间,以解决用观察法研究诱导时间时,晶核出现点判断不准的问题,但这方面的研究尚未见报道,可作为今后的研究重点。此外,水合物领域的标准拉曼图谱库尚未建立,致使有些实验谱图没有对比标准,而无法获取相关信息。所以,用拉曼光谱技术研究气体水合物还有很多基础性的工作需要做。

参 考 文 献

- [1] Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1998. 754.
- [2] Sum A K, Burruss R C, Sloan E D. J. Phys. Chem. B, 1997, 101(38): 7371.
- [3] Uchida T, Hirano T, Ebinuma T, et al. AICHE J, 1999, 45(12): 2641.
- [4] Dubessy J. European J. Mineral, 1999, 11: 23.
- [5] LEI Hui-yan, LIU Zhi-hong, FAN Shuan-shi, et al (雷怀彦, 刘志红, 樊栓狮). Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报), 2003, 54(12 suppl.): 41.
- [6] CHEN Yong, ZHOU Yao-qi, REN Yong-jun, et al (陈勇, 周瑶琪, 任拥军, 等). Journal of China University of Petroleum(中国石油大学学报·自然科学版), 2007, 31(6): 13.
- [7] WU Hua-li, WANG Yu-chun, CHEN Kun-ming, et al (吴华丽, 汪玉春, 陈坤明, 等). Natural Gas And Oil(天然气与石油), 2008, 26(1): 9.
- [8] SUN Chang-yu, HUANG Qiang, CHEN Guang-jin(孙长宇, 黄强, 陈光进). Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报), 2006, 157(15): 1031.
- [9] CHEN Yong, ZHOU Yao-qi(陈勇, 周瑶琪). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(18): 1547.
- [10] Subramanian S, Kini R A, Dec S F, et al. Chem. Eng. Sci., 2000, 55: 1981.
- [11] Hester K C, Dunk R M, White S N, et al. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(12): 2947.
- [12] Hester K C, White S N, Peltzer E T, et al. Marine Chemistry, 2006, 98: 304.
- [13] Peter G, Brewer, George M, et al. Deep-Sea Research I, 2004, 51: 739.
- [14] Sheri N W, William K, Alana S, et al. Deep-Sea Research I, 2005, 52: 2376.
- [15] Uchida T, Kato A. GSC Bull, 2005, 585: 10.
- [16] Subramanian S, Sloan E D. Annals of the New York Academy of Sciences, 2000, 912(1): 583.
- [17] L Ü Wan-jun, F Ming Chou, Robert C, et al (吕万军, F Ming Chou, Robert C, 等). Geochimica(地球化学), 2005, 34(2): 187.
- [18] LI Li, CHEN Duo-fu, Cathles L M(李莉, 陈多福, Cathles L M). Geochimica(地球化学), 2002, 31(4): 395.
- [19] Yang S O, Cho S H, Lee H, et al. Fluid Phase Equil., 2001, 185(1/2): 53.
- [20] Servio P, Englezos P. J. Chem. Eng. Data, 2002, 47(1): 87.

- [21] Zatsepina O Y, Buffett B A. *Geophys. Res. Lett.*, 1997, 24(13): 1567.
- [22] Davie M K, Zatsepina O Y, Buffett B A. *Marine Geology*, 2004, 203(1/2): 177.
- [23] Gupta A, Dec S F, Koh C A, et al. Anon. *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates*. Trondheim, Norway, 2005. 247.
- [24] Komai T, Kang S, Yoon J, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(23): 8062.
- [25] Komai T, Sakamoto Y, Kawamura T, et al. *Proceedings of the Sixth ISOPE Ocean Mining Symposium*, Changsha, Hunan, China, 2005, 10: 203.

Progress in Raman Spectroscopic Measurement of Methane Hydrate

XU Feng^{1,2}, ZHU Li-hua², WU Qiang², XU Long-jun¹

1. College of Resource & Environment Science, Chongqing University, Chongqing 400030, China

2. School of Safety Engineering & Technology, Heilongjiang Institute of Science & Technology, Harbin 150027, China

Abstract Complex thermodynamics and kinetics problems are involved in the methane hydrate formation and decomposition, and these problems are crucial to understanding the mechanisms of hydrate formation and hydrate decomposition. However, it was difficult to accurately obtain such information due to the difficulty of measurement since methane hydrate is only stable under low temperature and high pressure condition, and until recent years, methane hydrate has been measured in situ using Raman spectroscopy. Raman spectroscopy, a non-destructive and non-invasive technique, is used to study vibrational modes of molecules. Studies of methane hydrate using Raman spectroscopy have been developed over the last decade. The Raman spectra of CH₄ in vapor phase and in hydrate phase are presented in this paper. The progress in the research on methane hydrate formation thermodynamics, formation kinetics, decomposition kinetics and decomposition mechanism based on Raman spectroscopic measurements in the laboratory and deep sea are reviewed. Formation thermodynamic studies, including in situ observation of formation condition of methane hydrate, analysis of structure, and determination of hydrate cage occupancy and hydration numbers by using Raman spectroscopy, are emphasized. In the aspect of formation kinetics, research on variation in hydrate cage amount and methane concentration in water during the growth of hydrate using Raman spectroscopy is also introduced. For the methane hydrate decomposition, the investigation associated with decomposition mechanism, the mutative law of cage occupancy ratio and the formulation of decomposition rate in porous media are described. The important aspects for future hydrate research based on Raman spectroscopy are discussed.

Keywords Methane hydrate; Raman spectroscopy; Structure; Cage occupancy; Hydration number; Saturated concentration; Dissociation kinetics; Dissociation mechanism

(Received Jul. 26, 2008; accepted Oct. 28, 2008)