

天然气水合物的结构性质及应用

胡春, 裘俊红*

(浙江工业大学化工学院, 杭州 310032)

摘要: 系统介绍天然气水合物的结构、性质及主要应用。结构方面着重介绍天然气水合物的晶体结构特性和客体分子对晶体结构的影响; 性质方面主要给出一些天然气主要组分在水相中的溶解度、水合物生成过程的焓变、熵变及热容变化的数据, 并讨论了水合物晶体的热传导性能; 应用方面重点讨论了天然气水合物作为一种潜在能源的价值及天然气水合物技术的主要应用领域。

关键词: 水合物; 结构; 性质; 应用; 天然气

中图分类号: TQ027.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-9219(2000)04-48-05

0 引言

笼形水合物(clathrate hydrates)简称水合物, 是水分子与低分子量气体分子或易挥发性液体分子在特定的温度和压力条件下形成的一类笼形结构的冰状晶体。天然气水合物是其中最重要的一类水合物。

文献[1]认为, Joseph Priestley 可能是发现水合物的第一人, 因为他在 1778 年的冷冻试验中观察到 SO₂ 水溶液能在 HCl 和 SiF₄ 溶液未结冰的条件下结冰(形成水合物)。1810 年 Davy 正式发现了氯气水溶液在温度低于 9.0℃时形成的水合物。当时学者们对水合物的研究主要源于学术兴趣, 如确定何种物质能形成水合物及所需要的温度和压力条件。1934 年 Hammerschmidt^[2] 用实验确认了堵塞天然气管道的固体物质是天然气与水形成的水合物。当时正值美国油气工业高速发展时期, 为了在管道输送和加工过程中抑制水合物生成, 一些企业、政府和大学的研究机构相继开始对水合物作深入的研究, 从而树立起水合物研究的第一个里程碑。

随着研究的不断深入, 直觉和经验越来越强烈地启示人们, 地层中那些具备水合物生成环境的区域(如大陆冻土带和海底沉积层中)可能存在

着天然形成的固体水合物。1965 年以 Makogon 为代表的前苏联研究人员在西伯利亚永冻土层中发现了天然气水合物^[1,3], 证实了人们的这一设想。这使水合物在能源方面展现出广阔前景而不再仅仅局限于应用技术方面, 因而成为水合物研究的第二个里程碑。此后在全球的许多地方陆续发现了天然气水合物, 据估计, 以天然气水合物形式存在于地层中的甲烷贮藏量至少相当于已探明的矿物燃料总储存量的两倍^[4]。

经过几十年的研究和发展, 一门基于水合物生成和分解且具有重要工业应用前景的水合物技术现已形成, 它在海水淡化、气体混合物分离、有机水溶液浓缩、二氧化碳深海贮藏、生物酶活性控制、纳米级半导体微晶合成、空调水合物蓄冷和汽车驱动等许多领域中得到研究。水合物技术的工业化一旦实现, 将成为水合物研究的第三个里程碑。国际上对水合物研究十分关注, 先后召开了 3 届水合物国际会议。国内近 10 年来也对水合物进行着研究, 已有相关的论文发表。作为水合物技术理论基础的水合物动力学是当前水合物领域的研究重点, 此方面的突破必须建立在对水合物结构和性质的正确认识基础之上。本文将扼要介绍天然气水合物的结构和性质方面的研究进展。本文还将讨论天然气水合物作为一种潜在能源的价值及相关水合物技术的工业应用前景。

1 天然气水合物的结构

二十世纪 40 年代中期, 通过 X 射线衍射研

基金来源: 浙江工业大学科学研究中心基金资助; *通讯联系人; 作者简介: 胡春, 男, 1975 年生, 硕士。

究,人们开始了解水合物晶体的立体结构^[5]。经过 von Stackelberg^[6]、Claussen^[7]、Müller^[8]、Pauling 和 Marsh^[9] 等人的不懈努力,在 50 年代初确立了两种最为常见的水合物晶体结构,即通常所谓的结构 I 和结构 II。1987 年 Ripmeester 等^[10] 通过核磁共振和粉末衍射实验发现了一种新的水合物晶体结构——结构 H。1990 年 Ripmeester 和 Ratcliffe^[11] 发表了通过试验所发现的 24 种能形成结构 H 水合物的上述 3 种结构即为迄今为止在地层中发现的固体水合物的结构形式,也是天然气组分或天然气组分与其它气体混合物所能形成的结构形式。

水合物是一种较为特殊的包络化合物:主体分子即水分子间以氢键相互结合形成的笼形空隙将客体分子包络在其中所形成的非化学计量的化合物。结构 I、结构 II 的水合物晶体都具有大小不同的两种笼形空隙,结构 H 则有 3 种不同的笼形空隙。一个笼形空隙最多只能容纳一个客体分子。客体分子与主体分子间以 van der Waals 力相互作用,这种作用力是水合物的结构形成和稳定存大的关键。

1. 1 晶体结构特性

结构 I 水合物单晶是体心立方结构,包含 46 个水分子,由 2 个小空隙和 6 个大空隙组成。小空隙为五边形十二面体(5^{12}),大空隙是由 12 个五边形和 2 个六边形组成的十四面体($5^{12}6^2$),结构如图 1 所示。 5^{12} 空隙由 20 个水分子组成,其形状近似为球形。 $5^{12}6^2$ 空隙则是由 24 个水分子所组成的扁球形结构。结构 I 水合物的结构分子式为 $2(5^{12})6(5^{12}6^2) \cdot 46\text{H}_2\text{O}$,理想分子式为 $8\text{M} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{M} \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2$;式中 M 表示客体分子, $5 \frac{3}{4}$ 称为水合数),即所有空隙都被客体分子所占据时的分子式。

结构 II 水合物单晶是面心立方结构,包含 136 个水分子,由 8 个大空隙和 16 个小空隙组成。小空隙也是 5^{12} 空隙,但直径上略小于结构 I 的 5^{12} 空隙;大空隙是包含 28 个水分子的立方对称的准球十六面体^[12] ($5^{12}6^4$),由 12 个五边形和 4 个六边形所组成。空隙结构如图 1 所示。结构 II 水合物的结构分子式为 $16(5^{12})8(5^{12}6^4) \cdot 136\text{H}_2\text{O}$,理想分子式是 $24\text{M} \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{M} \cdot$

$5 \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$)。结构 H 水合物单晶是简单六方结构,包含 34 个水分子。单晶中有 3 种不同的空隙:3 个 5^{12} 空隙,2 个 $4^35^66^3$ 空隙和 1 个 $5^{12}6^8$ 空隙,结构如图 1 所示。 $4^35^66^3$ 空隙是由 20 个水分子组成的扁球形的十二面体, $5^{12}6^8$ 空隙则是由 36 个水分组成的椭圆形的二十面体。结构 H 水合物的结构分子式为 $3(5^{12})2(4^35^66^3)1(5^{12}6^8) \cdot 34\text{H}_2\text{O}$,理想分子式为 $6\text{M} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{M} \cdot 5 \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$)。

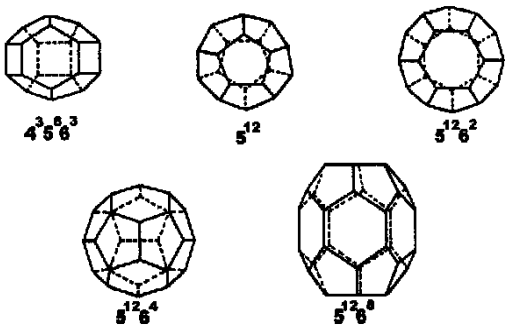


图 1 水合物空隙的结构

3 种晶体的结构特性列于表 1^[13]。另有少数的水合物晶体其结构不属于以上 3 种晶体结构,如溴水合物。二甲醚和 1, 1, 1—三氟乙烷等水合物的结构尚不清楚^[11]。

表 1 3 种晶体的结构特性

项 目	结构 I	结构 II	结构 H
单晶结构	体心立方	面心立方	简单六方
尺寸(10^{-10}m)	12. 03	17. 31	$a=12. 26, c=10. 17$
水分子数	46	136	34
小空隙结构	5^{12}	5^{12}	$4^35^66^3, 5^{12}$
直径(10^{-10}m)	7. 88	7. 82	—
水分子数	20	20	20, 20
大空隙结构	$5^{12}6^2$	$5^{12}6^4$	$5^{12}6^8$
直径(10^{-10}m)	8. 60	9. 46	—
水分子数	24	9. 46	—
单晶结构	$2(5^{12})—$	$16(5^{12})—$	$3(5^{12})2(4^35^66^3)—$
分子式	$6(5^{12}6^2) \cdot 46\text{H}_2\text{O}$	$8(5^{12}6^4) \cdot 136\text{H}_2\text{O}$	$1(5^{12}6^8) \cdot 34\text{H}_2\text{O}$

1. 2 客体分子对晶体结构的影响

客体分子在主体水分子所形成的笼形空隙中的分布是无序的,只有当客体分子达到一定的空隙占有率时水合物晶体才能稳定存在^[14]。客体

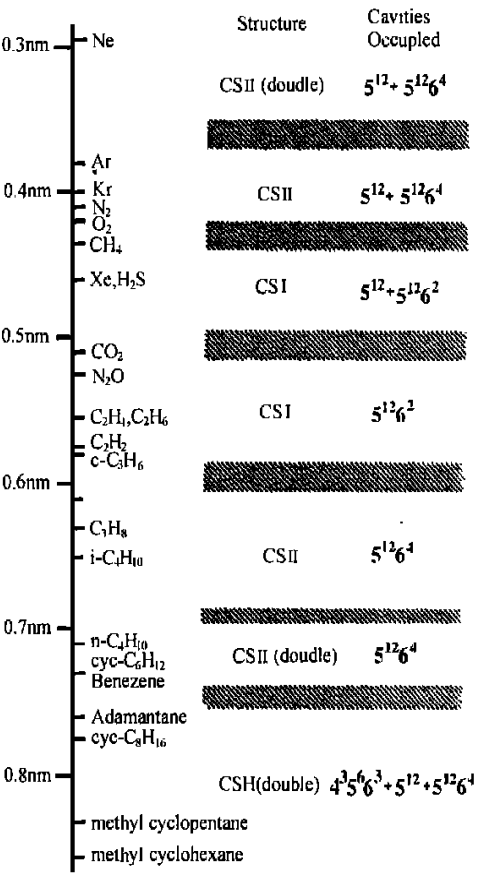


图 2 客体分子尺寸与水合物晶体结构及占有空隙类型间的关系

分子的大小空隙占有率通常随水合物生成条件而变,但其变化规律比较复杂。Collins 等^[12]研究的几种水合物形成气体在大空隙中的占有率大于小空隙,大空隙占有率超过 0.9 甚至接近于 1。至于形成哪一种水合物晶体结构主要由客体分子大小决定^[3,5],另外也受客体分子形状、是否有辅助成晶气体等因素影响^[11]。客体分子尺寸与水合物晶体结构及占有空隙类型之间的关系如图 2 所示。图中括号内的 double 表示需要与一定的辅助成晶气体一起才能形成水合物晶体。客体分子过小则因不能使空隙结构稳定而难以形成水合物,如 Ne 无法单独形成水合物^[15]。小客体分子形成 II 晶体,如 N₂、O₂ 等。较小的客体分子形成结构 I 晶体,如 CH₄、H₂S、CO₂ 及 C₂H₆ 等。较大的客体分子形成结构 II 晶体,如 C₃H₈、i-C₄H₁₀ 等。更大的客体分子必须与小分子一起形成结构 II 或结构 H^[11],如正丁烷、环己烷、金刚烷、环辛

烷及甲基环戊烷等。过大的分子因不能进入空隙而无法形成水合物。

客体分子与主体分子在一定条件下通常只能形成单一的晶体结构,但在不同的条件下形成的晶体结构可能不同,如环丙烷在一定的温度范围内变化会使其晶体结构从结构 I 变到结构 II 或从结构 II 变到结构 I^[16],并出现结构 I、II 共存的混合物^[15]。晶体结构还可能会因为另一种客体分子的加入而改变^[17]。

2 水合物的性质

由于客体分子在空隙中的分布是无序的,不同条件下晶体中的客体分子与主体分子的比例不同。因而水合物没有确定的化学分子式,是一种非化学计量的化合物。水合物晶体由于具有规则的笼形空隙结构,使主体分子之间的间距大于液态水分子间的间距,假如没有客体分子进入空隙,则晶体密度必然小于 1000kg/m³。在空隙中没有客体分子的假想状态下,结构 I 和结构 II 水合物的密度分别为 796kg/m³ 和 786kg/m³^[18]。笼形水合物晶体密度在 800—1200kg/m³ 之间,一般比水轻。

客体分子溶于水形成过饱和溶液是水合物形成的必要条件^[19],过饱和度是水合物形成的推动力。在疏水物质溶于水时,由于疏水物质与水形成类似于水合物晶体的结构,使水溶液的热容增大,且其熵变和焓变都为负值。298K、0.1MPa 时,部分天然气组分溶于水的溶解度、溶解过程的焓变、熵变及热容变化数据列于表 2^[20]。

表 2 天然气组分的溶解度、焓变、熵变及热容变化数据

组分	溶解度 10 ⁵	焓变 kJ/mol	熵变 J/kmol	热容 kJ/kmol
纯水	—	—	—	0.008
CH ₄	2.48	-13.26	-44.5	55
C ₂ H ₆	3.10	-16.99	-57.0	66
C ₃ H ₈	2.73	-21.17	-71.0	70
iso-C ₄ H ₁₀	1.69	-25.87	-86.8	—
n-C ₄ H ₁₀	2.17	-24.06	-80.7	72
N ₂	1.19	-10.46	-35.1	112
H ₂ S	—	-26.35	-88.4	36
CO ₂	60.8	-19.43	-65.2	34

Dharma-Wardana^[12] 对水合物的热传导率进

行了研究,发现水合物的热传导率较小。他所研究的两种不同结构水合物晶体的热传导率近似相同(约为 0.5 W/m),大致只有在常压状态下低于 0°C 是形成的 I_h 结构冰的热传导率的 $1/5$;而且水合物的热传导率与冰的热传导率随温度的变化关系正好相反,其热传导率是随温度升高而缓慢增大的,但水合物在远红外光谱及比热等方面却与 I_h 结构的冰类似。

3 天然气水合物的应用

3.1 潜在能源

天然气水合物的应用价值首先体现在它是一种重要的潜在能源。天然气的主要成分为甲烷,据估计,全球天然气水合物中甲烷的含量是现已探明的矿物燃料总储存量的两倍以上^[4],即大致为 $2.1 \times 10^{16} \text{ m}^3$ ^[22]。天然气水合物的能量密度是传统天然气的 $2-5$ 倍。如此大的储量和如此高的能量密度对于能源需求日益增长并且面临能源危机的人类来说,无疑具有极大的吸引力。然而天然气水合物多分布于永冻土层和沿海海底沉积层中,开采难度较大。俄罗斯一直在小规模开采,美国、日本等发达国家也在抓紧进行开采准备工作。美国能源情报局 2000 年公布的《国际能源前景》年度报告预计未来 20 年内在世界能源方面,天然气的使用将快速增长:1997 年为 82 万亿立方英尺(约为 2.32 万亿立方米),2020 年预计将为 167 万亿立方英尺(约为 4.73 万亿立方米)。所以在能源领域,地层中的天然气及天然气水合物的开采和利用今后将日益受到人们重视。

3.2 水合物技术

水合物的应用价值还体现在基于水合物生成和分解的水合物技术具有广阔的工业应用前景。天然气水合物技术的应用领域主要为以下 3 个方面。

(1) 天然气的贮存和运输

水合物形成气在水合物晶体中的密度是其常压下密度的 180 倍,故以水合物形式来贮存和运输气体有体积小、安全性高等优点。但需要解决形成、贮存和运输水合物的成本问题。天然气贮存和运输的水合物技术同样适用于放射性气体、有毒气体。学者们已经对放射性气体的地下贮藏^[23]及爆炸性、不稳定性气体的贮藏和运输问题

进行了研究^[24]。

(2) 气体混合物分离

由于不同气体生成水合物的压力相差较大,因而可以通过形成水合物将某些气体组分分离,如甲烷与乙烷(烯)等低沸点混合气体的分离、天然气中气体组分的分离等^[25]。

(3) 二氧化碳深海贮藏

天然气和矿物燃料的燃烧会产生二氧化碳。全球温室效应造成的危害越来越严重,怎样降低大气中二氧化碳的含量成为人们日益关注的问题。日本学者提出通过形成水合物的方法深海贮藏二氧化碳,以减缓和消除温室效应,并进行了实验研究^[26]。

水合物技术还在有机水溶液的浓缩和海水淡化、冷能贮藏、汽车驱动、近临界和超临界萃取、生物酶活性控制及纳米半导体微晶合成等领域得到研究。

参考文献

- [1] Sloan E D, Conference Overview [A]. Int. Conf. on Nat. Gas Hydrates [C]. 1st, New York Academy of Sciences, 1994, 715: 1—23.
- [2] Hammerschmidt E G, Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines [J]. Ind. Eng. Chem., 1934, 26(8): 851.
- [3] Englezos P, Clathrate hydrate [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32: 1251.
- [4] Sloan E D, Natural gas hydrate [J]. J. Petr. Tech., 1991, 43: 1414.
- [5] Palin D E, Powell H M, The structure of molecular compounds. Part V. [J]. J. Chem. Soc., 1948, 571.
- [6] Von Stackelberg M, Müller H R, On the structure of gas hydrates [J]. J. Chem. Phys., 1951, 19: 1319.
- [7] Claussen W F, A second water structure for inert gas hydrates [J]. J. Chem. Phys., 1951, 19: 1452.
- [8] Müller H R, von Stackelberg M [J]. Naturwissenschaften, 1952, 39: 20.
- [9] Pauling L, March R E, The structure of chlorine hydrate [J]. Proc. Natl. Acad. Sci. (USA), 1952, 38: 112.
- [10] Ripmeester J A, Tse J S, Ratcliffe C L, et al., A new clathrate hydrate structure [J]. Nature, 1987, 325: 135.
- [11] Ripmeester J A, Ratcliffe C L, ¹²⁹Xe NMR studies of

- clathrate hydrate new guests for structure II and structure H[J]. J. Phys. Chem., 1990, 94(25): 8773.
- [12] Collins M J, Ratcliffe C I, Ripmeester J A, Nuclear magnetic resonance studies of guest species in clathrate hydrates; line—shape anisotropies chemical shifts and the determination of cage occupancy ratios and hydration number[J]. J. Phys. Chem., 1990, 94(1): 157.
- [13] Holder G D, Zele S, Enick R, *et al.*, Modeling thermodynamics and kinetics of hydrate formation[A]. Int. Conf. on Nat. Gas Hydrate[C] 1st, New York Academy of Science, 1994, 715: 344.
- [14] Holder G D, Manganiello D J, Hydrate dissociation pressure minima multicomponent systems[J]. Chem. Eng. Sci., 1982, 7(1): 9.
- [15] Sloan E J, Fleyfel F, A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice[J]. A. I. Ch. E. J., 1991, 37(9): 1281.
- [16] Davidson D W, Garg S K, Gough S R, *et al.*, Some structural and thermodynamic studies of clathrate hydrates[J]. J. of Inclusion Phenomena, 1984, 2: 231.
- [17] John V T, Hoder G D, Hydrate of methane + n-butane below the ice point[J]. J. Chem. Eng. Data, 1982, 27: 18.
- [18] Cady G H, Composition of gas hydrates[J]. J. Chem. Edu., 1983, 60(11): 915.
- [19] Englezos P, Boshnoi P R, Gibbs free energy analysis for the supersaturation limits of methane in liquid water and the hydrate—gas—liquid water phase behavior[J]. Fluid Phase Equil., 1988, 42: 129.
- [20] Christiansen R L, Sloan E D, Mechanisms and kinetics of hydrate formation[A]. Int. Conf. on Nat. Gas Hydrate[C] 1st, New York Academy of Science, 1994, 715: 283.
- [21] Dharma—Wardana M W C, Thermal conductivity of the ice polymorphs and the ice clathrate[J]. J. Phys. Chem., 1983, 87: 4185.
- [22] Kvenvolden K A, Natural gas hydrate occurrence and issues[A]. Int. Conf. on Nat. Gas Hydrate[C] 1st, New York Academy of Science, 1994, 715: 232.
- [23] Holer G D, Zetts S P, Pradhan N, Phase behavior in system containing clathrate hydrates; a review[J]. Reviews in Chem. Eng., 1988, 5(1—4): 1.
- [24] Mcturk G, Waller J G, Ozone—carbon tetrachloride double hydrate[J]. Nature, 1964, 202: 1107.
- [25] 樊栓狮, 程宏远, 陈光进, 等. 水合物法分离技术研究[J]. 现代化工, 1999, 19(2): 11.
- [26] 裘俊红, 郭天民. 水合物生成和分解动力学研究现状[J]. 化工学报, 1995, 46(6): 741.

Structures, properties and applications of natural gas hydrates

HU Chun; QIU Jun-hong

(Chemical Engineering College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou China 310032)

The progresses of research in crystal structures and properties of natural gas hydrates and the main applicable fields of hydrate technology about natural gas hydrates are reviewed. For the structures of natural gas hydrates, the knowledge of three kind of structures of natural gas hydrates is introduced and the effect of the properties of hydrate formers on crystal structures is discussed. For the properties of hydrate, the data of dissolubility of some main components of natural gas, enthalpy, entropy and heat capacity change for the process of hydrate formation are listed, and the heat diffusivity of hydrates is discussed. For the application of natural gas hydrates, the value of natural gas hydrates as a kind of future energy source and the related applicable fields are emphasized.

Key words: hydrate; structure; property; application; natural gas