

可燃冰的研究进展与思考*

宗新轩, 张抒意, 冷岳阳, 李永峰**

(东北林业大学 林学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:可燃冰作为 21 世纪最具有价值的能源之一, 备受世界关注。通过分析可燃冰的结构, 形成条件及状态以及开采困难, 结合可燃冰的研究原则, 总结了国内国外相关研究进展以及研究手段, 从二氧化碳置换法反思, 提出了工业废气置换开采可燃冰的构想, 同时, 也为推进我国可燃冰工作进程提出了建议。

关键词:可燃冰; 量子化学; 分子动力学; 开采

中图分类号: P 744.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-0017(2017)01-0051-05

Research Progress and Thinking of Combustible Ice

ZONG Xin-Xuan, ZHANG Shu-yi, LENG Yue-yang and LI Yong-feng

(Institute of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Combustible ice, as the most valuable energy in 21st century, has attracted the attention of the whole world. By analysing the structure of combustible ice, forming condition and state and difficulties in mining, the domestic and foreign related research progress and research method were summarized with the research principles of combustible ice in By reflecting the way of carbon dioxide replacement method, a conception of industrial waste gas replacement mining of combustible ice was proposed. At the same time, some recommendations were given to promote the combustible ice work process in China.

Key words: Combustible ice; quantum chemistry; molecular dynamics; mining

前言

21 世纪的能源与环境是人们越来越关注的两大问题, 随着我国环境问题的日益严重以及能源问题的日渐枯竭, 降低能源消费, 减少污染物的排放是重中之重, 要严格遵循可持续发展理念, 实现“蓝天白云”的环保梦想。可燃冰因其储备丰厚, 分布广泛, 高效清洁, 研究人员将其作为战略后备能源的首选, 商业开发前景广阔。地质勘测专家表示, 中国可燃冰储量丰厚, 高于常规的天然气资源, 具备成为未来清洁能源的条件。因此对于可燃冰的研究尤其是开采对于未来能源具有重要的战略意义, 也将是我们未来的重点科研方向。

1 可燃冰的概念

可燃冰的本质是小分子气体(主要是 CH_4)“住”在由各种规则笼形结构(水分子组成)相套在一起组成的晶胞结构里, 小分子是客体, 晶胞结构是主

体, 主客之间通过范德华力联系在一起, 就好比是屋子里面住了人一样。目前, 最典型的水合物构型有三种: S I、S II 和 SH; 组成水合物的笼形结构有五种: 512、51262、51264、435663、51268。从图 1 可以看出, S I 由 2 个 512 和 6 个 51262 单元组成; S II 由 16 个 512 和 8 个 51264 单元组成; SH 由 3 个 512、2 个 435663 和一个 51268 组成。

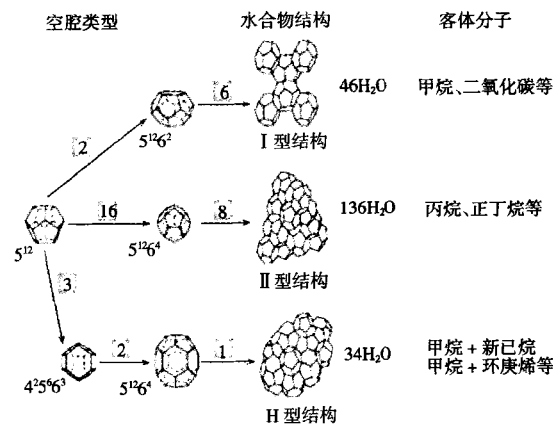


图 1 水合物类型^[1]

Fig. 1 The types of hydrates

收稿日期: 2016-07-21

* 基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(编号: 2572014AB09)。

作者简介: 宗新轩(1991-), 男, 山西忻州人, 硕士研究生, 主要从事环境科学方面的科研工作。

** 通讯联系人: 李永峰(1961-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授, 博士, 主要研究方向是污染控制工程与生物能源。

表 1 水合物结构类型的对比^[1]

Table 1 The comparison of hydrate structure types

水合物结构类型	I		II		H		
	小	大	小	大	小	中	大
空腔							
多面体	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³⁵ 6 ³	5 ¹² 6 ³
单胞所含空腔个数	2	6	16	8	3	2	1
平均空腔半径 /Å	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
配位数	20	24	20	28	20	20	36
单胞所含分子个数	46		136		34		

可燃冰的形成条件受温度和压力的影响比较大,结构也比较独特,关于其形成的机理仍在摸索中。一旦温度升高或压力降低,可燃冰将会发生融化,基于可燃冰的特殊地理位置和结构特性,其有效的开采存在着巨大的难度,因此如何将可燃冰内的甲烷气体提取出来并加以利用成为了人们研究的主要课题和方向。

2 可燃冰的研究原则

(1)选取原则,主要是选取易着手进行操作、研究方式较为简单的场地进行。陆上冻土区是一个较为理想的选择,目前也是主要研究国家普遍认可的实验地点。具体做法是以冻土层的开采模拟为起点,试行各种相关技术,开通试验渠道,最终进行优化,选择最佳方案对海底可燃冰进行试开采和经济开发。

(2)生态学方面,环境与人们的生存质量息息相关,开采资源的同时,要站在可持续发展的角度,往往要考虑一下环境效益,这是一种相对科学的研究方式。为此,许多发达国家诸如美国、日本从科学发展观的角度出发,制订了时间周期比较长的可燃冰开采计划,统筹兼顾,维持动态平衡。

(3)同步进行,是指内与外相结合。先在室内建立一个平台,通过相关模拟,检验方案的可能性,然后在转移到实地,进行现场操,目的是提高试验的安全系数。

(4)相互配合。独木难支,个人的力量是有限的,国家也一样。我们要同世界上具有相关先进技术的国家密切合作,扬长避短,扬长克短,扬长补短,既能缩短研究进程,又能为水合物开采方面的重大突破提供助力。

3 国内外可燃冰研究现状

3.1 国外研究现状

由于可燃冰独特的优点与储量丰富、分布广泛

等特点,关于可燃冰的开采工作已掀起一股热浪,调查显示,至少有 30 个国家和地区对可燃冰进行了研究。总得来说,国外可燃冰开采处于实验模拟试开采阶段,侦探和识别技术相对来说比较成熟,安全方面仍是亟须解决的问题。近年来,日本、美国、德国、印度等国相继着手制定了可燃冰的详细发展路线图,并将其纳入国家能源中长期发展规划。日本和美国在可燃冰领域,尤其是日本,已取得了重要进展。

2013 年 3 月,日本石油天然气和金属公司(JOG-MEC)的科学技术人员通过特殊钻探装备从爱知县深海附近的可燃冰冰层中提取出了可燃冰,这是一次比较成功提取天然气的例子,国际上认定日本是世界上第一个实现离岸开采可燃冰的国家,这为其他想要利用开采可燃冰的国家提供了一个很好的带头作用。目前在日本的南海可燃冰研发项目中已经制定了完整的计划,将在 2016~2018 年之间在爱知县附近海域实现商业级别的开采。作为可燃冰资源及其丰富的大国,美国也及其重视可燃冰的开发和研究,已经布局了在墨西哥湾,太平洋和大西洋海岸的钻井开采评估。于 2012 年美国能源部与 JOG-MEC 合作,采用 CO₂ 置换法在阿拉斯加北部的普拉德霍湾地区的实验井中开采了可燃冰,研究发现,CO₂ 含量为 23%的混合气体注入 5950m³ 后,可以回收释放 CH₄ 量高达 28000m³。财政分配显示,自 2009 年以来,美国能源部在可燃冰开发项目上投资高达 1.6 亿美元,该资金主要用于支持工业和学术界合作的可燃冰基础研究工作。在勘探开采方面比较有前沿性的工作包括伯克利-劳伦斯国家实验室减压法的开采,西北太平洋国家实验室从事的 CO₂ 置换法的理论基础研究工作。另外,在 2013 年美国能源部与阿拉斯加州政府签署关于可燃冰科学研究的详解备忘录之后,美国国家能源技术实验室和日本 JOG-MEC 也于 2014 年签署了在阿拉斯加进行长期可燃冰开采方面合作的详解备忘录。

3.2 国内研究现状

同国外相比,国内可燃冰的开展工作相对滞后,由于技术和科技的限制,当前主要处于调查阶段。1999 年,我国首次在南海发现一种规则晶体,事后验证该物质为可燃冰。2002 年,我国探明南海资源储量约 700 亿吨油当量,划定了可燃冰矿区在西沙海槽。2004 年,天然气水合物研究中心在中科院广州能源所建立。与此同时,中德科研工作者探测出约 430 万 km² 的“九龙甲烷礁”。2005 年,可燃冰模拟系统成功研制。2006 年,研制可燃冰保真采样器并做了相

关模拟实验,考察天然气水合物发育区的地质特点在南海北部东沙西南部海域。2007年,首次成功钻获可燃冰在南海北部神狐海域。2008年,利用自主研发的“海洋六号”在南海北部成功提取可燃冰实物。同时我国在青海祁连山冻土区的“可燃冰”钻探工作也取得进展,证实我国拥有陆域“可燃冰”。2009年,我国在青藏高原五道沟永久冻土区结合青海省祁连山南缘永久冻土带确认有350亿吨油当量以上的“可燃冰”远景资源。

近年来我国在863计划、国家基金委支持的项目中开展了如采集技术、遥感技术、物理模拟和数值模拟技术、地震识别技术等一系列研究,对我国一些海域天然气水合物的资源量作了进一步预测,重要的进展之一是2012年“海洋六号”对南海区域的可燃冰的调查,项目包括储量、分布、深度、开采、纯度、对环境影响等10多个方面。2013年于珠江口盆地东部海域,科研人员首次勘探出具有储量大、种类多、杂质少、深度浅4个特点的高精度“可燃冰”。通过构筑23口钻探井,圈定了“可燃冰”分布面积55km²,划定储量相当于1000~1500亿m³天然气。探测表明,同中国陆上石油总量相比,可燃冰在南海北部储量就已超过其一半。按地表与地质结构划分,我国土层主要为冻土层,且面积宽广,得天独厚的地理条件有利于可燃冰的形成与储存,资源前景一片大好。2015年在青岛海域实验室首次成功模拟可燃冰。2017年首次是试开采。根据中国战略规划对可燃冰勘探开发的安排,2006~2020年是调查阶段,2020~2030年是开发试生产阶段,2030~2050年,中国的可燃冰将进入商业生产阶段^[2]。

虽然关于天然气水合物的研究已取得阶段性进展,但是也仅停留在表面,至于其勘察手段、形成机理、开采方式依然处于探索阶段。没有先进的技术与充足的理论知识,对可燃冰的研究进程会无限期延长;不了解可燃冰的形成机理以及其地质构造,就难以理解可燃冰的晶型结构,动力学方面(置换法)的研究就会出现阻碍;缺乏一定的科学理论指导及技术设备,则可燃冰的开采只能是“蓝田日暖,良玉生烟”,可望而不可置于眉睫之前。另外,储藏于海底的可燃冰需要考虑技术设备和成本问题,高压下长距离地铺设运输管道仍是考验人类的一个难题。因此,对可燃冰的深入科学探索是亟待突破并关乎世界能源战略的重大研究课题。

4 可燃冰的国内外相关理论工作

随着量子化学和分子动力学计算方法的出现以及计算机技术的成熟和进步,理论计算已经成为一种精确有效预测可燃冰结构及各种气体物质微观性质的方法,用于分析可燃冰和各种气体的微观结构和化学性质,这一研究对可燃冰的置换开采具有一定的借鉴作用。例如,Iitaka和Ebisuzaki^[3]用密度泛函理论研究了不同的客体分子怎样影响水合笼状物的稳定性。Mao^[4]等通过密度泛函理论计算表明小型笼子水合物可以接受两个氢分子。2004年,Anderson等^[5]构建了甲烷-氩-水笼状水合物的模型,在aug-cc-pVQZ基组的基础上,利用二阶微扰理论计算了其结合能,反应活化能等一系列重要的物理化学参数。2011年,Kumar^[6]等在MP2/CBS理论的指导下,评估了天然气水合物主客体之间的相互作用能。2012年,Pisani^[7]等定期使用MP2计算MH-III型笼状水合物物的包含能,并验证了MP2法在研究包含能方面的合理性和优越性。2014年,Jendi^[8]等用建立在从头算的密度泛函理论研究了甲烷水合物的机械性能和结构性质。Ojamae^[9]等在6-311++G(2d,2p)的水平上,用修正的B97X-D密度泛函理论研究了笼状水合物的稳定性以及主客体分子间的相互作用。Kumar^[10]等用密度泛函理论研究了水合笼状物中主客体分子的相互作用,在aug-cc-pVTZ的限制下,比较了B3LYP,M06-L,M06-HF,M06-2X,BLYP-D3等五种方法在预测笼型水合物构型方面的优劣。Vidal-Vidal^[11]等利用密度泛函理论研究了CH₄和CO₂笼状水合物的能量拓扑图谱。Izquierdo-Ruiz^[12]等利用第一性原理的计算方法研究了笼型水合物主客体分子之间的相互作用。Darvas^[13]等利用计算机模拟跨液液界面的甲烷,对甲烷水合物内在溶解自由能分布作了定量的研究。

动力学方面,分子动力(MD)模拟可以从微观机理方面对水合物形成分解机理进行很好的说明^[14]。分子动力学是一个考察笼型水合物凝聚态的静态和动态性质的强大研究工具,人们利用该方法,研究了笼型水合物的热稳定性,界面结构变化,分解和生成过程,笼内分子的扩散等大量的相关问题。颜克凤^[15]等利用MD法探究了不同CO₂水合物、CO₂/N₂混合物气水合物、CH₄水合物的形成分解过程。Yezdimer^[16]等和Geng^[17]等则利用分子动力(MD)模拟的方式分别从化学反应吉布斯自由能和稳定性角度证明了CO₂置换CH₄的可行性,并且说明了在CH₄水合物、CO₂水合物以及CH₄-CO₂混合水合物

中,混合水合物最稳定,此结果进一步从理论上说明了置换反应的可行性。Uchida^[18]等首次利用 Raman 图谱分析证明了置换反应是在 CO_2 气相与 CH_4 水合物相界发生,并且认为置换反应速率非常低,诱导时间甚至需要几天。在此基础上,他们还进一步分析了置换反应过程中气相中 CO_2 与 CH_4 的组分浓度比与时间的关系,结果发现随着时间的推移,气相中 CH_4 的组分浓度是不断上升的,但上升的速度越来越慢。Hirohama^[19]等认为不同相中的组分逸度差是置换反应的驱动力,Qi^[20]等则在此基础上发展了置换过程的动力学模型,并认为置换过程中, CH_4 的分解以及 CO_2 的传质是两个控制环节。Nohra^[21]等人则分别将二氧化硫、甲烷、氮气和硫化氢当作辅助剂,掺入二氧化碳水合物中,利用 MD-TI I (分子动力学-热力学集成法)研究了各成分形成笼型水合物的机理。日本的 Yagasaki^[22]等则通过分子动力学模拟,发现了 NaCl 的浓度对天然气水合物的解离过程有很大的影响。他们利用约 50ns 的理论计算,在 292K 的 NaCl 水溶液中,发现了天然气水合物解离和甲烷形成气泡的全部过程。非常直观的展现了不同浓度的 NaCl 对于天然气水合物分解的影响。他们发现了一个非常有趣的现象,即低浓度的 NaCl 会对天然气的分解起到减速的作用,但当浓度继续增加时,变为加速天然气气泡的生成。Nguyen 等^[23]利用分子动力学模拟,研究了多态笼型水合物不同构型之间交错成核的机理和晶体生长动力学问题。

5 可燃冰开采的主要方式和困难

开采可燃冰的本质就是一个打破与收集的问题,但是如何在高压低温的环境下寻找一种有效的技术开采可燃冰并更有效地收集释放出来的甲烷,这将是一个难题。“孟母三迁”,环境的改变也会改变物质状态,由于可燃冰的形成条件苛刻及其地理位置比较特殊,所处环境比较敏感,气候反常及地质变动(如升温 and 减压)均会使其分解为甲烷和水。现已有研究发现相同质量的 CH_4 所造成的温室增温效应是 CO_2 的 56 倍,这还只是 20 年内的研究结果。倘若甲烷的泄露恣意蔓延,那么全球都会受到影响。如果发生全球性的温室效应,那么两级冰川融化、海平面上升会淹没附近的岛国自不必说,远离海洋的陆地国家也不能幸免——地层这种固体的比热容比液体低,势必会导致环境温度进一步上升;并且水温上升势必会导致水生生物圈的破坏,进一步会

影响陆地生物圈,最让人头疼的是,水温上升会导致海底的“可燃冰”进一步分解,如此恶性循环,只会得不偿失,自食其果。此外,人类在勘探石油的过程中发现管壁容易形成可燃冰水合物,当然处在石油矿层下的可燃冰也不排除人活动导致其泄露的可能性,所以,对可燃冰的研究也将对开采石油矿业提供实质性的指导。比如 2010 年的墨西哥湾的漏油事件,事故的原因就是 BP 石油公司在钻井过程中忽略了水合物的储层,引起水合物的分解,进而制造了钻井平台的引燃爆炸,酿成了巨大的人员和财产损失以及环境的灾难。BP 公司在墨西哥湾的惨痛教训说明人们对笼型水合物(可燃冰)物理性质的了解还远远不足,还需要大量的基础科学技术研究,需要建立完善的笼型水合物的科学技术理论去指导实际的生产实践活动。

因此,至今还没有一种有效的方案应用于可燃冰的开采。目前天然气水合物的只限于理论,具体的开采方案或多或少都有些不尽善。现在所能试行的方案无外乎有这几种模式:改变压力的“减压法”、改变平衡温度的“热激法”、同时改变温度和压力的“化学试剂注入法”、直接打破,三相共存,分单元收集的“固体开采法”、打破相平衡条件的“二氧化碳置换法”以及这几种方法的组合模式。每一种方法都有其缺点和优点,需具体问题具体分析。从大局来说,由于可燃冰的地质环境以及其自身构造,这些方法存在经济投入高、技术要求严格、成本造价大、效率比较低等问题,并有潜在的环境风险,大多数只是处于模拟实验阶段。

通过温室气体置换方法开采,在制备提取可燃冰中的天然气的同时,还可以达到净化环境的效果,因此在理论上是一个极具发展前景的方法。与此同时,人们还做了温室气体海洋封存的研究。

6 建 议

随着我国能源的紧缺,开发新能源势在必行。为了响应开发新能源的号召工作,必须时刻关注国际上可燃冰的最新动态,努力丰富与可燃冰相关的知识体系。坚持“紧随时代、力争上游”的理念,提高工作效率,密锣紧鼓布置计划,相关企业和部门应积极主动投入在工作岗位,整体掌握然可燃冰资源开发自主权。针对此计划提出以下 4 点建议:

(1)要从全局开展可燃冰研发组织工作。国家

层面,狠抓工作落实,突出重点组织和部门,强化组织领导,高度重视可燃冰技术人才,制订相关政策和法规,高度强调可燃冰的能源战略地位,是最重要的后备能源之一;相关企业也要自觉执行国家推行的计划。

(2)逐层突破理论基础和技术难题。在现有可燃冰知识体系的基础上,投入大量科研人员,以小组为单位,以组制订课题,开展长期工作,各个击破。投入大量人员是为了保证科研的效率。国家可利用现行教育发行可燃冰等相关资料的书籍、正确评估可燃冰资源价值、指出可燃冰技术开展的难题,选址方面要有可操作性。高等科研院校和相关企业要以技术攻关为主,利用国家成立的实验室开展现场模拟以及实验,重点开展专项技术攻关和现场试验,日积月累,克难攻坚,创建具有自主开发权的技术体系,打下坚实的技术阵地,为大规模的开采做好准备。在现有条件下,可借鉴发达国家比较成熟的技术,取长补短,形成具有中国特色的开采技术完成对可燃冰的开采。

(3)开展可燃冰的自愿互利、联合工作模式。通过国家的协调,正确处理组织内部关系,和谐统一广州能源所、中科院宁波材料所、中国矿业大学等科研院校与可燃冰相关企业的分工机制,联合制定可燃冰战略方案协议书,形成以科研院校指导,企业实践的工作模式,是理论指导实践,实践完善理论的最典型应用。另外,也可向国际延伸,同国际上先进的相关的科研机构、公司、国家进行探讨交流,进一步拓展可燃冰的知识体系、经验和技術,从而提高其在国际上开采可燃冰方面的知名度。

(4)实施相关优惠和奖励政策。综合可燃冰开采的困难以及开采的必需性,国家可制定鼓励,引导的政策,给向相关科研机构和企业拨入大量科研资金或给予优惠,调动科研机构人员的热情以参与人员的积极性。

7 展 望

总之,虽然可燃冰开采的研究已引起了许多国家的关注,前期也做了大量的实验研究和理论研究,但这些研究远远不够,我们还需要大量的实验模型以及大量的理论数据。由于从工业废气置换可行性考虑是一个两全其美的方式,因此也是目前广泛受到关注的一个崭新的课题,对于更全面指导工程的实际应用具有重要的意义。基于上述原因,针

对我国可燃冰的资源特点和可持续发展的重大战略需求,利用分子动力学方法和量子力学方法,开展对可燃冰结构和相关气体的理论研究,深入揭示可燃冰置换所需的条件,对工业废气置换法开采可燃冰将具有非凡的意义。因此本次研究项目,既满足国家对可燃冰开发的重大能源战略需求,也将促进我国在笼型水合物基础研究方面稳步前进。

参考文献:

- [1] 蒋向明.天然气水合物的形成条件及成因分析[J].中国煤炭地质,2009,21(12):7~11.
- [2] 王智明,曲海乐,菅志军.中国可燃冰开发现状及应用前景[J].节能,2010,29(5):4~6.
- [3] HITAKA T,EBISUZAKI T.Filled ice structure of gas hydrates—a density functional study[J].Journal of Physics: Condensed Matter, 2004,16(14): S1171.
- [4] MAO W L, MAO H K, GONCHAROV A F, et al. Hydrogen clusters in clathrate hydrate[J]. Science, 2002, 297(5590):2247~2249.
- [5] ANDERSON B, TESTER, JW, TROUT BL. Accurate potentials for argon–water and methane water interactions via ab initio methods and their application to clathrate hydrates [J]. Phys. Chem., 2004,108:18705~18710.
- [6] KUMAR P. N. Theoretical studies of host–guest interaction in gas hydrates[J].Phys. Chem. A,2011, 115:14276~14281.
- [7] PISANI C, SCHÜTZ M, CASASSA S, et al.A program for the post–Hartree–Fock treatment of periodic systems [J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2012, 14(21):7615~7628.
- [8] JENDI Z M, REY A D, SERVIO P.DFT study of structural and mechanical properties of methane and carbon dioxide hydrates [J]. Molecular Simulation, 2015, 41(7):572~579.
- [9] LIU Y, OJAMÄE L C C. Stretching Raman Spectra and Stabilities of Hydrocarbon Molecules in Natural Gas Hydrates: A Quantum Chemical Study [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2014, 118(49): 11641~11651.
- [10] KUMAR P, MISHRA B K, SATHYAMURTHY N. Density functional theoretic studies of host–guest interaction in gas hydrates [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2014, 1029: 26~32.
- [11] VIDAL-VIDAL Á, PÉREZ-RODRIGUEZ M, TORRÉ J P, et al. DFT calculation of the potential energy landscape topology and Raman spectra of type I CH₄ and CO₂ hydrates [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(10): 6963~6975.
- [12] IZQUIERDO-RUIZ F, OTERO-DE-LA-ROZA A, CONTRERAS-GARCIA J, et al. Guest–host interactions in gas clathrate hydrates under pressure[J]. High Pressure Research, 2015,35: 49~56.
- [13] DARVAS M, JORGE M, CORDEIRO M N D S, et al. Calculation of the intrinsic solvation free energy profile of methane across a liquid/liquid interface in computer simulations [J]. Journal of Molecular Liquids, 2014, 189: 39~43.
- [14] 颜克凤, 李小森, 陈朝阳, 等. 用分子动力学模拟甲烷水合物

(下转第64页)

参考文献:

- [1] CHENG G, MUENCH S P, ZHOU Y, et al. Design, synthesis, and biological activity of diaryl ether inhibitors of *Toxoplasma gondii* enoyl reductase[J]. *Bioorganic Medicinal Chemistry Letters*, 2013, 23:2035~2043.
- [2] LV X, YING H, MA X, et al. Design, synthesis and biological evaluation of novel 4-alkynyl-quinoline derivatives as PI3K/mTOR dual inhibitors[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, 99:36~50.
- [3] LIANG, J H, AN K, LV W, et al. Synthesis, antibacterial activity and docking of 14-membered 9-O-(3-arylalkyl) oxime 11,12-cyclic carbonate ketolides[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2013, 59:54~63.
- [4] SAITO I, SANDO S, NAKATANI K. Improved selectivity for the binding of naphthyridine dimer to guanine-guanine mismatch[J]. *Bioorganic Medicinal Chemistry*, 2001, 9:2381~2385.
- [5] PALMER M H. The Skraup reaction. Formation of 5- and 7-substituted quinolines[J]. *Journal of Chemical Society*, 1962:3645~3652.
- [6] WANG D F, LIU L, CHEN C, et al. Synthesis, photophysical and electrochemical properties of aza-boron-diquinomethene complexes[J]. *Dyes and Pigments*, 2013, 99:240~249.
- [7] YALE H L, BERNSTEIN J. The skraup reaction with acrolein and its derivatives[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1947, 70:254.
- [8] TAMURA S, YABE E. β -Arylaminoacrolein derivative II. cyclodehydration of β -Arylaminoacrolein derivative[J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 1974, 22(12):2982~2986.
- [9] JIA C S, ZHANG Z, TU S J, et al. Rapid and efficient synthesis of poly-substituted quinolines assisted by P-toluene sulphonic acid under solvent-free conditions: comparative study of microwave irradiation versus conventional heating[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2006, 4(1):104~110.
- [10] LI Y, LI K, GAO, W T. General and efficient one-pot synthesis of N-substituted 7-bromo-2,3-dihydro-1H-pyrrolo[3,4-b]quinoxaline-1-ones[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2016, 52(3):200~205.
- [11] RANU B C, HAJRA A, JANA U. Microwave-assisted simple synthesis of quinolines from anilines and alkyl vinyl ketones on the surface of silica gel in the presence of indium(III)chloride[J]. *Tetrahedron Letters*, 2000, 41(4): 531~533.
- [12] JIANG Y B, ZHANG W S, CHENG H L, et al. One-pot synthesis of N-aryl propargylamine from aromatic boronic acid, aqueous ammonia, and propargyl bromide under microwave-assisted conditions[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2014, 25: 779~782.
- [13] JIA C S, WANG G W. Efficient solvent-free synthesis of quinolines promoted by BiCl₃[J]. *Letters in Organic Chemistry*, 2006, 3:289~291.
- [14] SYMEONIDIS T S, LYKAKIS I N, LITINAS K E. Synthesis of quinolines and fused pyridocoumarins from N-propargylanilines or propargylaminocoumarins by catalysis with gold nanoparticles supported on TiO₂[J]. *Tetrahedron*, 2013, 69:4612~4616.
- [15] TOKUYAMA H, SATO M, UEDA T, et al. A practical route to quinolines from anilines[J]. *Heterocycles*, 2001, 54(1): 105~108.
- [16] SONG S J, CHO S J, PARK D K, et al. Microwave enhanced solvent-free synthesis of a library of quinoline derivatives[J]. *Tetrahedron Letters*, 2003, 44(2):255~257.
- [17] 孙青斌, 徐桂清, 李伟. 6-溴喹啉合成工艺研究[J]. *广州化工*, 2011, 39(15):115~116.
- [18] SHEN X Q, HYDE A M, BUCHWALD S L. Palladium-catalyzed conversion of aryl and vinyl triflates to bromides and chlorides[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2010, 132:14076~14078.
- [19] PAN J, WANG X, ZHANG Y. An Improved Palladium-Catalyzed Conversion of Aryl and Vinyl Triflates to Bromides and Chlorides[J]. *Organic Letters*, 2011, 13(18):4974~4976.
- [20] IMAZAKI Y, SHIRAKAWA E, UENO R. Ruthenium-catalyzed transformation of aryl and alkenyl triflates to halides[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2012, 134:14760~14763.
- [15] 热激法结合化学试剂法分解[J]. *物理学报*, 2007, 56(11): 6727~6735.
- [16] 颜克凤, 李小森, 陈朝阳, 等. 二氧化碳置换开采天然气水合物研究[J]. *现代化工*, 2012, 32(8):42~47.
- [17] YEZDIMER E M, SEDLBAUER J, WOOD R H. Predictions of thermodynamic properties at infinite dilution of aqueous organic species at high temperatures via functional group additivity[J]. *Chemical Geology*, 2000, 164(3): 259~280.
- [18] GENG C, WEN H, ZHOU H. Molecular Simulation of the Potential of Methane Reoccupation during the Replacement of Methane Hydrate by CO₂ [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113:5463~5469.
- [19] UCHIDA T, TAKEYA S, EBINUMA T, et al. Replacing methane with CO₂ in clathrate hydrate: observations using Raman spectroscopy[A] *Proceedings of the fifth international conference on greenhouse gas control technologies* [C]. CSIRO Publishing: Collingwood, Australia, 2001: 523~527.
- [20] HIROHAMA S, SHIMOYAMA Y, WAKABAYASHI A, et al. Conversion of CH₄-hydrate to CO₂-hydrate in liquid CO₂[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1997, 30:372.
- [21] QI Y, OTA M, ZHANG H. Molecular dynamics simulation of replacement of CH₄ in hydrate with CO₂ [J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52:2682~2687.
- [22] NOHRA M, WOO TK, ALAVI S, et al. Molecular dynamics Gibbs free energy calculations for CO₂ capture and storage in structure I clathrate hydrates in the presence of SO₂, CH₄, N₂, and H₂S impurities[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, 44:5~12.
- [23] YAGASAKI T, MATSUMOTO M, ANDOH Y, et al. Dissociation of Methane Hydrate in Aqueous NaCl Solutions [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118:11797~1804.
- [24] NGUYEN AH, MOLINERO V. Cross-nucleation between clathrate hydrate polymorphs: Assessing the role of stability, growth rate, and structure matching [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2014, 140(8):650~656.

(上接第 55 页)