

基于 X 射线衍射法对天然气水合物 测试分析研究概述*

陈庆

国土资源部海底矿产资源重点实验室, 广州海洋地质调查局, 广州, 510760

关键词: X 射线衍射法; 天然气水合物; 测试分析

天然气水合物(下称“水合物”)是由烃类气体和水分子组成, 主要赋存于具有低温高压环境的海底沉积物和陆地永久冻土区, 形成固态类冰的笼型结晶化合物(Sloan, 1998), 又称“可燃冰”或者笼形包合物。水合物储载气体的能力极强, 是一种超高密度的能源贮藏体, 理论上 1 m³ 水合物, 储载了 164 m³ 的甲烷气体(施伟光, 2015), 据估计水合物全球储量是全球化石燃料的 2 倍, 可以说是潜力巨大的高效清洁能源。

1 天然气水合物结构

水合物的晶体结构主要包括 I 型、II 型和 H 型三种。其中, I 型和 II 型是立方晶体结构(Jeremy, 1967, 1984), H 型是六方晶体结构(Ripmeester, 1987)。I 型结构是由 2 个十二面体和 6 个十四面体二种空间组成; II 型结构是由 16 个十二面体和 8 个十六面体二种空间组成; H 型结构是由 3 个十二面体、2 个二十面体和 1 个二十面体三种空间组成(陈多福, 2001)。水合物的这种晶体结构是在一定的地球物理化学条件下形成的, 当形成时的压力、温度以及流体组分等发生变化时, 均可导致水合物晶体结构的变化(Lu, 2008)。因此, 学者们通过对水合物晶体结构的深入研究, 总结晶体结构的变化规律, 可以更好的从微观层面去认识水合物的形成、分解以及动力学过程。

2 XRD 技术

X 射线衍射技术(XRD)是发展于 20 世纪并逐步完善, 用于研究物质的物相和晶体结构的一种

测试技术。当物质受到 X 射线照射时, 由于不同物质的晶型、晶体结构、分子结构以及分子成键方式不同, 会产生每种物质特有的衍射图谱。因此, X 射线衍射技术是一种研究晶体物质微观结构的有效方法, 在各行各业得到了广泛的应用。

3 XRD 在天然气水合物中的应用

XRD 技术应用在水合物方面的研究主要包括晶体结构信息、晶胞参数、晶胞参数变化、水合物生成或分解的微观动力学过程等研究。

在水合物晶体结构信息和晶胞参数方面, 最早是在 1951 年, Stackelberg 使用 XRD 测得 I 型水合物结构属于立方晶系, 晶胞参数为 $a \approx 1.2 \text{ nm}$; II 型水合物结构属于立方晶系, 晶胞参数 $a \approx 1.73 \text{ nm}$ (Stackelberg, 1951)。1987 年, Ripmeester 发现了第三种结构水合物, 即 H 型, 该结构属于六方晶系, 晶胞参数 $a \approx 1.23 \text{ nm}$, $c \approx 1.02 \text{ nm}$ 。随后, 学者们应用 XRD 技术对 I 型、II 型和 H 型三种类型水合物的晶体结构进行了系统性研究(Udachin, 2001; Udachin, 2002; Muromachi, 2014), 取得了一系列成果。此外, Udachin 等还研究了晶格参数与客体分子直径之间的关系(Udachin, 2002)。

在水合物晶胞参数变化方面, Hester 应用 X 射线衍射研究了不同温度下水合物的晶胞参数和晶胞体积热膨胀特性规律(Hester, 2007)。Udachin 等采用 XRD 技术测定了不同温度下 CO₂ 水合物晶格参数的变化, 了解了水合物的晶体结构和热膨胀特性。

在水合物生成或分解的微观动力学过程方面, Takeya 应用 XRD 研究了水合物在不同温度下的分

*注: 本文为中国地质调查局水合物专项下课题(编号: GZH201100305-06)的成果。

收稿日期: 2016-07-10; 改回日期: 2016-09-20; 责任编辑: 周健。Doi: 10.16509/j.georeview.2016.s1.002

作者简介: 陈庆, 女, 1988 年生。助理工程师, 主要从事天然气水合物及岩石地球化学研究。Email: 690925716@qq.com。

解率和转化率 (Takeya, 2001; Takeya, 2002)。Uchida 应用 XRD 研究了在压力为 7 MPa, 温度为 274k 情况下甲烷-丙烷水合物的生成过程 (Uchida, 2004)。Takeya 通过研究指出了影响 CO₂ 水合物的生长速率的重要因素 (Takeya, 2000)。Judith M 等用 XRD 开展了水合物微观动力学的实验研究, 指出了不同的混合气体体系中, 各种组分表现出不同的特性, 各自有选择地进入不同的笼内形成水合物 (Judith, 2008)。

综上所述, XRD 测试技术在水合物研究中发挥着重要的作用, 已得到国内外研究界的普遍认可。首先, XRD 技术可以直接测量三种不同类型的水合物的晶体结构和晶胞参数, 鉴定水合物类型。其次, 可以在不同温度和压力条件下, 测定水合物晶胞参数的变化以及水合物的生成和分解过程。因此, XRD 技术在水合物研究中有利于人们认识和了解水合物的结构、晶胞参数及形成和分解时的动力学性质等基本物性。这对水合物的成因模式和赋存规律研究具有重要的指导意义, 是未来水合物能源开发强有力的科学支持。

参 考 文 献 / References

- 陈多福, 徐文新, 赵振华. 2001. 天然气水合物的晶体结构及水合系数和比重. 矿物学报, 21(2): 159~164.
- 施伟光, 符子剑, 马立莉, 等. 2015. 天然气水合物表征技术研究进展. 化工科技, 23(6): 82~87.
- Jersey G A, McMullan R K. 1967. The clathrate hydrates. Prog. Inorg. Chem., 8: 43~108.
- Jersey G A. 1984. Hydrate inclusion compounds. London: Academic Press, 1: 135~190.
- Judith M. Schicks, ManjaLuzi, Erik Spangenberg, et al. 2008. Hydrate Formation Investigation and Kinetic Studies under Various Defined Conditions. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates. Vancouver, British Columbia, CANADA.
- Lu H, Ripmeester J A. 2008. A laboratory protocol for the analysis of natural gas hydrates. 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver, British Columbia, CANADA.
- Muromachi S, Takeya S, Yamamoto Y, Ohmura R. 2014. Characterization of tetra-n-butylphosphonium bromide semiclathrate hydrate by crystal structure analysis. Cryst. Eng. Comm., 16: 2056~2060.
- Ripmeester J A, Tse J S, Ratcliffe C I, et al. 1987. A new clathrate hydrate structure. Nature, 325: 135~136.
- Sloan E D. 1998. Clathrate hydrates of natural gases (2ed.). New York: Marcel Dekker, Inc, 1~10.
- Takeya S, Hondoh T, Uchida T. 2000. In situ observation of CO₂ hydrate by X-ray diffraction. Annals of the New York Academy of Sciences, 912(1): 973~982.
- Takeya S, Shimada W, Kamata Y, et al. 2001. In situ X-ray diffraction measurements of the self-preservation effect of CH₄ hydrate. J. Phys. Chem. A, 105(42): 9756~9759.
- Takeya S, Ebinuma T, Uchida T, et al. 2002. Self-preservation effect and dissociation rates of CH₄ hydrate. Journal of Crystal Growth, 237~239: 379~382.
- Uchida T, Moriawaki M, Takeya S, Ikeda I Y, Ohmura R, Nagao J, Minagawa H, Ebinuma T, Narita H, Gohara K, Mae S. 2004. Two-step formation of methane propane mixed gas hydrates in a batch-type reactor. AIChE Journal, 50(2): 518~523.
- Udachin K A, Ratcliffe C I, Ripmeester J A. 2001. Structure, composition, and thermal expansion of CO₂ hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements. The Journal of Physical Chemistry B, 105(19): 4200~4204.
- Udachin K A, Ratcliffe C I, Ripmeester J A. 2002. Single crystal diffraction studies of structure I, II and H hydrates: Structure, cage occupancy and composition. Journal of Supramolecular Chemistry, 2(4): 405~408.
- Von Stackelberg M, Muller H R. 1951. On the structure of gas hydrates. J. Chem. Phys., 19: 1319~1320.

CHEN Qing: A Review of Gas Hydrate Testing Based on X-ray Diffraction

Keywords: XRD; Gas hydrate; Test analysis