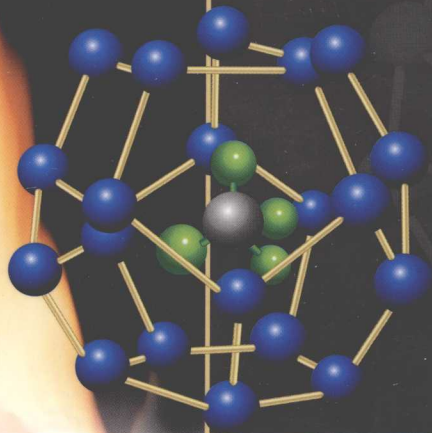
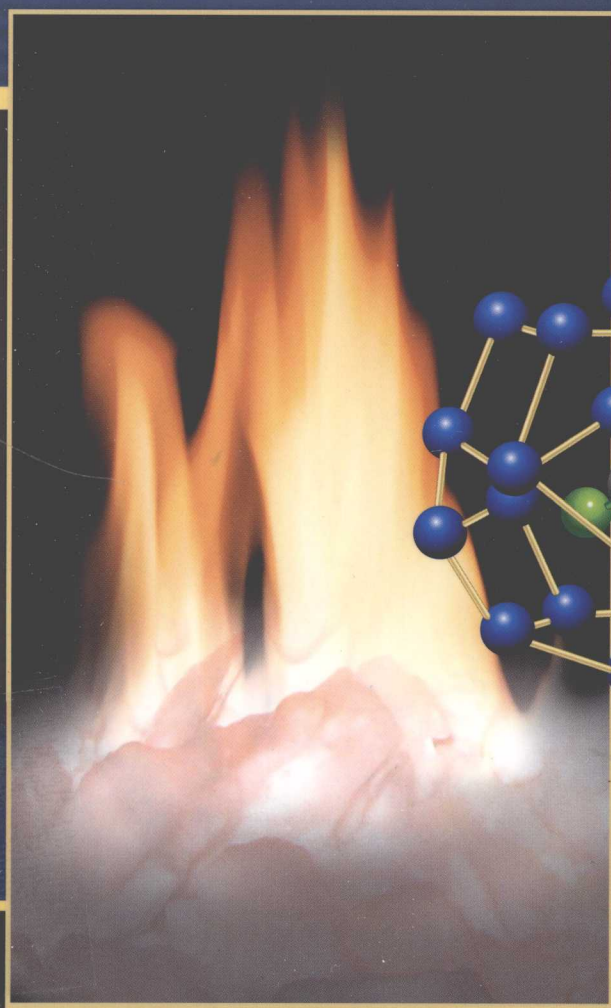


# 气体水合物

## 科学与技术

陈光进 孙长宇 马庆兰 编著



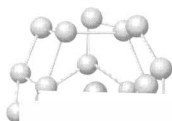
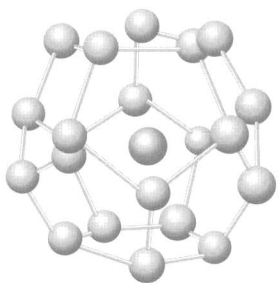
化学工业出版社

# 气体水合物

---

## 科学与技术

陈光进 孙长宇 马庆兰 编著



P618.13

Ch8



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统介绍了水合物的结构和基本物性、水合物相平衡热力学及生成/分解动力学、油气输送管线水合物控制技术、水合物固态储存和运输天然气技术、水合物法分离混合物技术、地层天然气水合物的分布规律、天然气水合物勘探开发方法、天然气水合物和气候环境间的关系等。本书在侧重介绍作者所在课题组近年来取得的成果的同时，对国内外的进展也进行了较全面的介绍。

本书可以作为气体水合物的入门书，也可以作为从事气体水合物科学技术研究的科技人员的参考书。

陈光进 孙长宇 马庆兰 编著

### 图书在版编目 (CIP) 数据

气体水合物科学与技术/陈光进, 孙长宇, 马庆兰  
编著. —北京: 化学工业出版社, 2007. 11  
ISBN 978-7-122-01369-9

I. 气… II. ①陈… ②孙… ③马… III. 天然气-水  
合物-研究 IV. P618. 13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 163282 号

责任编辑: 郑宇印 戴燕红 刘砚哲  
责任校对: 蒋 宇

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 29¼ 字数 596 千字 2008 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 80.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

随着 20 世纪 80~90 年代海底天然气水合物在全球范围内的大量发现, 气体水合物已成为能源领域和资源领域的一大研究热点。由于气体水合物还和常规油气开发、运输和加工以及一系列新技术开发、全球气候变迁等密切相关, 气体水合物受到了更加广泛的关注。国内有关气体水合物的研究起步较晚, 目前还没有一部全面介绍气体水合物的著作, 为填补这一空白, 作者撰写了本书, 希望能对国内气体水合物的研究起到一定的推动作用。气体水合物研究具有典型的跨学科性, 主要涉及化学和地学两大学科。由于作者专业的限制, 本书侧重化学方面, 地学方面只作简单介绍。本书内容包括水合物的结构和基本物性、水合物相平衡热力学及生成/分解动力学、油气输送管线水合物防控技术、水合物固态储存和运输天然气技术、水合物法分离气体混合物技术、地层天然气水合物的分布规律、天然气水合物资源的勘探开发方法、天然气水合物和气候环境间的关系等。本书在侧重介绍作者所在课题组近年来取得的成果的同时, 对国内外的进展也进行了较全面的介绍, 它可以作为气体水合物的入门书, 也可以作为从事气体水合物科学技术研究的科技人员的参考书。

本书是集体劳动成果。孙长宇教授负责撰写了第 4、6、9 章, 马庆兰副教授负责撰写了第 3 章, 李清平博士合作撰写了第 11 章, 其它章节由陈光进教授撰写。郭绪强教授和杨兰英老师, 研究生梁敏艳、陈立涛、张芹、王秀林、庞维新、杨新、赵新明、王复兴等参加了本书的撰写工作, 胡玉峰教授、朱建华教授、刘艳升教授、伍向阳教授等对本书的撰写提供了许多宝贵的建议, 在此对他们表示感谢。还要感谢杨继涛教授、裘俊红教授、樊栓狮教授、程宏远博士、阎立军博士、梅东海博士、杨涛博士、阎炜博士、马昌峰博士、王璐琨博士、张世喜博士、林微博士、张凌伟博士、黄强博士、罗虎博士、罗艳托博士, 廖健、刘翠、王峰、王秀宏、吴志恺、岳国梁、冯英明、丁艳明、王文强、杨琨超、张翠玲、彭宝仔等硕士, 他们在本研究室期间的出色工作为本书提供了很好的素材。感谢国家自然科学基金 (NO. 20490207)、国家高技术研究发展计划 (863 计划)、中国石油和中国石化的大力支持。本书撰写过程中, 限于时间和作者能力, 疏漏、不当之处在所难免, 请读者批评指正。

谨以此书缅怀国内水合物研究的开拓者、我们尊敬的郭天民教授!

陈光进

2007 年 5 月

# 目 录

第 1 章 引言 .....	1
1.1 气体水合物研究历史简介 .....	1
1.2 气体水合物研究的现实意义 .....	3
第 2 章 气体水合物的晶体结构与基本性质 .....	5
2.1 气体水合物的晶体结构 .....	5
2.1.1 氢键 .....	5
2.1.2 冰的晶格结构 .....	6
2.1.3 水合物的晶体结构特征 .....	7
2.2 客体分子对晶体结构的影响 .....	9
2.3 水合物结构测定技术 .....	10
2.3.1 Raman 光谱 .....	10
2.3.2 NMR 波谱法 .....	14
2.3.3 X 射线多晶衍射 .....	16
2.4 水合物结构研究进展 .....	31
2.4.1 水合物结构受压力影响的相关研究 .....	31
2.4.2 二元体系中水合物结构的研究 .....	33
2.5 水合物的基本性质 .....	37
参考文献 .....	38
第 3 章 气体水合物相平衡热力学 .....	41
3.1 经典 van der Waals-Platteeuw 型水合物热力学模型 .....	41
3.1.1 van der Waals-Platteeuw 模型 (1959) .....	42
3.1.2 van der Waals-Platteeuw 模型的改进 .....	51
3.2 Chen-Guo 水合物模型 .....	56
3.2.1 局部稳定性和准均匀占据理论 .....	56
3.2.2 水合物生成过程的动力学机理 .....	59
3.2.3 基本热力学模型 .....	61
3.2.4 多元气体水合物生成条件的预测 .....	68
3.2.5 基础水合物的特征化处理 .....	72
3.2.6 H 型水合物的热力学模型 .....	77
3.3 多元-多相复杂体系中水合物热力学生成条件 .....	81
3.3.1 不含抑制剂的体系 .....	81
3.3.2 含极性抑制剂的体系 .....	84
3.3.3 含电解质 (盐) 体系 .....	88

3.3.4	计算结果	89
3.4	多孔介质内水合物热力学生成条件	99
3.4.1	Clarke 和 Bishnoi 模型	99
3.4.2	Klauda 和 Sandler 模型	101
3.5	含水合物多相平衡组成的模型预测	103
3.5.1	气-液-液-水合物四相闪蒸计算模型	104
3.5.2	气-水合物两相闪蒸计算模型	114
	参考文献	119
<b>第4章</b>	<b>气体水合物生成动力学</b>	<b>124</b>
4.1	水合物的成核动力学	124
4.1.1	成核概念	124
4.1.2	成核的微观机理	125
4.1.3	成核过程推动力关联式	130
4.1.4	成核诱导期测量与关联	131
4.1.5	水合物成核动力学的发展方向	137
4.2	水合物生长动力学	137
4.2.1	水合物晶体生长形态	137
4.2.2	宏观生长动力学	140
4.2.3	界面水合物生长动力学	150
4.2.4	水合物生长动力学的悬浮气泡研究法	159
4.3	水合物生成过程强化方法	172
4.3.1	喷雾	172
4.3.2	鼓泡	174
4.3.3	表面活性剂	177
	参考文献	184
<b>第5章</b>	<b>气体水合物分解动力学</b>	<b>191</b>
5.1	引言	191
5.2	冰点以上水合物的分解动力学特征	191
5.2.1	加热分解动力学	191
5.2.2	降压分解动力学特征	192
5.3	冰点以上水合物分解动力学机理及数学模型	194
5.3.1	分解机理	194
5.3.2	数学模型	195
5.4	冰点以下水合物的分解动力学特征	199
5.4.1	纯水体系中 $\text{CH}_4$ 水合物分解动力学特征	199
5.4.2	含 SDS 体系 $\text{CH}_4$ 水合物分解动力学特征	202
5.4.3	含活性炭体系中甲烷水合物分解动力学特征	203
5.4.4	不同体系中 $\text{CH}_4$ 水合物分解动力学特征比较	204
5.4.5	乙烯水合物分解动力学特征	206

5.5	冰点以下水合物的分解机理及数学模型	207
5.5.1	水合物分解后的微观结构	208
5.5.2	分解机理	210
5.5.3	冰点以下水合物分解数学模型	212
	参考文献	221
<b>第6章</b>	<b>油气输送管线水合物防控技术</b>	<b>223</b>
6.1	传统热力学抑制方法	223
6.1.1	脱水技术	223
6.1.2	管线加热技术	224
6.1.3	降压控制	224
6.1.4	添加热力学抑制剂	224
6.2	新型动力学控制方法	224
6.2.1	动力学抑制剂 (KHI)	225
6.2.2	防聚剂 (AA)	232
6.3	现场油气田应用	242
6.3.1	KHI	242
6.3.2	AA	244
	参考文献	247
<b>第7章</b>	<b>水合物法储运气体技术</b>	<b>252</b>
7.1	不同天然气储运方式的对比	252
7.1.1	管道运输	253
7.1.2	LNG 储运	253
7.1.3	CNG 储运	253
7.1.4	ANG 储运	253
7.1.5	NGH 储运	254
7.1.6	其它储运技术	254
7.2	NGH 技术经济性分析	254
7.3	NGH 生成过程强化方法	257
7.3.1	静态纯水体系中水合物生成状况	257
7.3.2	水合物生成过程的机械强化	257
7.3.3	水合物生成过程的物理化学强化	258
7.4	NGH 储运工艺	264
7.4.1	NGH 生产工艺	264
7.4.2	水合物的储存及运输工艺	269
	参考文献	271
<b>第8章</b>	<b>水合法分离气体混合物技术</b>	<b>275</b>
8.1	水合分离气体混合物技术研发进展	275
8.2	水合分离技术的潜在应用领域	276
8.3	水合分离气体混合物的模拟研究	277

8.3.1	水合分离含氢气体混合物	277
8.3.2	水合法分离 $C_1$ 、 $C_2$ 关键组分	284
8.4	水合法分离气体混合物的几个典型概念流程	294
8.4.1	水合法分离高压加氢装置循环氢	294
8.4.2	水合法分离催化裂化干气	296
8.4.3	水合分离方法与深冷分离流程耦合改造传统乙烯分离流程	298
8.5	水合分离技术的研发与应用前景展望	301
	参考文献	302
<b>第9章 天然气水合物资源分布特征</b>		305
9.1	天然气水合物成藏模式	305
9.1.1	海洋水合物成藏模式	306
9.1.2	我国南海潜在水合物成藏模式	307
9.2	全球天然气水合物的储量	307
9.3	全球天然气水合物资源的分布及其特征	308
9.3.1	天然气水合物资源的分布地点	309
9.3.2	天然气水合物的分布特征	317
9.4	我国的水合物资源	323
9.4.1	海洋水合物资源	323
9.4.2	天然冻土带水合物资源	325
	参考文献	325
<b>第10章 天然气水合物资源的勘探和开发技术</b>		333
10.1	天然气水合物地球物理探测技术	333
10.1.1	地震反演技术	333
10.1.2	测井法	336
10.2	地球化学探测技术	341
10.2.1	与天然气水合物相关的气体特征	342
10.2.2	天然气水合物地层孔隙水的地球化学特征	343
10.3	保真取芯技术	346
10.4	天然气水合物资源开发的机理和方法	347
10.4.1	热激法	347
10.4.2	降压法	348
10.4.3	注入抑制剂法	349
10.4.4	其它方法	350
10.4.5	天然气水合物开采方案	350
	参考文献	351
<b>第11章 气体水合物和气候环境</b>		353
11.1	天然气水合物的稳定性与分解	354
11.2	天然气水合物的环境效应	356
11.2.1	天然气水合物与全球气候变化	356



11.2.2 天然气水合物与海底地质灾害 .....	360
11.2.3 天然气水合物与海洋生态环境 .....	362
11.3 水合物技术应用于环境保护 .....	362
参考文献 .....	364
<b>附录</b> .....	365
附录 I 单组分体系的水合物生成条件数据 .....	365
附录 II 混合体系水合物生成条件数据 .....	381
附录 III 水合物在抑制剂和促进剂作用下的生成条件数据 .....	422
参考文献 .....	455

# 第 1 章 引言

气体水合物是水与甲烷、乙烷、 $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{S}$  等小分子气体形成的非化学计量性笼状晶体物质，故又称笼型水合物 (clathrate hydrate)。目前已发现的水合物晶体结构有 3 种，习惯上称为 I 型、II 型和 H 型结构。形成水合物的水分子被称为主体，形成水合物的其它组分被称为客体。主体水分子通过氢键相连形成一些多面体笼孔，尺寸合适的客体分子可填充在这些笼孔中，使其具有热力学稳定性。不同结构的水合物具有不同种类和配比的笼子。空的水合物晶格就像一个高效的分子水平的气体存储器，每立方米水合物可储存  $160\sim 180\text{m}^3$  天然气。在自然界中，水合物大多存在于大陆永久冻土带和深海中，其所包络的气体以甲烷为主，与天然气组成非常相似，常称为天然气水合物。

## 1.1 气体水合物研究历史简介

气体水合物的研究历史最早可追溯到 1810 年。Davy 偶然发现氯气可以使水在摄氏零度以上变成固体，这种固体就是氯气水合物。但水合物的晶体结构直到 20 世纪 50 年代才得到确定。气体水合物近 200 年的研究历史中，一些具有里程碑意义的进展列于表 1-1。气体水合物的研究历程大致可分为 3 个阶段。第一阶段 (1810~1934 年) 为纯粹的实验室研究，在这一阶段，科学家完全受一种好奇心的驱使，在实验室确定哪些气体可以和水一起形成水合物以及水合物的组成。第二阶段为水合物研究快速发展阶段 (1934~1993 年)，研究目标主要是确定水合物的热力学生成条件和抑制方法等，这一阶段的主要特点是工业界的介入，水合物研究具有了应用目标——防治油气输送管线中的水合物堵塞。在这一阶段，水合物研究获得了很快的发展：两种主要气体水合物的晶体结构得到确定，基于统计热力学的水合物热力学模型诞生，热力学抑制剂在油气生产和运输中得到广泛应用，在陆地永久冻土带和海底陆续发现了大量的天然气水合物资源。第三阶段 (1993 年至今) 以第一届国际水合物会议为标志，为水合物研究全面发展和研究格局基本形成阶段。天然气水合物作为人类未来的潜在能源在世界范围内受到高度重视，水合物生成/分解动力学等基础研究取得重大进展，天然气固态储存等新技术的开发取得重大突破，动力学抑制剂取代传统热力学抑制剂的研究不断深入，天然气水合物和全球环境变迁之间的关系受到关注，形成了以基础研究、管道水合物抑制技术开发、天然气固态储存和水合法分离气体混合物等新型应用技术开发，天然气水合物资源勘探与开发，温室气体的水合物法捕集和封存等为基本方向的气体水合物研究

格局。

表 1-1 气体水合物研究大事记

年 份	事 件
第一阶段 气体水合物发现和探索阶段	
1810	Davy 发现氯气水合物
1823	Faraday 确定氯气水合物的组成为 $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1828	Lowig 发现溴水合物
1829	de la Rive 发现 $\text{SO}_2$ 水合物
1848	Pierre 确定 $\text{SO}_2$ 水合物的组成为 $\text{SO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
1855	Schoenfield 测定 $\text{SO}_2$ 水合物的组成为 $\text{SO}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
1876	Alexeyeff 确定溴水合物的组成为 $\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1877, 1882	Cailletet 等首次测定了混合气体 ( $\text{CO}_2 + \text{PH}_3, \text{H}_2\text{S} + \text{PH}_3$ ) 水合物
1882	Wroblewski 测定了二氧化碳水合物
1882	de Forcrand 提出的 $\text{H}_2\text{S}$ 水合物的组成为 $\text{H}_2\text{S} \cdot (12 \sim 16)\text{H}_2\text{O}$ , 并测定了 30 种含 $\text{H}_2\text{S}$ 的二元气体水合物的组成, 认为可用通式 $\text{G} \cdot 2\text{H}_2\text{S} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ 表示。二元气体的另一个组分有 $\text{CHCl}_3, \text{CH}_3\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}, \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 等
1882, 1883	Ditte 和 Maumene 怀疑氯气水合物的组成
1884	Roozeboom 证明了氯气水合物的组成为 $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1885	Chancel 和 Parmentier 确定氯仿能生成水合物
1888	Villard 获得了 $\text{H}_2\text{S}$ 水合物对温度的依赖关系
1888	de Forcrand 和 Villard 测定了 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 水合物对温度的依赖关系
1888	Villard 测定了 $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{N}_2\text{O}$ 水合物
1890	Villard 测定了丙烷水合物, 提出水合物的低四相点随客体分子量(相对分子质量, 下同)的增加而降低, 并提出水合物为规则晶体
1896	Villard 测定了 Ar 水合物, 并推测氮气和氧气也能形成水合物; 他第一次用形成热数据确定水/气比
1902	de Forcrand 首次用 Clausius-Clapeyron 公式确定反应热和水合物组成
1919	Schefer 和 Meyer 改进了用 Clausius-Clapeyron 公式确定反应热和水合物组成的方法
1923, 1925	de Forcrand 测定了 Ar 和 Xe 水合物
第二阶段 水合物研究快速发展和逐步成熟阶段	
1934	Hammerschmidt 发现水合物堵塞管线现象, 水合物开始引起工业界的关注
1949	von Stackelberg 报道对水合物晶体结构近 20 年的散射研究结果
1951	由 Claussen 提出, von Stackelberg 证实了 II 型水合物结构
1952	Claussen 等确定了 I 型水合物结构
1959	van der Waals 和 Platteeuw 提出基于统计热力学的水合物热力学模型
1963	McKoy 和 Sinanoglu 将 Kihara 位能模型应用于 vdW-P(van der Waals-Platteeuw)理论
1963	Davidson 进行首次绝缘性实验
1965	Kobayashi 及其合作者将 vdW-P 理论应用于混合物
1965	Makogon 及其合作者声明西伯利亚冻土带存在水合物
1966	Davidson 首次对水合物进行广泛的 NMR 测定
1969	1969 年前苏联开采 Messoyakha 的天然气水合物
1972	Parrish 和 Prausnitz 将 vdW-P 理论应用于天然气水合物
1972	ARCO-Exxon 公司在 Alaskan 井取得水合物岩芯样品
1974	Bily 和 Dick 报道在加拿大的 MacKenzie Delta 发现天然气水合物
1976	Holder 开始研究 I、II 型水合物结构共存的问题

年份	事件
1979	Bishnoi 等开始水合物动力学研究
1980	Kvenvolden 发表全球水合物调查报告
1980	Dillon 和 Paull 开始研究大西洋的水合物
1982	Tse 等开始水合物的分子动力学研究
1982	Brook 开始在墨西哥湾寻找生物成因和热成因的天然气水合物
1983	Collett 发表对 ARCO-Exxon 公司水合物岩芯钻探记录的分析报告
1984	Handa 开始研究水合热和相平衡
1985	John 和 Holder 提出多层模型改进 vdW-P 理论
1987	Ripmeester 等发现 H 型水合物结构
1988	Makogon 等估算地球天然气水合物资源量为 $10^{16} \text{ m}^3$
1988	Kvenvolden 估算水合物的分解产生的甲烷气对温室效应贡献不大
1990	Gudmundsson 等提出水合物法固态储存天然气概念
1991	Behar 提出水相微乳化控制水合物堵塞概念
1991	Sloan 提出水合物动力学抑制的分子机理
第三阶段 水合物研究全面发展和研究格局基本形成阶段	
1993	第一届国际水合物会议, 美国纽约。郭天民教授参加会议
1996	第二届国际水合物会议, 法国 Toulouse。郭天民教授参加会议, 并报告了 Chen-Guo 水合物模型
1999	第三届国际水合物会议, 美国盐湖城
2000	Rogers 报道 SDS 等表面活性剂显著促进水合物生成, 并提出胶束成核机理
2002	第四届国际水合物会议, 日本横滨, 郭天民教授参加会议, 报告水合法分离氢气进展
2004	水合物法分离气体混合物的中试实验装置在中国石油大学建成并开车成功
2005	第五届国际水合物会议, 挪威图特海姆, 作者参加了本届会议

注: 根据 Sloan 的总结 (Clathrate Hydrates of Natural Gases, zed. 1997, Marcel Dekker Inc. NY) 修改补充。

## 1.2 气体水合物研究的现实意义

目前, 天然气水合物研究在世界范围内受到高度重视的原因首先在于它被公认为 21 世纪的重要后续能源, 近二十年来在海洋和冻土带发现的天然气水合物资源量特别巨大, 甲烷的总资源量约为  $(1.8 \sim 2.1) \times 10^{16} \text{ m}^3$ , 有机碳储量相当于全球已探明矿物燃料 (煤、石油、天然气) 的两倍。天然气是一种洁净能源, 有利于环境保护和国民经济的可持续发展, 未来的需求量呈增长趋势。天然气水合物是自然界中天然气存在的一种特殊形式, 它分布范围广、规模大、能量密度高, 研究、开发和利用水合物中天然气资源已成为各国政府在能源领域的当务之急。1999 年国土资源部广州海洋地质调查局在我国的南海初步发现了天然气水合物存在的证据, 让我们看到了我国天然气水合物资源勘探开发的曙光。2002 年, 我国将海洋天然气水合物资源调查列入国家专项计划。近年的调查和研究结果表明, 我国南海大陆坡、东海冲绳海槽等海域是天然气水合物发育的理想场所, 根据天然气水合物发育的地球物理特征 (BSR) 及其它相关的地质和地球化学证据, 已在南海北部圈定了分布面积约 2 万多平方千米的有利区, 初步评价认为水合天然气资源量约相当于

100 亿吨油当量，是我国已探明油气资源量的一半。另外，我国也是世界永久冻土层第三大国，尤其是青藏高原永久冻土层，可能埋藏着丰富的天然气水合物。可见，天然气水合物在我国未来的能源战略中将占有重要的位置。

其次，天然气水合物和常规油气田生产密切相关。应该说 20 世纪 60~80 年代末期，气体水合物研究的主要动力就来源于常规油气生产部门。研究的主要目标就是解决水合物堵塞井筒、油气田地面处理装置和输气管线这一长期困扰油气生产和运输的棘手问题，亦即水合物的抑制问题。国际上目前仍有相当数量的企业和研究部门在从事这方面的研究，力求开发出一种经济环保的水合物抑制剂（动力学抑制剂）来代替传统抑制剂（主要是热力学抑制剂，耗量大、污染环境）。

另外，利用水合物独特的化学物理特征可以开发一系列高新技术造福人类。目前国际上有很大一部分水合物研究工作者正在从事这一领域的工作，所开发的水合物应用技术涉及水资源、环保、气候、油气储运、石油化工、生化制药等诸多领域。其中典型的例子有水合物法淡化海水以弥补淡水资源的不足；水合物法永久性地将温室气体  $\text{CO}_2$  存于海底以改善全球气候环境；以水合物的形式储存、运输、集散天然气；水合物法分离低沸点气体混合物（如乙烯裂解气、各种炼厂干气和天然气）；水合物法蓄冷等。

气体水合物还与全球气候环境变化有密切关系。由于甲烷是一种温室效应很强的气体，地层水合天然气（主要是甲烷）的释放将使气温上升，而气温的上升将加速水合物的分解和气体释放，由此造成恶性循环，严重影响人类的生存环境。有趣的是，人们也在尝试利用水合物来消除温室效应，如尝试以水合物的形式将  $\text{CO}_2$  等温室气体永久性地存于海底。

因此，气体水合物给人类带来了许多问题和挑战，也给科学技术和人类自身的发展带来了许多机遇。开展气体水合物研究具有重要的科学意义和实际应用价值。

由于气体水合物涉及的领域很广，有关水合物的科学研究涉及的领域也十分广泛，可以将其大致分为水合物化学和水合物地球科学两个方面。在化学方面，人们关注和研究水合物的形成条件、化学组成、生成/分解动力学特征以及水合物的密度、比热容、热导率等基本物性，由此揭示水合物的形成机理，开发基于水合物的化工技术。在地球科学方面，人们关注和研究天然气水合物的地球化学特征、生物特征、水合物成藏的地质条件、水合物中的声速等基本物性和地球物理特征等，由此揭示天然气水合物的成藏机理、开发有效的水合物资源勘探开发方法。本书侧重水合物化学方面，对于水合物地球科学方面只作简单介绍。

## 第 2 章 气体水合物的晶体结构 与基本性质

### 2.1 气体水合物的晶体结构

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孔穴将客体分子包络在其中所形成的非化学计量的化合物。温度低于和高于水的正常冰点均可形成水合物。水合物的生成条件随客体分子种类的不同而千差万别，但所生成的水合物的晶体结构却不是随意变化的，迄今被发现并确证的水合物晶体结构只有三种，即 I 型、II 型和 H 型。水之所以能形成水合物和水分子可以在空中构建四面体结构的氢键分不开的。

#### 2.1.1 氢键<sup>[1,2]</sup>

氮、氧和氟是主要的氧化性元素，在与其它元素相互作用成共价键时，共价电子云主要集中在这些元素附近，形成强极性共价键，甚至离子键。例如，当与氢原子形成共价键时（ $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HF}$ ），共价键的强烈极化使得氢原子的电子层被剥离，变成了裸露的原子核（如不考虑同位素，只剩一个质子），使得其表现为较强的正电荷性，能被电负性很强的原子所吸引。如果带电负性的原子存在孤对电子，它能向裸露的质子提供两个电子，两者之间就可以形成部分的共价键。这种有方向性、饱和性的部分共价键称为氢键（hydrogen bond，简称 HB）。

氧原子的外层电子结构为  $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ ，恰好有两个未成对电子。当与氢原子结合时，根据价键理论，两个未成对的  $yz$  电子应该与氢原子的外层孤立电子相互吸引而形成  $\sigma$  共价键，如此形成的共价键的夹角为  $90^\circ$ ，但实验测定实际的夹角为  $104.5^\circ$ ，因此两个氢原子在与氧原子结合成键时采用了  $sp^3$  轨道杂化方式重组电子，形成杂化轨道。电子对的静电排斥效应使得四个电子对在空间尽量远距离以正四面体的形式排列，但是因为孤对电子没有  $\sigma$  键那样受到强烈的约束效应而显得较为肥大，因此，正四面体有一定程度的畸变，孤立电子对之间的夹角为  $115.4^\circ$ 。当水分子相互靠近时，氧原子的孤对电子吸引相邻水分子的裸露的氢原子（质子），用氧原子提供的两个电子与其形成氢键。其平均结合能大约是  $0.1 \sim 0.5\text{eV}$  ( $1\text{eV} = 1.602177 \times 10^{-19}\text{J}$ )。图 2-1 为水分子的电子结构和氢键结构示意图。

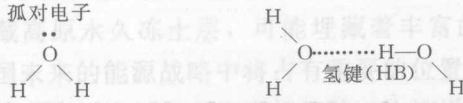


图 2-1 水分子的电子结构和氢键结构示意图

虽然氢键仍属分子间相互作用，不足以影响物质的化学反应，但却对物质的物理性质有显著影响。对水而言，其许多异常的性质都与氢键有关，如高熔点、沸点、密度、吸附效应、表面张力、黏度等。在液体水中，水分子通过氢键相连，主要以团簇（cluster）的形式存在。团簇的不断的变迁和整合使液体具有流动性。由于氢键远比一般的范德华力强，水分子间的结合能较大，这就使得水的黏度和表面张力大于一般液体。同时分子要脱离液体表面而成为自由分子时，需要足够的动能来克服其与周围分子间较高的氢键键能（比一般的分子间引力势大得多），从而提高了沸点。表 2-1 列出了水相比于其它分子量相差不大或氧同族元素氢化物的一些不同寻常的物理性质。

表 2-1 水和一些氢化物的物理性质比较

名称	分子量	熔点/°C	沸点/°C	蒸发潜热/(kJ/mol)
CH <sub>4</sub>	16.04	-182	-162	8.16
NH <sub>3</sub>	17.03	-78	-33	23.26
H <sub>2</sub> O	18.02	0	100	40.71
H <sub>2</sub> S	34.08	-86	-61	18.66

冰是水分子通过其四面体结构的氢键相连而形成的一种有序晶体物质，结构比较稳定，研究起来相对容易。对氢键的认识主要是通过对冰的晶体结构进行研究而获得的<sup>[3~4]</sup>。下面对冰的结构和性质作简要的介绍。

### 2.1.2 冰的晶格结构

水分子的四面体配置决定了水在不同的温度和压强下结晶会形成丰富和复杂的晶格结构。实际上空水合物晶格也是一种冰的晶体结构形式，只是不能稳定存在而已。现在已经发现了超过 10 种晶格结构，另外还有许多的亚稳态形态。图 2-2 所示是冰的温-压相图，其中只包含了一些稳定的冰相。

根据对称性，ice I 还可以分为六角冰（ice I<sub>h</sub>）和立方冰（ice I<sub>c</sub>），其中立方冰只能在很低的温度下（-100°C）才能存在，根据相图中所展示的压强条件，在自然界存在的冰的形态都是六角冰。在各种冰相中，根据氢原子的分布形式，可以将其分为氢原子有序（proton-order）和无序（proton-disorder）两种。所谓氢原子有序，是指氢原子的分布按一定的规律重复出现。反之，如果氢原子的分布是随机的 [满足一定的规则（Bernal-Fowler 规则<sup>[5]</sup>)]，那就是无序分布。如 ice I<sub>h</sub> 和 ice I<sub>c</sub> 是氢无序分布，ice II 则是有序的。一般每一种冰在低温下都会对应着一种氢有序的状态，这是符合热力学第三定律的。ice XI 是 ice I<sub>h</sub> 的氢有序相，但现

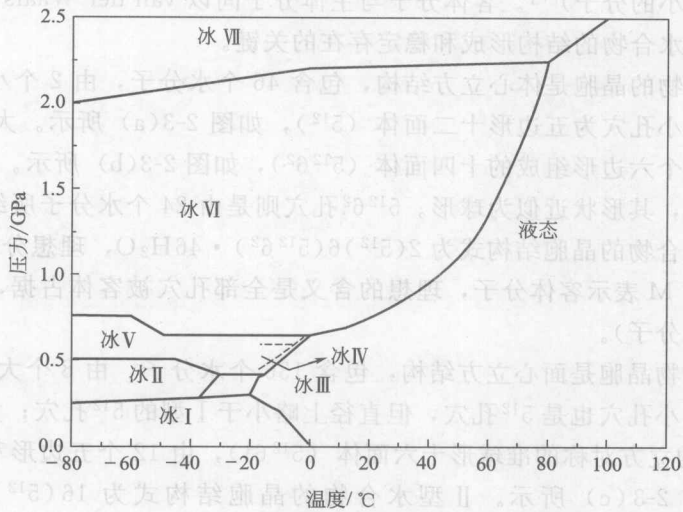


图 2-2 冰的温-压相图 (冰 IV 为亚稳态)

有在对 ice XI 的有序性仍有争议，它有可能只是部分有序<sup>[3]</sup>。

在对各种冰相的氢原子配置和晶格结构作了大量的研究后，结合 Raman 和红外光谱的数据，1933 年 Bernal 和 Fowler 提出在水和冰中的水分子与水蒸气中的水分子相比，除了存在部分的形变外没有很大的变化<sup>[5]</sup>。Pauling<sup>[6]</sup>将其总结为如下 3 条规则：

- ① 冰中的水分子和气态的水分子没有太大的差别；
- ② 每个水分子将其氢原子朝向近邻的氧原子，以便与其形成氢键；
- ③ 两个近邻的氧原子之间只有一个氢原子。

这被称为“Bernal-Fowler 规则”或“冰规则 (Ice Rule)”。

### 2.1.3 水合物的晶体结构特征

气体水合物的基本结构特征是主体水分子通过氢键在空间相连，形成一系列不同大小的多面体孔穴，这些多面体孔穴或通过顶点相连，或通过面相连，向空中发展形成笼状水合物晶格。如果不考虑客体分子，空的水合物晶格可以被认为是一种不稳定的冰。当这种不稳定冰的孔穴有一部分被客体分子填充后，它就变成了稳定的气体水合物。水合物的稳定性主要取决于其孔穴被客体填充的百分数，被填充的百分数越大，它就越稳定。而被填充的百分数则取决于客体分子的大小及其气相逸度，可以按照严格的热力学方法进行计算。目前已发现的水合物晶体结构（按水分子的空间分布特征区分，与客体分子无关）有 I 型、II 型和 H 型三种。结构 I、结构 II 的水合物晶格都具有大小不同的 2 种笼形孔穴，结构 H 则有 3 种不同的笼形孔穴。一个笼形孔穴一般只能容纳一个客体分子（在压力很高时也能容纳 2 个像



氢分子这样很小的分子)<sup>[7]</sup>。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在的关键。

I 型水合物的晶胞是体心立方结构，包含 46 个水分子，由 2 个小孔穴和 6 个大孔穴组成。小孔穴为五边形十二面体 ( $5^{12}$ )，如图 2-3(a) 所示。大孔穴是由 12 个五边形和 2 个六边形组成的十四面体 ( $5^{12}6^2$ )，如图 2-3(b) 所示。 $5^{12}$  孔穴由 20 个水分子组成，其形状近似为球形。 $5^{12}6^2$  孔穴则是由 24 个水分子所组成的扁球形结构。I 型水合物的晶胞结构式为  $2(5^{12})6(5^{12}6^2) \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ ，理想分子式为  $8\text{M} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$  (式中 M 表示客体分子，理想的含义是全部孔穴被客体占据，且每个孔穴只有一个客体分子)。

II 型水合物晶胞是面心立方结构，包含 136 个水分子，由 8 个大孔穴和 16 个小孔穴组成。小孔穴也是  $5^{12}$  孔穴，但直径上略小于 I 型的  $5^{12}$  孔穴；大孔穴是包含 28 个水分子的立方对称的准球形十六面体 ( $5^{12}6^4$ )，由 12 个五边形和 4 个六边形所组成，如图 2-3(c) 所示。II 型水合物的晶胞结构式为  $16(5^{12})8(5^{12}6^4) \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ ，理想分子式是  $24\text{M} \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ 。

H 型水合物晶胞是简单六方结构，包含 34 个水分子。晶胞中有 3 种不同的孔穴：3 个  $5^{12}$  孔穴，2 个  $4^35^66^3$  孔穴和 1 个  $5^{12}6^8$  孔穴。 $4^35^66^3$  孔穴是由 20 个水分子组成的扁球形的十二面体，如图 2-3(d) 所示。 $5^{12}6^8$  孔穴则是由 36 个水分子组成的椭球形的二十面体，如图 2-3(e) 所示。结构 H 水合物的晶胞结构分子式为  $3(5^{12})2(4^35^66^3)1(5^{12}6^8) \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ ，理想分子式为  $6\text{M} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$  (式中 M 表示客体分子)。

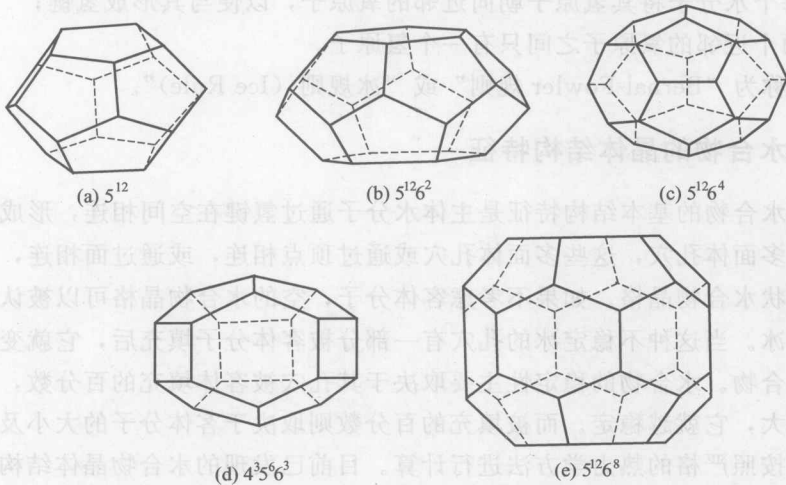


图 2-3 水合物孔穴的结构

三种类型的气体水合物的结构性质参数列于表 2-2。