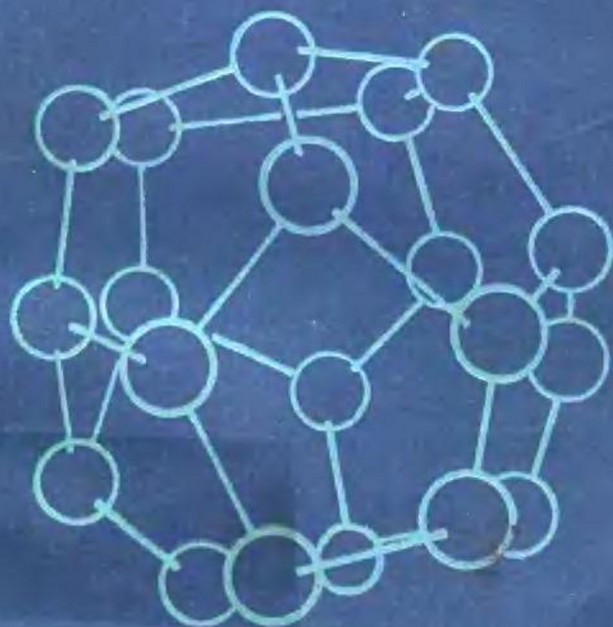


天然气水合物

性质、资源与开采

[美] John L. 考克斯 编

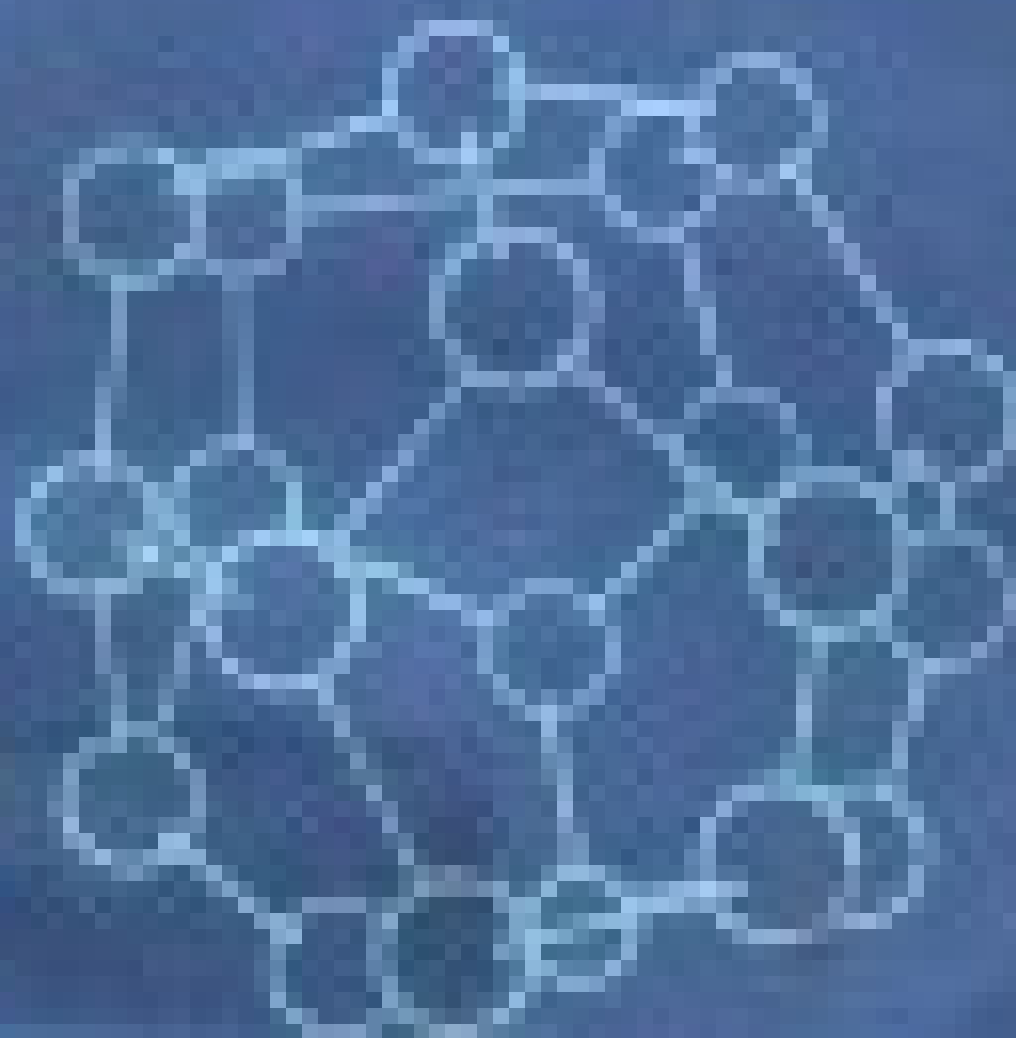


石油工业出版社

天麻与天麻素

性温 有毒 归肝经

天麻素 天麻素注射液



天麻素注射液

天然气水合物

(性质、~~资源与~~开采)

SY20/17

[美] John L. 考克斯 编

曾昭懿 吕德本 译

石油工业出版社

内 容 提 要

本书由八篇有关天然气水合物的专题论文组成,内容包括天然气水合物的性质、资源分布及其开采。重点综述了气体水合物的物理化学性质、形成的热力学与动力学,提出了天然气水合物资源分布和开采方面的最新资料。可供有关科研人员与技术管理人员参考使用。

本书编者Cox博士是美国天然气研究所基础研究部有机化学分部主任,他在有关煤与生物成气化学、气体分离、催化作用与电化学等基础研究方面有较深的造诣。

*

本书前四篇由曾昭懿译,郭长生校;后四篇由吕德本译。

John L. Cox
NATURAL GAS HYDRATES
Properties, Occurrence and Recovery
Butterworth Publishers, 10 Towers
Office Park Woburn, MA 01801 1983

*

天然气水合物
(性质、资源与开采)
〔美〕John L. 考克斯 编
曾昭懿 吕德本 译

*

石油工业出版社出版
(北京安定门外安华里二区一号楼)
北京妙峰山印刷厂排版印刷
新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 4³/₈ 印张 92千字 印1—1,600

1988年11月北京第1版 1988年11月北京第1次印刷

书号: 15037·2975 定价: 1.00元

ISBN 7-5021-0130-6/TE·129

绪 言

本书包括八篇同等重要的综述论文，内容涉及天然气水合物的性质、资源与开采。文章选自第180次美国化学学会（ACS）会议上由地球化学部主办的关于非常规气藏及其开采技术的专题论文讨论会，以及其它大量的征集文献。其中四篇文章论及气体水合物的性质，而另四篇叙述气体水合物的资源和开采。有关性质的文章中提出了新的数据，并对过去有关的化学、物理及热力学性质资料，以及气体水合物形成和离解的动力学进行了归纳概括。关于资源和开采的文章提供了指出全世界广泛存在天然气水合物以及有一天它们将作为非常规气源来开采的最新资料。总的来说，本书所包括的文章为那些对气体水合物综合问题感兴趣的人员，以及那些与石油和天然气勘探开发有关的人员，提供了有价值的参考资料。

由于天然气水合物会给天然气的加工和输送造成麻烦，它们为天然气工业所关心已有四十多年。目前从非常规环境中勘探开发天然气和石油，又激起了人们对天然气水合物的最新兴趣。在某些地区，例如北极和近海大陆边缘，那里温度和压力条件都有助于天然气水合物的生成，液体和气体燃料的勘探开发强调了弄懂这些非常规混合物的必要。在这样的环境里，存在未知的安全和技术方面的问题，它们可能是在常规的油气钻探和开采中存在或形成气体水合物所造成的。有越来越多的证据说明天然气水合物在自然界相当广泛存在。比如来自国家科学基金会的深海钻井工程作业，加拿大在白

令海峡的勘探，以及阿拉斯加州的海上勘探的证据就说明了这一点。这反过来又加强了对以水合物形式存在的天然气藏量的预测和开采这种天然气方法的研究。

John L. 考克斯

天然气研究所

1981年8月

目 录

呈笼形结构冰形态的气体水合物.....	1
气体水合物的相平衡.....	20
气体水合物形成的热力学和动力学.....	41
丙烷气体水合物的弹性波速.....	56
海相天然气水合物——(I)地球化学的证明.....	68
海相天然气水合物——(II)地球物理学的证明.....	81
与天然气相伴生的天然气水合物蕴藏量.....	98
地下水合物——潜在的天然气资源.....	123

呈笼形结构冰形态的气体水合物

D. W. Davidson

(加拿大国家科学研究委员会 [NRCC])

(作为NRCC第18082号文件发表)

天然气所形成的笼形结构水合物，与那些分子大小处于氩 (Ar) 到四氯化碳 (CCl_4) 范围的各种分子所形成的水合物有相同的结晶结构。本文总结了气体水合物的介电性质、核磁共振，以及分子运动和相互作用的热力学近代基础研究。气体水合物中客体分子所具有的重新定向自由度之大，为固态所罕有。许多物理性质反映出主体晶格具有类冰的特性，然而气体水合物的热传导性看起来远比冰差。显然很需要具有更多关于客体-主体相互作用势能的知识，以便用来预测气体水合物的稳定条件及其组成。

本文的目的在于综述一般气体水合物的性质，并提出有多少性质可能与气体水合物的笼形结构有关。

图1所示为两种常见的笼形结构水合物晶格中所习见的空腔 (又称笼)。它们由氢键键合的水分子组成，每个晶格由一些多面体的笼单元组成，而笼单元相互之间由共用水分子 5 ~ 6 节环所形成的笼面而配合在一起。在立方晶胞中水分子的位置是确定的，而排列方向则不然。I 型结构水合物的立方晶胞包含 46 个水分子，II 型结构水合物的立方晶胞包含 136 个水分子。对液态水或冰来说，除非存在这样的条件，即有另一种分子 (即客体分子) 在相当大程度上占有一种或

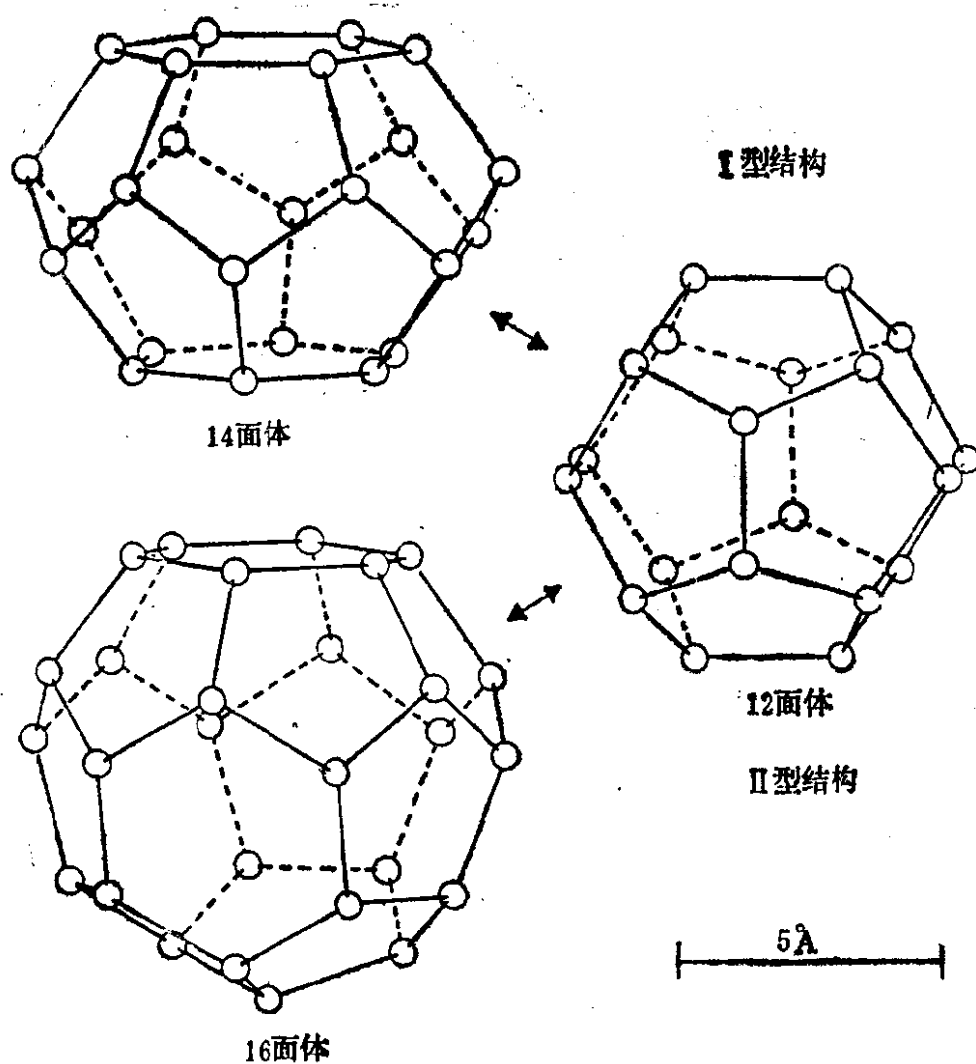


图 1 气体水合物的笼单元
圆圈表示水分子，线表示氢键

两种笼，否则这些笼形包合物的晶格是不稳定的。正如在这个专题论文集的另一处中讨论的，由理想局部“吸附作用”[1, 2]的统计理论得出的笼占有率和晶格稳定性之间的关系，是气体水合物热力性质的多数分析方法的基础。在理想模型中稳定性仅由笼占有程度所决定，而不取决于客体分子的性质，这一点是值得重新提及的。对于较大的和（或）偶极性的客体分子，可以预料与理想性能有一定程度的偏差，但到目前为止，不理想的程度还没有得到定量的证明。

除晶格稳定性外，很值得仔细研究有多大程度可以把一种客体分子的笼形包合结构的水合物所测各种物理性质，转用到具有不同的客体分子的同结构水合物上去。已经知道大约有35种分子可独自形成I型结构的气体水合物〔3, 4〕，约有65种分子形成II型结构的气体水合物。所有这些分子以及本身不能形成稳定气体水合物的某些大分子，可以进入到含有两种或两种以上笼分子的混杂性水合物中。如果知道在决定气体水合物的重要物理、电和热化学性质中，客体分子仅起一个次要的，或者至少可断定的作用，是大有好处的。

一般来讲，由天然气形成的水合物是混杂型的水合物，表1给出了由单种客体分子形成的水合物的某些性质，除示在表1中的分子种类外，正丁烷〔5, 6〕和新戊烷〔6〕也可以进入到较大的II型结构的笼中，而小的分子（甲烷、硫化氢）可以占有较小的笼。氙、氦和氩也能生成笼形包合结构的水合物，特别是某些天然气水合物相对来说含氙量是很富的（事实上，正象苏联某些科学家预计的那样，由非常广阔的海底天然气水合物田的氙含量弥补了地球上氙〔7〕供给量的明显不足）。

某些水合物较其它水合物更容易制备成均质单相形态，这是为测量许多性质所希望的。例如，甲烷水合物与环氧乙烷I型结构水合物（它可以溶于水）或氙的水合物比起来，更难制备成上述形态和在这种形态下进行处理。四氢呋喃水合物是最容易制备的II型结构水合物之一，故在测定笼形包合物结构的水合物时，它常常被首先选用。

通常人们可以预计到主要取决于水合物晶格结构的一些性质，如弹性，与六角形冰Ih的相应性质类似。在气体水合物中，象冰一样，每个水分子与它最邻近的四个水分子是通

表 1 由天然气各组分形成的单一气体水合物的某些性质

水合物	结构	0°C时的 晶格参数	0°C时的 分解压力 P_0	0°C和 P_0 时 的组成 ^①	0°C时的 密度, g/cm ³	每摩尔气 体的离解 热
CH ₄	I		26 atm	CH ₄ ·5.9H ₂ O	0.910	53.5 kJ
C ₂ H ₆	I	12.03 Å	5.2	C ₂ H ₆ ·8.2H ₂ O	0.951	75.2
H ₂ S	I	12.02	0.95	H ₂ S·6.1H ₂ O	1.040	62.7
CO ₂	I	12.07	12.4	CO ₂ ·6.0H ₂ O	1.100	60.2
N ₂	I		150	N ₂ ·6.0H ₂ O	0.995	51.8
C ₃ H ₈	II	17.40	1.73	C ₃ H ₈ ·17H ₂ O	0.883	134.2
i-C ₄ H ₁₀	II	17.57	1.12	C ₄ H ₁₀ ·17H ₂ O	0.892	127.5

①对 I 型结构水合物的误差大约为 $\pm 0.10\text{H}_2\text{O}$, 12 面体 II 型结构水合物 [18] 的组成数据, 未能显示出与理想的化学计量组成 $\text{G} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 之间在统计上有显著的偏差。

过氢键键合的, 氢键比在冰中平均仅大约长 1%, 由相邻水分子的氧原子确定的 O-O-O 的角度, 不同于见于冰中的四面角, 这一差别在 I 型结构中平均仅为 3.7° , 在 II 型结构中为 3.0° [3]。这种差别影响到第二个最接近的和稍远的水分子的排列, 这些水分子排列成几乎呈平面的 5 节和 6 节环 (图1), 而不是见于冰中的不平的 6 节环。

X 射线衍射和热膨胀性

虽然几乎未对单质晶体的 X 射线衍射进行研究, 但在已知的 100 种简单的气体水合物中, 约有半数已测定了其粉末衍射图 [3, 4, 8, 9, 10]。高质量的样品通常给出 16~24 条可测量的线, 它们的特征衍射图提供了最确切的结构类型的鉴定结果。只要细心就可能检测出少量的冰杂质。I 型结构的晶

胞的晶格参数在 0 °C 时的值大约为 11.97 ~ 12.15 Å, II 型结构的晶格参数值为 17.14 ~ 17.57 Å, 具体数值随客体分子的类型而定。已在低温 (110 ~ 117 K) 下进行了许多 X 射线测定工作, 在这样的条件下图形较清晰, 并能保证水合物的稳定性。外推到高温情况则需要在一定程度上知道热膨胀性能。但是, 有关热膨胀性能只有粗略的估算, 是通过在两种温度下测定少量水合物的晶格参数加以比较而求得的。对于 II 型结构水合物得出的值和冰相似^[9], 而对 I 型结构得出的值较大^[11]。简单的理论认为, 无论哪种结构其热膨胀性和冰的并非差别很大^[12]。

对那些接近于最大包合尺寸的客体分子, 晶胞的尺寸趋于稍有增加^[10, 13], 但是和其它刚性小的笼形包合物晶格 (如 β -醌醇) 相比, 笼形包合物结构的水合物晶格容纳过大的客体分子的能力是非常有限的。对于较小的客体分子, 特别是在 II 型结构中, 晶格参数随客体分子大小的不同而发生的变化较小而且相当不稳定, 看来会超过实验误差^[8, 10]。

电 性 质

已经研究了大量气体水合物的介电性质 (参见文献^[14]中部分摘要)。II 型结构水合物的静态介电常数, 即在较高温度和较低频率下测得的值, 按 $\epsilon_0 = \epsilon_\infty + 14900/T$ 式求出, 式中 T 的单位是 K; 对非偶极客体分子如烃类, ϵ_∞ 为 3.0, 对于具有相当大电偶极矩的客体分子, ϵ_∞ 值稍大并与温度有关。根据少数几个测量, 可以认为 I 型结构水合物的 ϵ_0 值是相同的。分子型固体的这些介电常数相对较大 (在 0 °C 时大约是 58), 但是没有冰的介电常数 (94) 大。这既需要了解有关邻近水分子偶极矩方向的相互关系, 又需要有水分

子偶极方向改变的机理。这个机理可能是Bjerrum定向缺陷扩散过程，后者见于通常用来解释冰中水分子的重新定向的模型中^[15]。水合物的静态介电常数比冰的静态介电常数小，这是因为水分子数量密度较小，同时很可能是由于有5节环存在而带来相互关系问题所引起的。

当测量频率在相应于水分子重新定向速率的范围内逐渐提高时，介电常数由它的静态值逐渐减小。介电常数的这种分散现象伴随有介质吸收，它正比于每交流电压周期的电导率。这个过程所引起的这部分电导率（在分散区域以上的频率下测定）大约为 $8.85 \times 10^{-12} (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) / \tau (\text{ohm}^{-1} \text{m}^{-1})$ ，这里 τ 是定向松弛时间(s)； τ 值以及它与温度的关系^[14]通常随客体分子和其对主体晶格的Bjerrum缺陷扩散的影响而变化。然而对于非偶极客体分子， τ 值在0℃时，往往会达到约 10^{-5}s ，频率在1MHz及以上时，这部分电导率大约为 $5 \times 10^{-5} \text{ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$ 。在频率大大低于 τ^{-1} 时，这部分导电现象逐渐消失，因为这时电导率接近由固有的 H_3O^+ 和 OH^- 离子迁移所决定的电导率的理想情况，比偶极电导率小几个数量级。

仅高纯度烃类水合物可望具备这种电性能。晶格缺陷和杂质增加了Bjerrum定向缺陷的集中，从而提高了偶极导电性。此外，正如在冰中的情况，离子导电性对于少量的酸（例如硫化氢）或盐是非常敏感的，因此天然存在的水合物可望具有较高的电导率值。

另一个介质吸收区，即一个和客体分子重新定向有关的吸收区，它存在于大多数笼形包合物结构的水合物中。这种介质吸收发生在微波频率和大多数的温度下，但通过足够的冷却一般远低于50K^[16]，它可能移到MHz级频率和低于

MHz的频率。当客体分子有足够的对称性（甲烷、乙烷）时，则不存在吸收区，但对于具有一定（虽然很小）偶极矩的包合型丙烷、正丁烷（非对称型）和异丁烷，在非常低的温度下已查明有弱吸收现象^[6]。推论表明，在0℃时100GHz级频率下，这些类型的客体分子将引起非常弱的介电损失。

红 外 光 谱

远红外光谱提供了有关水的晶格有价值的资料，同时也为偶极客体分子提供了包合型分子旋转振动有价值的资料^[9, 17, 18, 19]。低温光谱显示了水分子平移振动引起的强吸收约在 100cm^{-1} 与 300cm^{-1} 之间。如同冰本身，两种结构的水合物呈现的吸收峰都在 229cm^{-1} ^[9, 18]，但是二者吸收强度的频率分布有很大的差别，借此可以区分I型结构与II型结构，也可以把二者与在该光谱区冰的无特征的吸收区别开来。在低于 130cm^{-1} 时，水吸收衰减，但是有一些小的水峰出现，同时一般并有两个由客体分子偶极旋转振动引起的谱峰。对较大的客体分子，晶格有一定程度畸变的迹象，在某些情况下，客体分子和水分子振动之间通常弱的相互作用更加显著。这些红外光谱的研究进一步证实，氢键键合的强度可以与在冰中的强度相比，并且水分子取向紊乱。其它烃类的水合物可能与Bertie和Jacobs对环丙烷的I型和II型两种结构水合物所记述的^[9, 18]相似。

由于客体分子固有的振动，在中红外区谱带往往会比这些分子处于液相状态时为窄，而且频率上距气相频率较近而距液相频率较远，拉曼光谱研究^[20]表明，氯（ Cl_2 ）在它的I型结构水合物中的键伸缩频率，与氯处于气相的频率值相比差别较小，而当有氩基质存在时其频率值与气相值相比差

别较大。

核 磁 共 振

核磁共振技术已成为研究固体结构和运动的通用方法，并且已广泛应用于气体水合物研究中（见〔3, 4, 14〕）。

质子核磁共振

宽线质子光谱一般表示两条叠加的线，一条线是水质子的，另一条线是客体分子的质子的（如果存在客体分子）（见图2）。在由 D_2O 构成而不是由 H_2O 构成的水合物中，或相反

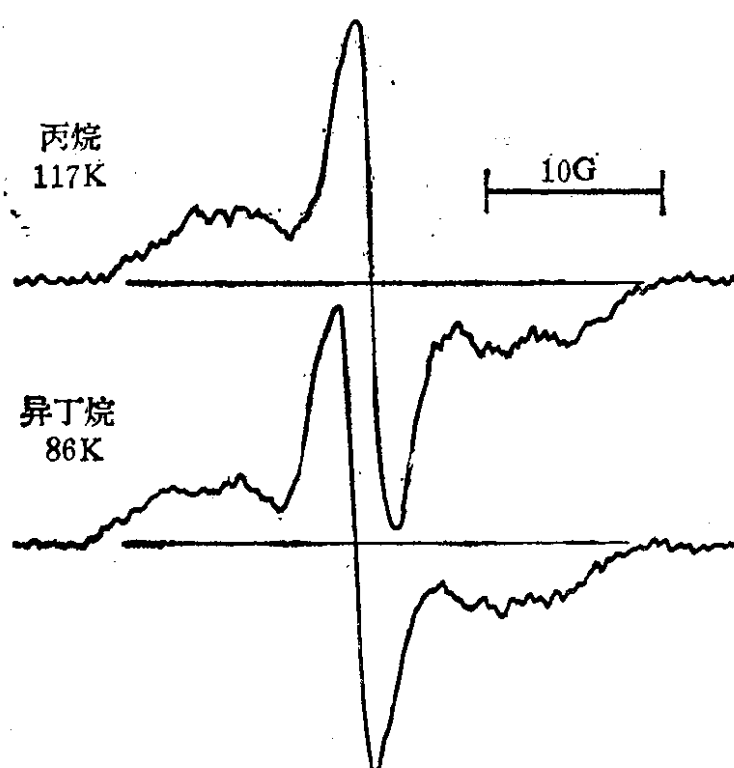


图 2 丙烷和异丁烷水合物的质子核磁共振图形

在具有无氢的或氘化了的客体分子的水合物中，这两条线都可以分别观察到。 H_2O 线的宽度可以表示为它的二次矩，低温下对两种结构的水合物所观察到的水线〔21, 22〕，其宽度基

本上和冰观察到的一样 (32G^2)，并与由晶体结构所作的计算一致。二次矩随温度稍有变化，直至水分子重新定向速率达到大约 10KHz ，水线开始显著变窄为止。初始变窄的温度和因水分子重新定向引起的介电松弛有密切关系^[14, 22, 23]，并仍然取决于客体分子的性质。非偶极客体分子大约在 250K 开始变窄。象在 I 型结构中的二乙醚^[22]和在 II 型结构中的四氢呋喃^[24]这样一些客体分子，在更高温度下会出现进一步变窄的区域，这应归因于水分子的平移扩散过程。有相当多的证据证明，在气体水合物中水分子的扩散跃迁速率一般低于重新定向速率，而冰的情况正好相反。在烃类水合物中的水扩散系数可能比在冰中的水扩散系数小几个数量级，如在氙水合物中得到的便是这一结果^[25]。

质子化客体分子核磁共振线的形状研究得最多的是 D_2O 水合物。包含的分子的重新定向相对来讲不受阻碍，低温下“刚性晶格”线的变窄通常在 30K 以下开始，并延续一个宽的温度范围（部分是因为水分子取向紊乱）^[3, 6, 14, 23, 24]。因为笼的大小和形状不同，在相对高的温度下两种结构中客体分子线的宽度之间一般有显著的差别。另外，由于水分子重新定向排列引起的均衡，把 II 型笼形结构的 16 面体对称简化为立方 ($\overline{4}3\text{m}$) 对称，消除了由于客体分子内不同磁核之间的相互作用所引起的对线宽度的影响。这一影响在运动达到均衡的 14 面体 I 型笼中有一定程度的保留，它的对称类型为轴 ($\overline{4}2\text{m}$) 对称（参见图 1）。这些区别已经被用来鉴定一些新的气体水合物的结构^[4]。

除在非常低的温度外，烃类分子的 H_2O 水合物所显示出的线形状，与图 2 所示丙烷和异丁烷水合物的线形状（以衍生物形式）相似。这种光谱是水合物存在的特征，因为中心

线3到4G的宽度太窄,不能把这一谱图归属于固态烃;也不能归属为液态水或液态烃,因为它们说来谱线又显然太宽。对中心线随温度而变化的研究可以在一定程度上提供关于天然气水合物组成的资料,因为在任何笼中,甲烷产生的谱线在温度低至4K以下均是狭窄的〔26〕,而乙烷(I型结构)、丙烷、异丁烷和新戊烷(II型结构)的谱线随着温度分别降低到50、25、50和35K而明显地变宽〔6〕。表2列出了天然气水合物中存在的各种客体分子重新定向的平均势垒值,这些数值是由谱线宽度测量经估算而得的。表中同时也列出了极性客体分子相应的介电值。

表 2 由核磁共振(N)与介电系数(D)测定求得的包含热,以及对客体分子重新定向的平均势垒, kJ/mol

客体分子	结 构	包含热	势垒高度
硫化氢	I	- 30.5	<0.4(D)(所有笼)
甲 烷	I	- 23.8	穿过势垒(所有笼)
乙 烷	I	- 33.0	4.9
丙 烷	II	- 40.5	2.3(N), 2.5(D)
异丁烷	II	- 37.2	5.0(N), 5.1(D)
正丁烷	II		5.9(D)非对称
新戊烷	II		3.3(N)

其它核的核磁共振

含有质子以外的磁核(例如D, ¹⁹F)的气体水合物的核磁共振测量以及自旋晶格松弛时间,已经提供了足够多的有关气体水合物的资料,其中¹²⁹Xe和¹³C的核磁共振特别值得给予注意。最近记录到的氙水合物的¹²⁹Xe谱图〔25〕,