

CO₂ 在气体水合物结构特性的固体核磁共振波谱与拉曼光谱实验研究

付娟, 莫家媚, 余益松, 张青宗, 陈晓丽, 陈佩丽, 张少鸿, 苏秋成*

中国科学院天然气水合物重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640

摘要 天然气水合物是蕴含着巨大能源潜力的非常规能源, 2017年和2020年两次我国南海探索性试采的成功, 加快了天然气水合物项目的进展。二氧化碳置换开采法, 既能开发CH₄, 又能封存CO₂。同时水合物法分离烟中CO₂具有很好的应用前景, 而CO₂在气体水合物的微观结构和特性尚不明确, 实际应用存在一定的未知影响。为了考察其特性, 利用¹³C固体核磁技术(NMR)和拉曼光谱(Raman)进行CO₂置换CH₄水合物、合成¹³CO₂-H₂-CP混合水合物实验表征, 讨论CO₂在水合物中的定量问题, 研究CO₂分子在笼型结构中的分布, 探讨CO₂分子在气体水合物中的结构类型和特性。结果表明: (1)利用Raman费米低频共振1277.5 cm⁻¹峰积分得到CO₂在I型大笼(5¹²6²笼)的占有率为0.9782, CH₄在I型小笼(5¹²笼)和大笼(5¹²6²笼)的占有率为0.0593和0.0095, 水合数7.61, Raman费米高频共振1381.3 m⁻¹峰积分得到CO₂在5¹²6²笼的占有率为0.9843, CH₄在5¹²笼和5¹²6²笼的占有率为0.0237和0.0033, 水合数7.70, CO₂几乎占满了大笼, CO₂气体的加入会导致水合物中, CH₄的大、小笼占有率均大幅度降低, 置换后水合数略低于纯甲烷水合物, 未标记的CO₂水合物在核磁中较难测出信号, CO₂气体置换后CH₄在小笼的占有率仅0.0975, 大笼占有率为0.3172, 两种方法差异主要原因为核磁的CO₂未出峰。(2)利用拉曼费米低频共振1273.4 cm⁻¹峰积分得到H₂、CO₂在5¹²笼、CP在5¹²6²的占有率分别为0.1248, 0.3042和0.9978, 水合数9.16; Raman费米高频共振1380.6 cm⁻¹峰积分得到H₂、CO₂在5¹²笼、CP在5¹²6²的占有率分别为0.1236, 0.5771和0.9851, 水合数7.12。¹³C标记CO₂分子在水合物中达到较好的固体核磁分辨率, 首次确认CO₂在II型小笼中的化学位移为124.8 ppm, 计算得到CO₂的小笼占有率为0.7831, CP的大笼占有率为0.9718, 水合数6.70, Raman高频费米共振峰(1380.6 cm⁻¹)定量计算与¹³C NMR结果更接近。(3)对CO₂的¹³C NMR化学位移进行了归属, 并结合Raman与¹³C NMR的对比分析, 为CO₂水合物的¹³C NMR研究和拉曼定量提供参考。

关键词 固体核磁; 拉曼光谱; 二氧化碳; 气体水合物; 结构特征; 定量分析

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0464-06

引言

近年来, 我国天然气水合物试开采取得历史性突破^[1], 水合物开采与储存的技术研究成为国内外气体水合物研究领域的一个热点, CO₂置换CH₄水合物是一种开发CH₄的方法, 既可以开发CH₄, 又可以永久储存CO₂^[2-5]。在水合物制备过程中, 通过添加环戊烷(Cyclopentane, CP)等热力学促

进剂可以快速生成水合物, 能够促进烟混合物的CO₂回收和燃料气体混合物(CO₂-H₂)的回收, 并一定程度上影响客体分子的笼型分布和气体储气量的大小^[6]。

气体水合物是由水和气体分子在一定温度和压力条件下形成的一种形态似冰、非化学计量性的笼形化合物。气体水合物常见笼型结构为5¹²(小笼)、5¹²6²(大笼)、5¹²6⁴(大笼)、4³5⁶6³(中笼)和5¹²6⁸(大笼), 这5种常见笼型结构主要构成有I型、II型和H型三种常见的结构类型。CO₂分子直径约

收稿日期: 2020-12-24, 修订日期: 2021-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(22008237), 中国科学院前沿科学从0到1原始创新项(ZDBS-LY-SLH041), 广东省自然科学基金项目(2019A1515012086)资助

作者简介: 付娟, 女, 1982年生, 中国科学院广州能源研究所高级实验师 e-mail: fujuan@ms.giec.ac.cn

* 通讯作者 e-mail: suqc@ms.giec.ac.cn

为 0.512 nm, 纯二氧化碳形成 I 型水合物, 二氧化碳分子填充大笼和一些小笼^[7]。与分子直径小的 CH₄、H₂ 形成 I 型水合物, CO₂ 分子更倾向填充 5¹²6² (大笼), 5¹² (小笼) 略有填充^[3]; 与分子直径大的丙烷、环戊烷、四氢呋喃等形成 II 型水合物, CO₂ 分子更倾向于填充 5¹² (小笼)^[8]。与四丁基溴化铵形成半笼型水合物^[9]。与填充客体分子所在笼型不同, 所处的化学环境不同, 化学位移有差异, 因而固体核磁能提供气体水合物结构类型、笼占有率、客体组分组成等定性和定量特性^[10], CO₂ 水合物比较多使用 Raman, XRD 和 FTIR 在水合物的结构表征, CO₂ 有 4 个 Raman 峰, 其定量研究较少, 本文利用 ¹³C 固体 NMR 技术和 Raman 进行 CO₂ 置换 CH₄ 水合物、合成 ¹³CO₂-H₂-CP 水合物实验表征, 讨论 CO₂ 在水合物中的定量问题, 分析 CO₂ 分子在笼型结构中的分布, 探讨 CO₂ 分子对水合物结构特征的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用仪器设备主要包括 300 MHz AVANCE III 宽腔固体 NMR 谱仪(瑞士 Bruker)、LabRAM HR800 激光共焦拉曼光谱仪(HORIBA JY) 配备 Linkam THMS 600 冷台、S-4800 (HORIBA) 配备 QUORUM 冷冻扫描电镜系统、Direct-Q3 纯水系统(法国 MILLIPORE)、FD-1C-50 真空冷冻干燥机(西安太康)。

所用试剂主要包括高纯 CH₄, CO₂, H₂ (购自广州盛盈气体有限公司)、金刚烷(纯度为 99%, 购自美国 Sigma 公司)、¹³CO₂ 气体标记(购自广州谱源气体有限公司)、CP(纯度为 99%, 购自麦克林试剂)。

1.2 方法

1.2.1 水合物样品制备

水合物样品的制备由自制可视化气体水合物低温高压合成装置合成。表 1 列出了合成不同混合水合物样品的制备条件。制备完成后, 快速取出样品, 并置于液氮中保存待用。

表 1 水合物样品制备条件

Table 1 Experimental preparation conditions of hydrate samples

水合物样品	温度/K	压力/MPa
CH ₄	274.00	8
5% ¹³ CO ₂ -40%H ₂ -CP	274.15	8
CH ₄ -CO ₂	274.00	6

1.2.2 ¹³C 固体核磁共振测试

在液氮保护下取出水合物, 将合成的水合物于液氮中研磨后, 用自制 NMR 装样工具在液氮中将样品均匀填入转子, 并在液氮中装好盖子, 将装好样品的定子保存于液氮中待测。水合物样品的 ¹³C NMR 测试使用 7 mm DVT 双共振固体 NMR 高分辨探头和 ZrO₂ 转子, 工作频率为 75.5 MHz。为了适应水合物测试的要求, 对 7 mm 探头进行了改造。采用 ¹HPDEC 脉冲程序, 去耦的序列为 tppm15, 脉冲重

复延迟时间为 20 s。使用空转子旋转, 将探头温度降低至 170 K, 将空转子取出, 放入装有样品的转子, 魔角旋转速度为 3 kHz, 扫描次数 128。以金刚烷为外标对化学位移进行定标(δ38.48), 测试温度维持在 170 K 左右。

1.2.3 激光拉曼共振测试

将保存在液氮中的水合物样品敲碎, 置于装满液氮的研钵进行研磨, 尽量让切面裸露出来。待低温台降至设置的温度, 迅速开盖, 取小块水合物样品快速放置于样品槽中, 迅速盖上石英盖, 接上氮气管吹盖表面。利用显微镜观察调节选取样品测试点, 移动光源凭经验寻找有水合物特征的点进行预扫, 然后再进行点扫。上下左右, 中间不断的进行移动光源来寻找最佳的水合物, 进行扫描。采用 532 nm 激光作为激发光源, 光栅刻度为 2 400 线·mm⁻¹, 50 倍长焦镜头, 狭缝宽度为 100 μm。曝光时间为 20 s(100~4 000 cm⁻¹ 全扫描)。每次测试前用单晶硅(520 cm⁻¹) 对激光拉曼光谱进行校正。每个谱图累计扫描 2 次。

1.2.4 冷冻扫描电镜测试

将水合物在液氮中碎成小颗粒, 颗粒过大容易在样品室抽真空过程中飞出, 测试不到样品且污染样品室。样品台预冷完成后, 在液氮下将水合物样品装入锡纸并包住, 将样品台样品在液氮中快速取出放入冷冻传输装置预冷中, 将冷冻传输管接上样品台, 在真空条件下, 将样品转移到安装在扫描电镜样品舱端口上的制样舱中的冷台上, 用操作杆将锡箔纸打开将水合物样品暴露出来, 便于观察。在真空条件下, 将样品通过传输管从冷冻传输装置转移至扫描电镜样品舱中的冷台上, 进行超微结构观测。

2 结果与讨论

2.1 CO₂ 置换 CH₄ 水合物

冰粉在高压甲烷下生成 CH₄ 水合物, 从图 1 微观形貌图可见, A 球形松散状冰粉, 反应后微观形貌已从球状松散状, 转化为致密结构 B, 水分子与甲烷分子形成笼型水合物结构, 表面呈现致密的脉冲形貌, 而分解后可见 200 nm 左右的孔状结构 C, 表明随着温度升高, 结构内部有大量气体从笼型中逃逸出来, 形成孔状结构。

将高压 CH₄ 置换为高压 CO₂, 反应结束后取出水合物进行 NMR 表征。由于 CO₂ 中 ¹³C 天然丰度为 1.11%, ¹⁶O 和 ¹⁸O 的自旋量子数为 0, 无法进行 NMR 观测, ¹⁷O 的自旋量子数为 5/2, 天然丰度为 0.04%, 天然丰度低, 因此 C-O 相互作用 NMR 能观测到的信号也较弱, CO₂ 水合物在 NMR 中的信号较弱^[11-12], CH₄-CO₂ 水合物只出现 CH₄ 的共振峰。由于不同客体分子填充在水合物不同笼型中的化学环境不同, 其对应 ¹³C NMR 化学位移也不同, CH₄、CO₂、CP 气体水合物的 ¹³C NMR 化学位移(表 2), 可通过实验中观测到的谱图中样品的化学位移, 与已知结构样品或相近样品的 ¹³C 谱化学位移对比来鉴定水合物的结构。随着笼型孔穴尺寸的减小, 拥有更为紧凑局限的环境^[13], CH₄ 分子化学位移影响越大。

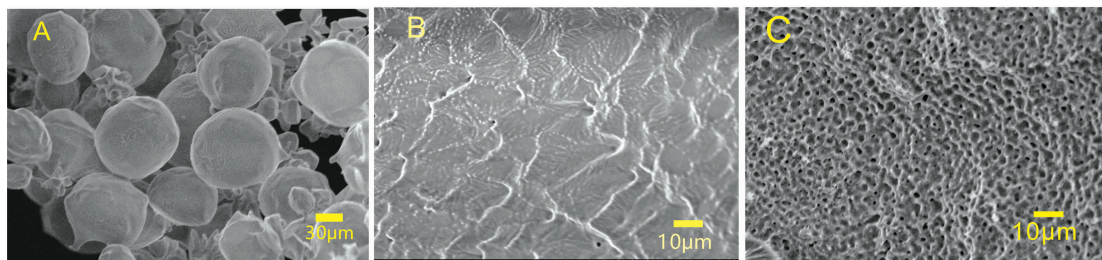


图 1 反应前冰粉(A)、置换前甲烷水合物(B)、甲烷水合物分解后(C)SEM图

Fig. 1 SEM photograph of ice (A), methane hydrate before replacement (B), after the decomposition of methane hydrate (C)

表 2 常见气体水合物晶体结构及¹³C NMR 化学位移^[11-15]

Table 2 Crystal structure and ¹³C NMR chemical shifts of common gas hydrate

气体水合物类型	I		II		H		纯物相	
孔穴类型	小笼 5 ¹²	大笼 5 ¹² 6 ²	小笼 5 ¹²	大笼 5 ¹² 6 ⁴	小笼 5 ¹²	中笼 4 ³ 5 ⁶ 6 ³	大笼 5 ¹² 6 ⁸	
每个晶胞单元含有孔穴数	2	6	16	8	3	2	1	
CH ₄ 化学位移/ppm	-4.1~-4.5	-6.5~-6.7	-4.1~-4.5	-8.1~-8.2	-4.1~-4.5	-4.7~-4.9	-	-10.2
CO ₂ 化学位移/ppm	-	125.6	124.8(本文)	-	-	-	-	125
CP 化学位移/ppm	-	-	-	26.3	-	-	-	26.7

注: 5¹²代表 12 个五元环形成的水笼, 5¹²6²代表 12 个五元环和 2 个六元环组成的水笼, 5¹²6⁴代表 12 个五元环和 4 个六元环组成的水笼

Note: 5¹² represents a water cage made up of 12 five-membered rings; 5¹²6² represents a water cage made up of 12 five-membered rings and 2 six-membered rings; 5¹²6⁴ represents a water cage made up of 12 five-membered rings and 4 six-membered rings

图 2 为 CO₂ 置换 CH₄ 前后的¹³C NMR 谱图, -6.51 和 -4.25 ppm 为 CH₄ 分子在 I 型水合物大、小笼中的峰, 置换前大小笼峰面积比为 3.97 : 1, 生成后 CH₄ 气体水合物后, 反应釜内气体置换为高纯 CO₂ 后, 生成水合物存在 CH₄ 水合物, 化学位移为 -6.54 和 -4.23 ppm, 对应 I 型水合物化学位移, 对比置换前, 大、小笼峰均有所减弱, 大笼面积为置换前的 0.32, 小笼面积为置换前的 0.13, 大、小笼峰面积比为 7.03 : 1。根据化学势方程^[15], 计算出置换前, CH₄ 在小笼占有率为 0.749 7, 在大笼中占有率为 0.992 1, 水合数 6.17。置换后 CH₄ 在小笼占有率为 0.097 5, 大笼占有率为 0.317 2, 没有观测到 CO₂ 的峰, 无法准确计算水合数。CO₂ 的加入导致 CH₄ 水合物的分解, CH₄ 在水合物中的量大幅度减小, CH₄ 在大笼中的填充明显大于小笼, 这可能大笼数

量多, 笼型中 CO₂ 分子与 CH₄ 分子达到一定的平衡有关。

为了进一步确认 CO₂ 进入水合物的情况, 用 Raman 对置换后水合物进行表征。置换后 Raman 谱图见图 3, 1 277.5 和 1 381.3 cm⁻¹ CO₂ 水合物的特征峰, Chen 等提出 77 K 时 I 型 CO₂ 水合物小笼的低频费米共振峰为 1 274.8 cm⁻¹, 高频费米共振峰为 1 382.1 cm⁻¹; 大笼中低频费米共振峰为 1 276.7 cm⁻¹, 高频费米共振峰为 1 379.6 cm⁻¹; II 型 THF + CO₂ 水合物中, CO₂ 在小笼的低频费米共振为 1 273.7 cm⁻¹, 高频费米共振峰为 1 379.5 cm⁻¹^[7]。本工作 1 277.5 和 1 381.3 cm⁻¹ 为 CO₂ 在 I 型大笼中的低频费米共振峰和 2 904.7 和 2 915.8 cm⁻¹ 为 CH₄ 在 I 型小笼、大笼共振峰, 信号比较弱, 大、小笼峰面积比 2.08 : 1, 1 382.2 cm⁻¹ 峰高是 2 915.8 cm⁻¹ 峰高的 73.4 倍。化学势方程^[15], 利用费米低频共振峰计算得到, CH₄ 在小笼中的占有率为 0.059 3, 大笼占有率为 0.009 5, CO₂ 在大笼的占有率为 0.978 2, 水合数 7.61; 利用费米高频共振峰计算得到, CH₄ 在小笼中的占有率为 0.023 7, 大笼占有率为 0.003 3, CO₂ 在大笼的占有率为 0.984 2, 水合数 7.70。Raman 计算的 CH₄ 在大笼小笼中的占有率均低于¹³C NMR。这可能与 CO₂ 在¹³C NMR 中未出峰有关。从拉曼的结果来看, 置换后, CO₂ 大量进入水合物大笼中, 而 CH₄ 大量逃逸出来, 仍有一小部分分子残留在笼型中, 水合数增大, 水合物饱和度降低。从置换后大、小笼比例的变化来看, 不严格按照大笼、小笼的数量比 3 : 1 的规律逃逸。

2.2 CO₂-H₂-CP 水合物

在前期测试过程中, 发现水合物中 CO₂ 信号十分微弱甚至观察不到。为了获得高强度的 CO₂ 固体核磁信号, 使用¹³

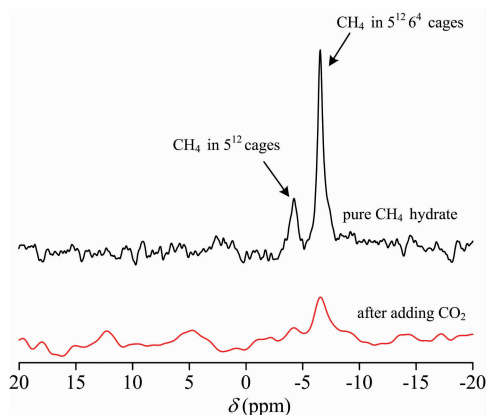


图 2 CO₂-CH₄ 水合物的¹³C NMR 谱图

Fig. 2 ¹³C NMR spectrum of CO₂-CH₄ hydrate

CO₂ 气体标记合成¹³CO₂-H₂-CP 水合物。图 4 是使用¹³CO₂ 气体标记的¹³CO₂-H₂-CP 水合物的¹³C NMR 谱图。图中 δ124.8 是 CO₂ 共振谱线, δ204.4, 164.6, 85.03 和 45.2 属于旋转边带峰。气相 CO₂ 的化学位移为 125 ppm^[10], I 型大笼 CO₂ 水合物相化学位移仍为 125.6 ppm^[14]。纯 CP(液相) 的化学位移为 26.7 ppm, CP 水合物为结构 II 型, CP 进入 5¹²6⁴ 的大笼, 化学位移为 26.3 ppm, 在水合物相, CP 分子受拘束, 化学位移向低场移动了 0.4 ppm。CH₄-CP 混合水合物的化学位移为 26.3 ppm, CP 与气体分子形成 II 型水合物, CP 客体分子填充在大笼(5¹²6⁴), 因而化学位移不会有变化^[6]。本文¹³CO₂-H₂-CP 水合物中, CP 的化学位移为 26.3 ppm, 结构为 II 型, CP 进入 5¹²6⁴ 的大笼, H₂ 和 CO₂ 进入 5¹² 的小笼。II 型水合物 5¹² 笼型中 CO₂ 的化学位移为 124.8 ppm, 与 I 型大笼的 125.6 ppm^[14], 气体 CO₂ 的 125 ppm^[10] 不一致, I 型大笼的孔径为 4.33 Å, II 型小笼的孔径为 3.91 Å, CO₂ 在 I 型大笼中化学位移向高场移动 0.6 ppm, CO₂ 在 II 型小笼中化学位移向低场移动 0.2 ppm, 这与松笼-紧笼理论不一致, Chen 等利用 Raman 研究 CO₂ 水合物发现了这一现象, 线性分子 CO₂ 在笼型中围绕笼轴旋转,

不在非对称笼子的全部区域运行, 因而 C=O 伸缩振动频率与笼子直径无关, 不遵从松笼-紧笼理论^[7]。

为进一步确认¹³CO₂-H₂-CP 水合物结构, Raman 对水合物进行分析(图 5), 1 273.4 和 1 380.6 cm⁻¹ 为 CO₂ 在 II 型水合物小笼中的低频费米共振峰和高频费米共振峰。896.2 和 2 895.1 cm⁻¹ 为 CP 在水合物相的伸缩振动峰。4 129.3 cm⁻¹ 为 H₂ 在小笼中的伸缩振动峰, H₂ 的伸缩振动信号较弱, 说明 H₂ 进入小笼较少。其中 CP 的 2 895.1 cm⁻¹ 峰因与 OH 振动峰有重叠, 选择 896.2 cm⁻¹ 进行计算, CO₂ 的 1 273.4 和 1 380.6 cm⁻¹ 共振峰分别进行积分, CP 中因有 5 个 C—H 键需折算成单个分子。II 型水合物中小笼数量是大笼数量的 2 倍, 5¹² 小笼中 CO₂、H₂ 与 5¹²6⁴ 大笼 CP 的笼占有率为^[6]

$$\frac{\theta_{s,CO_2} + \theta_{s,H_2}}{\theta_{L,CP}} = \frac{I_{s,CO_2} + I_{s,H_2}}{2I_{L,CP}/5} \quad (1)$$

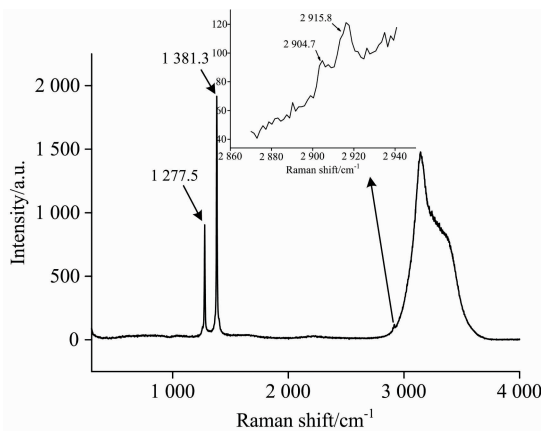


图 3 CO₂ 置换后 Raman 谱图

Fig. 3 Raman spectrum of CO₂-CH₄ hydrate

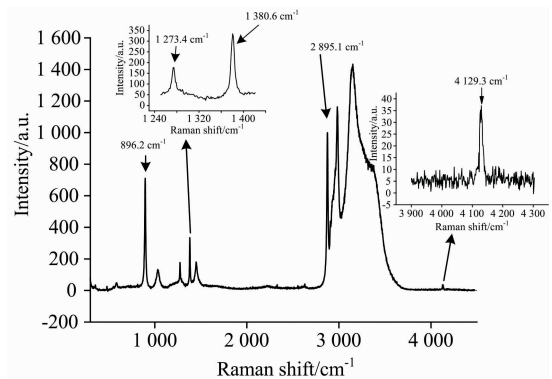


图 5 ¹³CO₂-H₂-CP 水合物 Raman 光谱图

Fig. 5 Raman spectrum of ¹³CO₂-H₂-CP hydrate

在没有客体分子间相互作用和主体晶格扭曲, II 型结构水合物的水分子在空晶格中与冰之间的化学势能差 Δμ_w⁰ 为

$$\Delta\mu_w^0 = -RT[\ln(1 - \theta_{L,CP}) + 2\ln(1 - \theta_{s,CO_2} - \theta_{s,H_2})]/17 \quad (2)$$

其中 II 型水合物 Δμ_w⁰ 为 883.8 J · mol⁻¹^[6], R 为摩尔气体常数 8.314, T 为相平衡温度 273 K。对于 II 型水合物, 每个晶胞单元含有 136 个水分子, 16 个小笼和 8 个大笼, 水合物通常可以表述为 M · nH₂O, n 为水合指数, 可由式(3)得到

$$n = \frac{17}{\theta_{L,CP} + 2(\theta_{s,CO_2} + \theta_{s,H_2})} \quad (3)$$

CO₂ 按低频费米共振峰积分由式(1), 式(2)和式(3)可计算出绝对笼占有率 θ_{L,CP}, θ_{s,CO₂}, θ_{s,H₂}, n 分别为 0.995 9, 0.304 2, 0.124 8 和 9.16; CO₂ 按高频费米共振峰积分计算出绝对笼占有率 θ_{L,CP}, θ_{s,CO₂}, θ_{s,H₂}, n 分别为 0.985 1, 0.577 1, 0.123 6 和 7.12。

假设 H₂ 进入小笼的量较小忽略不计, 对图 4 ¹³C NMR 谱进行积分 26.3 ppm 为 CP 在 5¹²6⁴ 中 C—C 信号, 124.8 ppm 为 CO₂ 在 5¹² 中 C 信号。5%¹³CO₂ 的 CO₂ 气体为未标记 CO₂ 的信号的 4.55 倍, 而 CP 中有 5 个 CH₂ 需折算成单个分子, 5¹² 小笼中 CO₂ 与 5¹²6⁴ 大笼 CP 的笼占有率为

$$\frac{\theta_{s,CO_2}}{\theta_{L,CP}} = \frac{I_{s,CO_2}/4.55}{2I_{L,CP}/5} \quad (4)$$

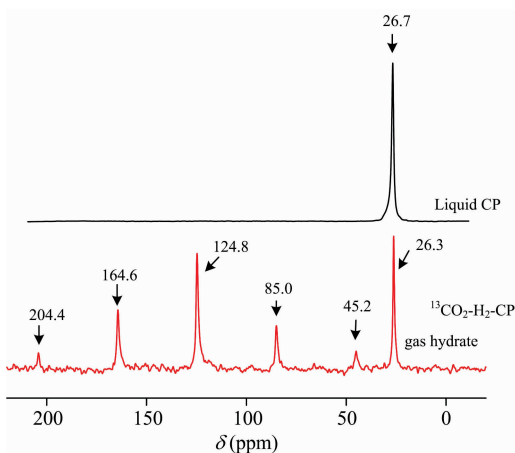


图 4 ¹³CO₂-H₂-CP 水合物和液相 CP 的¹³C NMR 谱图

Fig. 4 ¹³C NMR spectrum of ¹³CO₂-H₂-CP hydrate and liquid CP

由式(2), 式(3)和式(4)可计算出绝对笼占有率 $\theta_{L, CP}$, θ_{S, CO_2} , n 分别为 0.971 6, 0.783 1 和 6.70。

对比 Raman 与 ^{13}C NMR 计算的笼占有率, 利用低频共振峰 $1\ 273.4\ cm^{-1}$ 计算 CO_2 的笼占有率相差较大达到 61.15%, CP 笼占有率相差 2.5%, 高频共振峰 $1\ 380.6\ cm^{-1}$ 计算 CO_2 的笼占有率相差 26.31%, CP 笼占有率相差 1.37%。利用 CO_2 高频共振峰更接近 ^{13}C NMR 计算结果。

CP 几乎占满大笼 (>98%), CO_2 在小笼中未完成占满, H_2 笼占有率低。Lee 等 CP(5.6 mol%) 与 CH_4 混合水合物利用 ^{13}C NMR 谱图, 计算得到 CP 在 II 型大笼的占有率为 0.99, CH_4 在 II 型小笼中的占有率为 0.60^[6]。可见 CP 能够促进 CH_4 和 CO_2 水合物的生成, 但不能提高 CH_4 和 CO_2 在笼型中的占有率。

表 3 ^{13}C NMR 和获得的笼占有率

Table 3 Cage occupancy value obtained by ^{13}C NMR and Raman

水合物种类	结构类型	θ_{S, CH_4}	θ_{S, H_2}	θ_{S, CO_2}	θ_{L, CH_4}	θ_{L, CO_2}	$\theta_{L, CP}$	水合数 n
CH_4	I (NMR)	0.749 7	—	—	0.992 1	—	—	6.17
	I (NMR)	0.097 5	—	—	0.317 2	—	—	—
$CH_4 + CO_2$	I (Raman)	0.059 3	—	—	0.009 5	0.978 2(费米低频共振)	—	7.61
	I (Raman)	0.023 7	—	—	0.003 3	0.984 3(费米高频共振)	—	7.70
$CO_2 - H_2 - CP$	II (NMR)	—	—	0.783 1	—	—	0.971 6	6.70
	II (Raman)	—	0.124 8	0.304 2(费米低频共振)	—	—	0.997 8	9.16
	II (Raman)	—	0.123 6	0.577 1(费米高频共振)	—	—	0.985 1	7.12

3 结 论

利用低温 ^{13}C NMR 对混合 CO_2 水合物进行了表征, 结合 Raman 讨论了置换后 CH_4 水合物、 $^{13}CO_2 - H_2 - CP$ 水合物的组成、笼占有率和水合数, 结果表明:

(1) 纯 CH_4 水合物中 CH_4 几乎填满大笼(笼占有率 0.992 1), 小笼占有率 0.749 7、水合数 6.17。 CO_2 气体置换后 CH_4 的小笼占有率仅 0.097 5, 大笼占有率 0.317 2, 未标记的 CO_2 在 ^{13}C NMR 中测不到信号。利用 Raman 费米低频共振 $1\ 277.5\ cm^{-1}$ 峰积分得到 CO_2 在 $5^{12}6^2$ 笼的占有率为 0.978 2, CH_4 在 5^{12} 笼和 $5^{12}6^2$ 笼的占有率为 0.059 3 和 0.009 5, 水合数 7.61。Raman 费米高频共振 $1\ 381.3\ m^{-1}$ 峰积分得到 CO_2 在 $5^{12}6^2$ 笼的占有率为 0.984 3, CH_4 在 5^{12} 笼和 $5^{12}6^2$ 笼的占有率为 0.023 7 和 0.003 3, 水合数 7.70,

CO_2 几乎占满了大笼, CO_2 气体的加入会导致水合物中, CH_4 的大、小笼占有率均大幅度降低。

(2) ^{13}C 标记 CO_2 水合物达到较好的分辨率, CO_2 在 II 型小笼中的化学位移为 124.8 ppm, 计算得到 CO_2 的小笼占有率为 0.783 1, CP 的大笼占有率为 0.971 8, 水合数 6.70。利用 Raman 费米低频共振 $1\ 273.4\ cm^{-1}$ 峰积分得到 H_2 和 CO_2 在 5^{12} 笼、CP 在 $5^{12}6^2$ 的占有率分别为 0.124 8, 0.304 2 和 0.997 8, 水合数 9.16; Raman 费米高频共振 $1\ 380.6\ m^{-1}$ 峰积分得到 H_2 、 CO_2 在 5^{12} 笼、CP 在 $5^{12}6^2$ 的占有率分别为 0.123 6, 0.577 1 和 0.985 1, 水合数 7.12, Raman 高频费米共振峰定量计算与 NMR 结果更接近。

(3) 对 CO_2 水合物的 ^{13}C NMR 化学位移进行了归属, 为 CO_2 水合物 ^{13}C NMR 研究提供了参考, 同时结合 Raman 与 ^{13}C NMR 的对比分析, 可为 CO_2 水合物拉曼定量分析作参考。

References

- [1] MENG Qing-guo, LIU Chang-ling, LI Cheng-feng, et al. (孟庆国, 刘昌岭, 李承峰, 等). Acta Phys. -Chim. Sin. (物理化学学报), 2020, 36(11): 1910010.
- [2] Gambelli A M, Castellani B, Nicolini A, et al. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 177: 594.
- [3] Lee S, Park S, Lee Y, et al. Chem. Eng. J., 2013, 225, 636.
- [4] WANG Xiao-hui, XU Qiang, ZHENG Hua-xing, et al. (王晓辉, 许强, 郑华星, 等). CIESC Journal(化工学报), 2020, 71(12): 5754.
- [5] Lee H, Seo Y, Seo Y T, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42(41): 5048.
- [6] Lee J, Jin Y K, Seo Y. Chem. Eng. J. 2018, 338: 572.
- [7] Chen Litao, Lu Hailong, Ripmeester J A. Chem. Eng. Sci., 2015, 138: 706.
- [8] Kumar R, Englezos P, Moudrakovski I, et al. AIChE Journal, 2009, 55(6): 1584.
- [9] CHEN Yu-feng, ZHOU Xue-bing, LIANG De-qing, et al. (陈玉凤, 周雪冰, 梁德青, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(9): 2889.
- [10] Park J, Kang S P, Lee J W. Korean J. Chem. Eng., 2016, 33: 2186.
- [11] Mackenzie K J D, Smith M E. Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials. Pergamon Materials Series 4, Pergamon, 2002. 573.

- [12] Kida M, Goda H, Sakagami H, et al. *Chemical Physics*, 2020, 538: 110863.
- [13] Subramanian S, Sloan E D. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 4348.
- [14] Rovetto L J, Bowler K E, Stadterman L L, et al. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 261: 407.
- [15] FU Juan, WU Neng-you, WU Dai-dai, et al(付 娟, 吴能友, 邬黛黛, 等). *Chinese J Magn Reson(波谱学杂志)*, 2017, 34(2): 148.

Experimental Study on the Structure Characteristics of CO₂ in Gas Hydrate by Solid-State Nuclear Magnetic Resonance and Raman Spectroscopy

FU Juan, MO Jia-mei, YU Yi-song, ZHANG Qing-zong, CHEN Xiao-li, CHEN Pei-li, ZHANG Shao-hong, SU Qiu-cheng*
Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract Natural gas hydrate is unconventional energy with huge energy and source potential. In 2017 and 2020, two exploratory trials of marine hydrate in the South China Sea were successful. The incident accelerated the development of China's natural gas hydrate project. Carbon dioxide replacement and recovery technology can develop natural gas energy sources in a dense solid phase stored in natural gas hydrates and store CO₂ greenhouse gases in the ocean. The separation of CO₂ from flue gas by forming hydrates is becoming a promising new separation technology. The microstructure and properties of CO₂ molecules in gas hydrates are still unclear, and the practical application of CO₂ technology has certain unknown effects. In this paper, ¹³C solid-state nuclear magnetic technology (NMR) and Raman spectroscopy (Raman) technology were used to characterize CO₂ molecules from CH₄ hydrates replaced by CO₂ gas and the synthesized ¹³CO₂-H₂-CP hydrates. The content of CO₂ molecules stored in hydrate crystals was tested, the distribution of CO₂ molecules stored in the hydrate cage was analyzed, and the structural characteristics of CO₂ molecules in gas hydrates were obtained. The results show that: (1) The 1 277.5 cm⁻¹ peak integration of the Raman Fermi low-frequency resonance is used in CH₄ hydrates replaced by CO₂ gas to obtain CO₂ molecules occupied in the 5¹²6² cages and CH₄ molecules occupied in the 5¹² and 5¹²6² cages. They are 0.978 2, 0.059 3, and 0.009 5, respectively. The hydration number of the hydrate formed is 7.61. The 1 381.3 cm⁻¹ peak integration of the Raman Fermi high-frequency resonance is also used to obtain CO₂ molecules occupied in the 5¹²6² cages and CH₄ molecules occupied in the 5¹² and 5¹²6² cages. They are 0.984 3, 0.023 7, and 0.003 3, respectively. The hydration number of the hydrate formed is 7.70. The large cages (5¹²6² cages) of the CO₂ hydrate formed are almost filled with CO₂ molecules. After the replacement, the addition of CO₂ molecules in hydrate crystals will cause occupancies of CH₄ in the large cages and small cages (5¹² cages) of the CH₄ hydrate crystals formed by replacement to be greatly reduced. The hydration number of the CH₄ hydrate formed by replacement is slightly lower than that of methane hydrate before the replacement. NMR is difficult to detect that the CO₂ molecular signal was coming from the CO₂ hydrate formed by unlabeled CO₂ molecules. After CO₂ gas replacement, the occupancy rate of CH₄ in the small cage and the large cage is only 0.097 5 and 0.317 2, respectively. The occupancy rates obtained by the above two peak integration methods are not the same. The main reason for this difference is that NMR detected no unlabeled CO₂ molecular signal. (2) The Raman Fermi low-frequency resonance 1 273.4 cm⁻¹ peak integration method was used the synthesized ¹³CO₂-H₂-CP hydrates and the occupancy rates of H₂, CO₂ in 5¹² cages, and CP in 5¹²6² cages were obtained with results of 0.124 8, 0.304 2, and 0.997 8, respectively. The hydration number from the hydrate formed is 9.16. The Raman Fermi high-frequency resonance peak integration method of 1 380.6 cm⁻¹ was also used, and the occupancy rates of H₂, CO₂ in 5¹² cages, and CP in 5¹²6² were obtained, respectively, which were 0.123 6, 0.577 1, and 0.985 1, respectively. The hydration number from the hydrate formed was 7.12. The results show that ¹³C-labeled CO₂ molecules can obtain better solid-state NMR resolution in the synthesized hydrates. This paper confirms for the first time that the chemical shift of CO₂ molecules from type II small cages is 124.8 ppm, and it is calculated that the small cage occupancy rate of CO₂ is 0.783 1, the large cage occupancy rate of CP is 0.971 8, and the hydration number is 6.70. The results show that the Raman high-frequency Fermi resonance peak (1 380.6 cm⁻¹) is closer to the ¹³C-labeled NMR result. (3) This paper assigns the ¹³C NMR chemical shift of CO₂. The results in this paper provide a reference for CO₂ hydrate research used by ¹³C NMR technology. In addition, combined with the comparative analysis of Raman and ¹³C NMR, it provides another reference for the quantitative study of CO₂ hydrate used by Raman technology.

Keywords Raman; Solid-state ¹³C NMR; CO₂; Gas hydrate; Structure feature; Quantitative analysis

* Corresponding author

(Received Dec. 24, 2020; accepted Mar. 10, 2021)