

张保勇,刘传海,刘昌岭,等.基于拉曼光谱技术的瓦斯水合分离产物结构特征[J].煤炭学报,2017,42(S2):385-390. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.1561

ZHANG Baoyong, LIU Chuanhai, LIU Changling, et al. Structure characteristics of coal mine gas hydrate based on Raman spectroscopic observations[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(S2):385-390. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.1561

基于拉曼光谱技术的瓦斯水合分离产物结构特征

张保勇¹,刘传海¹,刘昌岭²,吴强¹,高霞³,张强¹

(1. 黑龙江科技大学 安全工程学院,黑龙江 哈尔滨 150022; 2. 青岛海洋地质研究所,山东 青岛 266071; 3. 黑龙江科技大学 建筑工程学院,黑龙江 哈尔滨 150022)

摘要:采用激光拉曼光谱技术在1℃,5 MPa条件下原位测试了3种瓦斯气样(CO₂,CH₄和N₂的百分比分别为70:16:14;75:11:14;80:6:14)水合过程,分别获取了其水合反应初始时刻气相与结束时刻水合物相的拉曼光谱图,探讨了其拉曼光谱特征。客体分子的振动模式及其Raman位移表明,瓦斯气样1,2分别合成CO₂-CH₄水合物,而气样3仅合成CO₂水合物。基于客体分子Raman谱带面积比,结合“松笼-紧笼”及Van der Waals-Platteeuw模型,定量分析了3种瓦斯水合物晶体孔穴占有率、水合指数等参数。结果表明,3种瓦斯水合物样品均为I型结构,CO₂大孔穴占有率分别为75.24%,77.01%,98.70%,CH₄大孔穴占有率分别为22.20%,22.64%,0,CH₄小孔穴占有率分别为87.73%,91.64%和0,3种瓦斯水合物水合指数分别为6.10,5.89和7.77。

关键词:拉曼光谱;瓦斯水合物;晶体结构;孔穴占有率;水合指数

中图分类号:TD712

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2017)S2-0385-06

Structure characteristics of coal mine gas hydrate based on Raman spectroscopic observations

ZHANG Baoyong¹, LIU Chuanhai¹, LIU Changling², WU Qiang¹, GAO Xia³, ZHANG Qiang¹

(1. Department of Safety Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, China; 2. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China; 3. School of Architecture and Civil Engineering Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, China)

Abstract: Gas hydrate were synthesized under the condition of 1℃ and 5 MPa by three types of gas compositions (CO₂-CH₄-N₂, the composition ratio was 70:16:14, 75:11:14 and 80:6:14), and the synthesized hydrate were measured by in situ Raman spectroscopy. The authors have had Raman spectrum for gas at the initial time of hydrate separation and hydrate at the end time of hydrate separation. The cavity occupancy and hydration index were calculated based on the object molecular various vibrational modes, and the Raman bands area ratio, combined with the model of “loose cage-tight cage” model and van der Waals-Platteeuw. The results show that the mixed-gas hydrates were both structure I for the three gas samples, CO₂-CH₄ hydrates were synthesized by gas No. 1 and No. 2 gas sample, only CO₂ hydrate was synthesized by No. 3 gas sample. The large cavity were occupied by CO₂ are 75.24%, 77.01% and 98.70% respectively. The large cavity were occupied by CH₄ are 22.20%, 22.64% and 0 respectively, the small cavity were occupied by CH₄ were 87.73%, 91.64% and 0 respectively. Hydration index of the three hydrates were 6.10, 5.89 and 7.77 respectively.

Key words: Raman spectra; coal mine gas hydrate; crystal structure; cavity occupancy; hydration index

收稿日期:2016-11-07 修回日期:2017-01-11 责任编辑:毕永华

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51774123, 51704103);黑龙江省自然科学基金资助项目(ZD2017012)

作者简介:张保勇(1982—),男,安徽霍邱人,博士,副教授。E-mail:zhangbaoyong2002@163.com。通讯作者:刘传海, Tel:0451-88036392, E-mail:liuchuanhai0429@126.com

我国突出危险煤层赋存瓦斯混合气多以 CH_4 为主要组分,但仍有不少煤层以 CO_2 组分为主,如甘肃窑街煤田、吉林营城煤田、和龙煤田等^[1-2]。现场研究发现, CO_2 突出危险煤层瓦斯抽采量及 CO_2 浓度高达 75.4%。然而,由于瓦斯气体组分的多元复杂性、高 CO_2 浓度瓦斯混合气分离与利用技术的匮乏, CO_2 突出危险煤层抽采瓦斯均直排入大气中,由此造成资源浪费、气候破坏,并导致 CDM 碳减排指标出售损失,增大瓦斯事故发生的可能性。因此,开展 CO_2 突出危险煤层瓦斯混合气中 CO_2 分离及封存研究十分必要,基于此,本文采用激光 Raman 光谱技术原位测试瓦斯水合分离过程,从微观角度探讨瓦斯水合分离产物特性。

瓦斯水合反应过程,水分子形成 5 种纳米级半径的开启网状孔穴(即小孔穴(S-)、混合型孔穴(M-)和大孔穴(L-)),客体气体分子充填这些孔穴后形成 I 型、II 型和 H 型晶体结构的水合物^[3-4],其晶胞结构理想分子式分别为 $8\text{M} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$, $24\text{M} \cdot 136\text{H}_2\text{O}$, $6\text{M} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ (式中, M 表示客体分子),亦可用 $\text{M} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 统一表示水合物晶胞结构分子式(式中, n 为水合指数)。由上可知,瓦斯水合物是一种非化学计量型晶体化合物,因此,水合物晶体结构、孔穴占有率、水合指数等是衡量水合物特性的关键指标。

瓦斯水合物具有生成条件温和、含气率高、储存稳定安全等特性,可有效分离高 CO_2 浓度瓦斯混合气。实现高效率、大容量地分离 CO_2 的技术关键是水合物含气率(可由水合指数界定)、稳定性(可由孔穴占有率界定)必须足够高,而水合物晶体结构、孔穴占有率、水合指数、分离浓度等参数可精确界定高 CO_2 浓度瓦斯混合气水合物特性。然而,目前国内关于瓦斯水合物特性实验多是在宏观反应釜中进行,通过温度、压力变化确定反应体系水合物含气率等指标,无法观测到水合物形成后微观细节^[5-6]。随着现代分析手段的进步,Raman(拉曼)、NMR(核磁共振)和 XRD(X 射线衍射)等精密测试手段在水合物研究中得到广泛的应用^[7-9],使观测水合物微观过程成为可能,从而使水合物相关研究朝着更加精细、精确的方向发展。研究发现,Raman 对于水合物晶体微观指标原位测定具有一定优势。目前,采用拉曼光谱对水合物进行研究主要集中在以下方面:笼型水合物基本特性^[10-13];水合物法储氢^[14-18];自然界天然气水合物^[19-22]。这些研究主要集中于 CH_4 、 H_2 、 CO_2 等一元或二元体系,而对多元体系水合物 Raman 光谱研究仍较为有限,尚未发现多元瓦斯混合气体体系水合物 Raman 光谱研究的相关报道。

本文应用显微共焦激光拉曼光谱仪原位观测 3 种不同浓度 CO_2 - CH_4 - N_2 瓦斯气水合物样品,分别获得水合初始时刻瓦斯气相拉曼谱图以及结束时刻水合物相拉曼谱图,开展瓦斯水合物晶体特性定性、定量研究。

1 实验部分

1.1 实验仪器及材料

实验在夹套制冷型高压可视反应釜中完成,反应釜采用蓝宝石视窗保证激光的全透性以及高承压性能,反应釜有效容积 3 mL、耐压 20 MPa;温度的测量采用 Pt100 热电阻,热电阻位于低温水浴内;压力测量采用 20 MPa 的压力变送器,精度 0.1%。本实验所用激光拉曼光谱仪为法国 JY 公司生产的 Lab RAM HR-800 型可见显微共焦拉曼光谱仪,为实现水合物原位测试配置了高精度自动平台、开放式显微镜系统,具有横向 $<1 \mu\text{m}$ 、深度 $<2 \mu\text{m}$ 的共焦空间分辨率,采用 532 nm 激光器及 50 倍长焦镜头,图 1 为瓦斯气水合物特性 Raman 原位测试装置示意图。

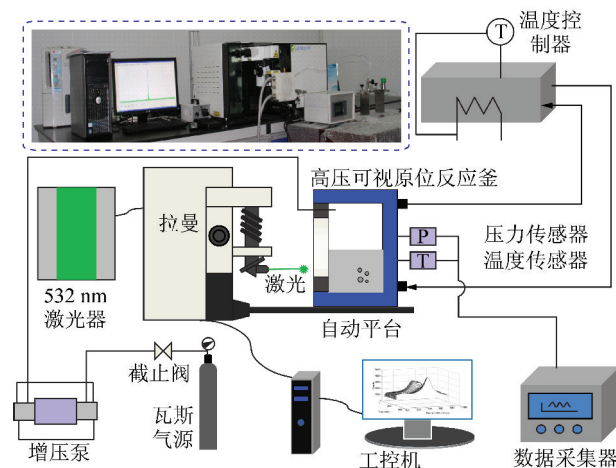


图 1 瓦斯气水合物特性 Raman 原位测试装置

Fig. 1 Raman in-situ test device for gas hydrate characteristics

实验瓦斯气样均含 CO_2 、 CH_4 和 N_2 ,其中瓦斯气样 1 各组分浓度分别为 70% CO_2 -16% CH_4 -14% N_2 ,气样 2 为 75% CO_2 -11% CH_4 -14% N_2 ,气样 3 为 80% CO_2 -6% CH_4 -14% N_2 ;购买于哈尔滨黎明气体有限公司。

1.2 实验步骤

向反应釜内加入 1.5 mL 的蒸馏水,应用气体置换的方法清洗反应釜 2~3 次,将实验釜内反应液温度降至 1 $^{\circ}\text{C}$ 并保持稳定,然后向反应釜内充入 5 MPa 气体,当实验进行至 6 min 时,实验釜内气液接触面出现白色颗粒状水合物,压力骤降至 4.17 MPa;制冷至 28 min 时,白色水合物出现区域增多,并沿着反应

釜壁与反应釜视窗向上继续生长,透明实验釜视窗逐渐模糊,釜内可见度降低;随着实验的继续进行,水合反应至 75 min 时,白色雪状水合物基本充满整个实验釜,气相压力几乎不发生变化,水合物生成结束,保持 3~5 d 进行拉曼原位测试。

1.3 测试方法

利用硅片样品对激光拉曼光谱仪进行校对,测试过程采用高压 N_2 驱赶视窗表面空气法,确保激光完全透过蓝宝石视窗,聚焦在被测样品上。本实验应用 532 nm 绿光进行对焦,物镜选择 50 倍长焦, Hole 选择 400 μm , Slit 选择 200 μm , 积分时间为 60 s, 气相扫描谱范围 1 000 ~ 3 200 cm^{-1} , 水合物相扫描谱范围 1 000 ~ 3 600 cm^{-1} , 做好数据存储等工作。

待反应釜内水合物刚出现时应用激光拉曼光谱仪测定瓦斯气样,并得到水合体系初始时刻气相拉曼光谱图 2,当实验反应釜内气相压力不发生变化,保持 2~3 d 后进行拉曼原位测试,得到水合结束时刻水合物相拉曼光谱图 3。

2 实验结果与讨论

2.1 瓦斯水合体系气相拉曼光谱分析

Garrabos 等^[23-24]研究表明,费米共振引起混合激发态分裂,在拉曼光谱中表现出两条强的 CO_2 特征谱线,它们是 $\nu_1-2\nu_2$ 费米共振二重峰,水合初始时刻瓦斯气样 1 的拉曼光谱中费米共振二重峰频率为 1 387 cm^{-1} (高频)和 1 284 cm^{-1} (低频) (图 2 (a)),在费米共振峰的侧面分别有一小峰,这种峰被称做热峰 (hot band),是由一种过渡态产生的,这种过渡态是因为分子热能导致激发振动态的能量比基态高引起的^[25],图 2 (a)中热峰的位置分别在 1 264 和 1 409 cm^{-1} ; N_2 分子 N—N 键伸缩振动拉曼位移在 2 326 cm^{-1} ; CH_4 分子 C—H 键对称伸缩振动 ν_1 拉曼位移在 2 916 cm^{-1} 。图 2 中 Raman 信息见表 1。

从图 2 分析发现,3 种瓦斯气样气体成分的拉曼位移没有明显的变化;瓦斯气样 3 中 CH_4 拉曼峰强度较瓦斯气样 1 中 CH_4 拉曼峰强度显著的减弱。初步认为,拉曼峰强度与瓦斯气样中各气体组分的浓度呈一定的正相关。

2.2 瓦斯水合体系水合物相拉曼光谱分析

客体分子的 Raman 振动光谱对水合物结构、形成/分解机理、孔穴占有率、水合指数、水合物组成和分子动力学研究提供了重要信息。通过对照已知的 Raman 位移数据表或结合其他谱图提供的信息综合考虑,可以推断出水合物的基本类型。图 3 分别为瓦

斯气样 1~3 水合分离结束时刻水合物拉曼光谱。

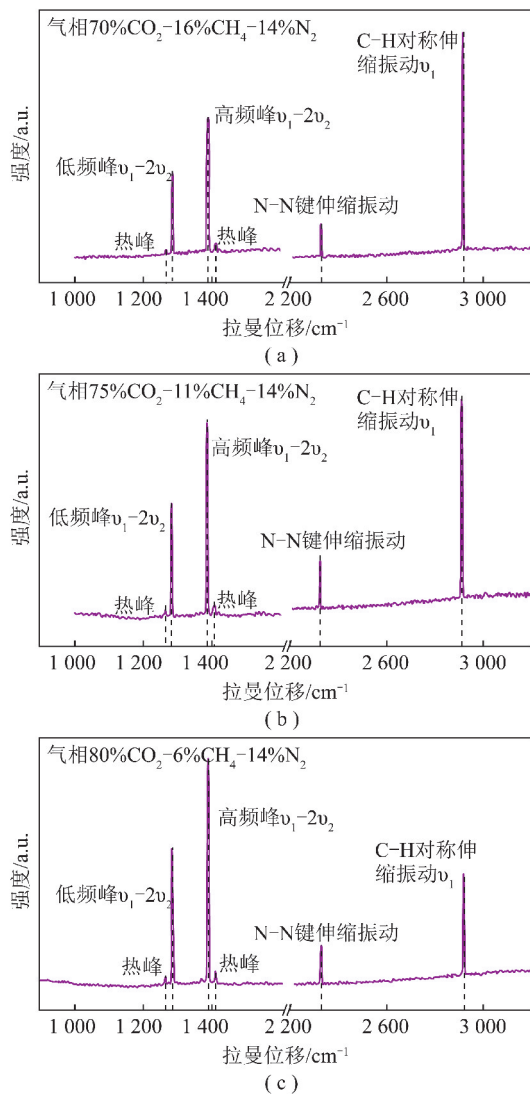


图 2 水合体系初始时刻气相拉曼光谱

Fig. 2 Gas Raman spectrum of hydration system at the initial moment

表 1 瓦斯气 Raman 光谱信息

Table 1 Raman spectral information of gas

瓦斯气样	CO_2 费米共振(高频/低频)/ cm^{-1}	热峰/ cm^{-1}	N—N 键伸缩振动/ cm^{-1}	C—H 键对称伸缩振动/ cm^{-1}
1	1 387/1 284	1 264/1 409	2 326	2 916
2	1 386/1 282	1 363/1 407	2 326	2 914
3	1 368/1 282	1 363/1 407	2 326	2 914

分析瓦斯水合物拉曼光谱(图 3),瓦斯气样 1,2 合成 CO_2-CH_4 水合物, N_2 未参与水合分离反应;图 3(c)中仅有 CO_2 拉曼信号,而水合物中未检测出 CH_4 与 N_2 的存在,说明 CH_4 与 N_2 均未参与水合分离反应,瓦斯气样 3 合成 CO_2 水合物。图 3 (a), (b) 中 CO_2 伸缩振动和弯曲振动倍频的拉曼强度与 CH_4 的 C—H 的伸缩频率的拉曼强度几乎相同。

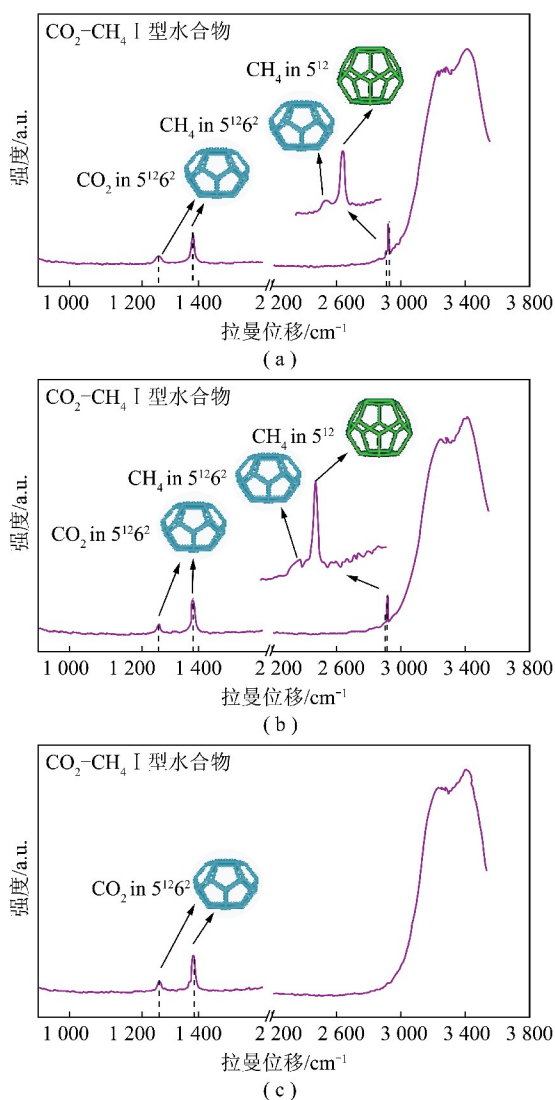


图3 水合分离结束时刻水合物拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectrum of hydrates at the end of hydration separation

根据水合物的“松笼-紧笼”(Loose cage-Tight cage)模型^[26],捕捉在“松笼”-大孔穴里的CH₄分子,其C-H的伸缩频率与自由气体的CH₄分子相比,发生明显的“蓝移”;而“紧笼”-小孔穴里的CH₄分子,其C-H的伸缩频率与自由气体的CH₄分子接近。故可以判断,瓦斯气样1,2合成水合物拉曼光谱图中2 898 cm⁻¹和2 899 cm⁻¹附近为CH₄分子在水合物大孔穴的频率,而在2 914 cm⁻¹和2 915 cm⁻¹附近为CH₄分子在水合物小孔穴的频率。

气样1合成水合物中,CO₂伸缩振动和弯曲振动倍频的拉曼位移分别为1 272和1 381 cm⁻¹,为CO₂分子填充水合物大孔穴的频率;气样2合成水合物中,CO₂伸缩振动和弯曲振动倍频的拉曼位移分别为1 277和1 383 cm⁻¹,为CO₂分子填充水合物大孔穴的频率;气样3合成水合物中,CO₂伸缩振动和弯曲

振动倍频的拉曼位移分别为1 275和1 381 cm⁻¹,为CO₂分子填充水合物大孔穴的频率。随着CO₂浓度增加、CH₄浓度的减少,瓦斯混合气体水合物的拉曼位移有一定的变化。初步判断瓦斯气样1,2在初始压力为5 MPa、初始温度为1℃时均形成CO₂-CH₄水合物,瓦斯气样3形成CO₂水合物,均为I型结构水合物。

2.3 瓦斯水合物水合指数计算

将Raman光谱谱带的面积比(对应于小孔穴与大孔穴)与统计热力学方程相结合可以计算水合物的孔穴占有率以及水合指数^[27-28]。在I型结构水合物中,大孔穴的数量是小孔穴数量的3倍,因此,占据大孔穴中的客体分子总数要大于占据小孔穴的客体分子数,二者面积对比反映了占据两种笼的客体分子数比。客体分子在大孔穴和小孔穴中的孔穴占有率比用下式表示。

$$\frac{\theta_L}{\theta_S} = \frac{I_L}{3I_S} \quad (1)$$

式中, θ_L 和 θ_S 分别为大孔穴和小孔穴中的绝对占有率; I_L 和 I_S 分别为拉曼谱图上的大孔穴和小孔穴的峰面积。

多元体系水合物的孔穴占有率与纯气体水合物的计算类似,由于本文气样1和气样2实验均得到CO₂-CH₄水合物,故首先通过褶积的方法从Raman光谱图中计算出CH₄以及CO₂的相对占有率比 $\theta_L(\text{CH}_4)/\theta_L(\text{CO}_2)$, $\theta_L(\text{CH}_4)/\theta_S(\text{CH}_4)$ 。为了得到CO₂和CH₄在大、小孔穴中的占有率,同样需要使用van der Waals与Platteeuw水合物统计热力学模型,其方法与纯气体水合物中孔穴占有率的计算方法一致。

$$\Delta\mu_{w,H} = -\frac{RT}{23} [3\ln(1 - \theta_L(\text{CO}_2) - \theta_L(\text{CH}_4)) + \ln(1 - \theta_S(\text{CH}_4))] \quad (2)$$

$$\Delta\mu_{w,H} = \Delta\mu_{w,L} \quad (3)$$

当处于气-水-水合物三相平衡时,分子在I型空水合物晶格与I型水合物中的化学位差 $\Delta\mu_{w,H}$ 通常取1 297 J·mol⁻¹。将相对占有率比 $\theta_L(\text{CH}_4)/\theta_L(\text{CO}_2)$, $\theta_L(\text{CH}_4)/\theta_S(\text{CH}_4)$ 与方程(2),(3)联立即可计算出CO₂和CH₄在大、小孔穴中的占有率。

水合指数计算公式如下:

$$n = \frac{23}{3\theta_L(\text{CO}_2) + 3\theta_L(\text{CH}_4) + \theta_S(\text{CH}_4)} \quad (4)$$

依据上述计算公式计算得到瓦斯气样1~3合成水合物微观结构参数见表2。由表2分析可知,气样1与气样2合成水合物的水合指数比较接近,均大于I型结构气体水合物水合指数理论值;瓦斯混合气水

合物的大孔穴几乎被客体分子所填满,同样小孔穴中被大量的 CH_4 分子填充。而气样 3 合成水合物中仅

有 CO_2 分子参与反应,进入大孔穴中,而小孔穴没有任何客体分子进入。

表 2 瓦斯水合物结构参数计算值

Table 2 Calculation of gas hydrates structure parameters

水合物	$\theta_L(\text{CH}_4)/\theta_L(\text{CO}_2)$	$\theta_L(\text{CH}_4)/\theta_S(\text{CH}_4)$	$\theta_L(\text{CO}_2)/\%$	$\theta_S(\text{CH}_4)/\%$	$\theta_L(\text{CH}_4)/\%$	n
1	0.295	0.253	75.24	87.73	22.20	6.10
2	0.294	0.247	77.01	91.64	22.64	5.89
3	—	—	98.70	0	0	7.77

实验所得 3 种瓦斯水合物中, CO_2 分子占据水合物大孔穴的概率远大于 CH_4 分子,初步分析认为是气样中 CH_4 的浓度远小于 CO_2 的原因,致使大量的 CO_2 分子填充大孔穴,而仅有少量的 CH_4 分子填充大孔穴,故认为在一定温度、压力条件下瓦斯气中客体分子填充大、小孔穴的能力除与分子直径大小有关外,亦受客体分子浓度的影响。

2.4 瓦斯水合物平均孔穴占有率分析

瓦斯水合物晶体结构稳定性一定程度上取决于孔穴占有率的大小,水合物晶笼被客体分子占据越多,水合物晶体结构相对越稳定。依据本文表 2 计算结果,可得出相同组分不同浓度瓦斯混合气样在同一实验条件下合成水合物平均孔穴占有率,平均孔穴占有率为客体分子填充水合物所有晶笼的概率。气样 1 合成水合物平均孔穴占有率约为 95.01%,瓦斯气样 2 合成水合物平均孔穴占有率约为 97.65%,瓦斯气样 3 合成水合物平均孔穴占有率约为 74.03%,由此得出瓦斯气样 2 合成水合物结构稳定性相对最高,瓦斯气样 3 合成水合物结构稳定性相对最低。

Marisa^[29] 研究 CH_4 气相添加 C_3H_8 , CO_2 等大分子组分对水合物孔穴占有率影响,分析认为随着水合体系气相中大分子组分浓度增加, CH_4 在大孔穴占有率呈线性减小;而本文对于 CO_2 - CH_4 - N_2 气样水合实验体系, CH_4 在大孔穴占有率随着瓦斯气中 CO_2 浓度的增加呈先增大后减小变化。并由图 4 发现,客体分子平均孔穴占有率亦呈先增大、后减小变化过程;当 CO_2 含量处于 75% 时,平均孔穴占有率达到最大值,此时所合成的瓦斯水合物结构稳定性最好。

3 结 论

实验所用 3 种瓦斯混合气样在初始压力为 5 MPa、初始温度为 1 °C 时,气样 1,2 均形成 CO_2 - CH_4 混合气水合物,气样 3 仅合成 CO_2 水合物,都是 I 型结构水合物。

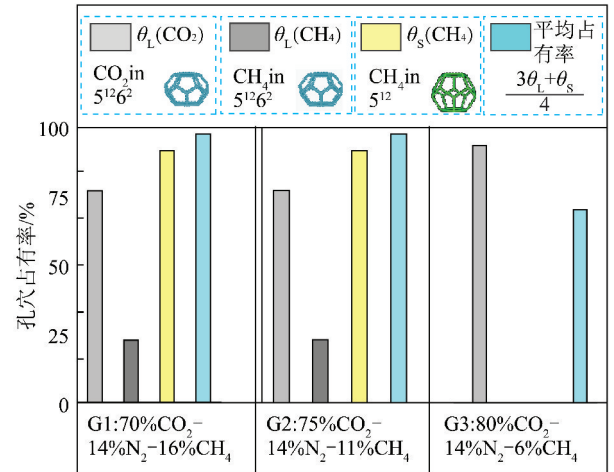


图 4 瓦斯水合物客体分子孔穴占有率

Fig. 4 Guest molecular hole occupancy rate of gas hydrate

计算得到 3 种瓦斯气水合物 CO_2 大孔穴占有率分别为 75.24%, 77.01% 和 98.70%, CH_4 大孔穴占有率分别为 22.20%, 22.64% 和 0, CH_4 小孔穴占有率分别为 87.73%, 91.64% 和 0; 3 种瓦斯气样合成水合物平均孔穴占有率分别约为 95.01%, 97.65%, 74.03%, 瓦斯气样 2 合成水合物平均孔穴占有率最大,此时所合成的瓦斯水合物结构稳定性最好;气样 1 与气样 2 合成瓦斯水合物的水合指数比较接近,与气样 3 合成水合物的水合指数相差较大,其值分别为 6.10, 5.89 和 7.77, 大于 I 型结构气体水合物水合指数理论值 5.75。通过对多组分瓦斯气水合物 Raman 光谱定性、定量分析,深入了解瓦斯水合物微观特性,为后续开展瓦斯气水合分离研究向纵深方向发展奠定基础。

参考文献 (References):

- [1] 李伟,程远平,杨云峰. 窑街煤田 CO_2 成因及成藏模式研究[J]. 中国矿业大学学报, 2011, 40(2): 190-195.
LI Wei, CHENG Yuanping, YANG Yunfeng. Research on the genesis and accumulation of carbon dioxide in the Yaojie coalfield[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2011, 40(2): 190-195.
- [2] 王连捷,孙东生,张利容. 地应力测量在岩石与 CO_2 突出灾害研

- 究中的应用[J]. 煤炭学报, 2009, 34(1): 28-32.
- WANG Lianjie, SUN Dongsheng, ZHANG Lirong. Application of in-situ stress measurement on bursts disasters of rock and CO₂ in coal mine[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(1): 28-32.
- [3] WU Qiang, ZHANG Baoyong. Memory effect on the pressure-temperature condition and induction time of gas hydrate nucleation[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2010, 19(4): 446-451.
- [4] DAVIDSON D W, GOUGH S R. Some structural studies of clathrate hydrates[A]. VIIth Symposium on the Physics and Chemistry of Ice J. Phys. Colloques[C]. 1987, 48: 537-542.
- [5] LI Dongliang, DU Jianwei, HE Song. Measurement and modeling of the effective thermal conductivity for porous methane hydrate samples[J]. Science China (Chemistry), 2012, 55(3): 373-379.
- [6] LI Xiaosen, ZHANG Yu, LI Gang, et al. Gas hydrate equilibrium dissociation conditions in porous media using two thermodynamic approaches[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2008, 40(9): 1464-1474.
- [7] UCHIDA T, TAKEYA S, WILSON L D, et al. Measurements of physical properties of gas hydrates and in situ observations of formation and decomposition processes via Raman spectroscopy and X-ray diffraction[J]. Canadian Journal of Physics, 2003, 81(1-2): 351-357.
- [8] JI Ho Yoon, TARO Kawamura, YOSHITAKA Yamamoto, et al. Transformation of methane hydrate to carbon dioxide hydrate in situ Raman spectroscopic observations[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(23): 5057-5059.
- [9] LU Hailong, SEO Yutaek, LEE Jongwon, et al. Complex gas hydrate from the Cascadia margin[J]. Nature, 2007, 445(18): 303-306.
- [10] 吕万军, I-Ming Chou, Robert C Burruss. 拉曼光谱原位观测水合物形成后的饱和甲烷浓度[J]. 地球化学, 2005, 34(2): 187-193.
- LÜ Wanjun, CHOU I Ming, ROBERT C Burruss. In situ observation of variation of methane concentration in water during the growth of hydrate using Raman spectroscopy[J]. Geochimica, 2005, 34(2): 187-193.
- [11] TAKASHI Makino, YOSHIHIRO Ogura, YUUKI Matsui, et al. Isothermal phase equilibria and structural phase transition in the carbon dioxide + cyclopropane mixed-gas hydrate system[J]. Fluid Phase Equilibria, 2009, 284(1): 19-25.
- [12] YUUKI Kunita, TAKASHI Makino, TAKESHI Sugahara, et al. Raman spectroscopic studies on methane + tetrafluoro methane mixed-gas hydrate system[J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 251(2): 145-148.
- [13] FAISAL Alotaibi, MATTHEW Clarke, BRIJ Maini. Kinetics of structure II gas hydrate formation for propane and ethane using an in-situ particle size analyzer and a Raman spectrometer[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66: 2468-2474.
- [14] TIMOTHY A Strobel, CAROLYN A Koh, SLOAN E D. Hydrogen storage properties of clathrate hydrate materials[J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 261: 382-389.
- [15] KYOHEI Ogata, SHUNSUKE Hashimoto, TAKESHI Sugahara, et al. Storage capacity of hydrogen in tetrahydrofuran hydrate[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(23): 5714-5718.
- [16] JUN Sakamoto, SHUNSUKE Hashimoto, TAKA AAKI Tsuda, et al. Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on hydrogen+tetra-n-butyl ammonium fluoride semi-clathrate hydrates[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(24): 5789-5794.
- [17] CAROLINA Ziparo, ALESSANDRA Giannasi, LORENZO Ulivi. Raman spectroscopy study of molecular hydrogen solubility in water at high pressure[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(13): 7951-7955.
- [18] SHINGO Amano, TAKA AAKI Tsuda, SHUNSUKE Hashimoto, et al. Competitive cage occupancy of hydrogen and argon in structure-II hydrates[J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, 298(1): 113-116.
- [19] HESTER K C, WHITE S N, PELTZER E T, et al. Raman spectroscopic measurements of synthetic gas hydrates in the ocean[J]. Marine Chemistry, 2006, 98: 304-314.
- [20] HESTER K C, DUNK R M, WHITE S N, et al. Gas hydrate measurements at Hydrate Ridge using Raman spectroscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71: 2947-2959.
- [21] HESTER K C, WHITE S N, PELTZER E T, et al. measurements of in situ ocean clathrate hydrates via Raman spectroscopy[A]. ICGH V, Trondheim Norway, 2005: 2003.
- [22] 孟庆国, 刘昌岭, 贺行良. 祁连山冻土区天然气水合物激光拉曼光谱特征[J]. 地质通报, 2011, 30(12): 1863-1867.
- MENG Qingguo, LIU Changling, HE Xingliang, et al. Laser-Raman spectroscopy characteristics of natural gas hydrates from Qilian Mountain permafrost. Geological Bulletin of China, 2011, 30(12): 1863-1867.
- [23] GARRABOS Y. Density effect on the Raman fermi resonance in the fluid phase of CO₂[J]. Chemical Physics Letters, 1989, 160(3): 250-256.
- [24] SUBRAMANIAN S, SLOAN E D. Trends in vibrational frequencies of guests trapped in clathrate hydrate cages[J]. Journal of Physical Chemistry, 2002, 106(17): 4348-4355.
- [25] TSUTOMU Uchida, MINORU Moriwaki, SATOSHI Takeya, et al. Two-step formation of methane-propane mixed gas hydrates in a batch-type reactor[J]. AIChE Journal, 2004, 50(2): 518-523.
- [26] RIPMEESTER J A, RATCLIFFE C I. Low-temperature cross-polarization/magic angle spinning carbon-13 NMR of solid methane hydrates: structure, cage occupancy, and hydration number[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1988, 92(2): 337-339.
- [27] LU Hailong, MOUDRAKOVSKI I, MICHAEL Riedel, et al. Occurrence and structural characterization of gas hydrates associated with a cold vent field, offshore Vancouver Island[J]. Journal of Geophysical Research, 2005, 110(10): 204.
- [28] HESTER K C, DUNK R M, WHITE S N, et al. Gas hydrate measurements at Hydrate Ridge using Raman spectroscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71: 2947-2959.
- [29] MARISA B Rydzy, JUDITH M Schicks, RUDOLF Naumann, et al. Dissociation enthalpies of synthesized multicomponent gas hydrates with respect to the guest composition and cage occupancy[J]. Journal of Physical Chemistry, 2007, 111: 9539-9545.