

低场核磁共振在研究四氢呋喃水合物形成过程中的应用

田慧会 魏厚振 颜荣涛 马田田 韦昌富

中国科学院武汉岩土力学研究所·岩土力学与工程国家重点实验室

田慧会等. 低场核磁共振在研究四氢呋喃水合物形成过程中的应用. 天然气工业, 2011, 31(7): 97-100.

摘 要 目前关于含四氢呋喃(THF)水合物形成过程的研究多采用间接法, 由于这些方法都不是直接测量反应物或生成物的量, 其研究结果受实验环境、仪器精度以及计算误差的影响较大。为此, 突破传统的检测技术手段, 采用低场核磁共振技术研究了 19% THF 水溶液从室温开始到水合物形成过程中试样的 T_2 时间(氢核横向弛豫时间)分布和核磁总信号量随温度的变化, 以探讨 THF 水合物形成过程的特征。实验结果表明: T_2 分布和核磁总信号量均与温度有良好的相关性, 说明 THF 水合物的生成与温度密切相关。根据核磁总信号的变化将 THF 水合物的整个生成过程划分为 4 个阶段: 初始期、诱导期、加速生长期和稳定期; 在诱导期阶段的物质组成具有随机性, 有水合物簇出现, 但这些水合物簇不稳定, 随机的分解和长大, 导致此阶段的核磁总信号有一定的波动。当经过诱导期后, 水合物簇尺寸达到晶核临界尺寸, 水合物开始大量生成。且随着水合物的生成, THF 溶液逐渐消耗, 生成速度逐渐变慢, 直到达到稳定期。

关键词 天然气水合物 四氢呋喃 低场核磁共振 T_2 弛豫时间 核磁总信号 温度 水合物簇

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2011.07.024

天然气水合物的形成条件较为苛刻, 对实验设备要求较高, 真实可靠的实验数据的匮乏成为制约研究进展的关键因素之一^[1]。THF(四氢呋喃)能与水互溶, 在常压下 4.4 °C^[2] 就能形成与二氧化碳水合物和甲烷水合物具有类似性质的水合物客体分子, 引起了广大研究人员的注意^[3-5]。目前关于含 THF 水合物形成过程的研究多采用间接法, 即通过研究试验系统的温压变化^[6,7] 或浓度^[5] 等物性参数, 经过计算来反映水合物形成过程的物质转化, 如超声波检测技术、时域反射技术(TDR)、CT 技术、红外扫描技术等。但这些方法都不是直接测量反应物或生成物的量, 其研究结果受实验环境、仪器精度、计算误差的影响比较大。

核磁共振技术是一种具有高分辨率的分析技术^[8], 其中低场核磁共振技术中的核磁共振谱峰的面积正比于相应质子数, 可用于定量分析^[9]。笔者就是利用低场核磁共振的此应用来研究水合物的形成过

程, 实验数据直接反映反应物的量。Gao Shuqiang^[10] 也曾利用低场核磁共振(2 MHz)技术, 研究了 THF 和重水体系形成水合物过程中溶液与水合物中 THF 量的变化, 并取得了很好的结果。但重水并不易制得, 且不具有一般性, 本实验采用纯净水, 更具代表性。

当四氢呋喃与水以摩尔比 1 : 17 混合时, 体系刚好可以完全生成化学计量的 II 型水合物^[11], Gao Shuqiang^[10] 的实验也证明了这一点。因此本文以 19% THF 溶液为主要研究对象, 采用低场核磁共振技术来研究溶液中水和 THF 的 T_2 时间(氢核横向弛豫时间)分布和总核磁信号来探讨水合物形成过程特征。

1 核磁共振测试基本原理

核磁共振技术中, T_2 描述的是横向磁化矢量 M_{XY} 的衰减快慢, M_{XY} 从最大值减少至最大值的 37% 时所需的时间定义为 T_2 。 T_2 曲线遵循指数规律:

基金项目: 中国科学院“百人计划”择优支持项目, 中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号: KZCX2-YW-JS108), 岩土力学与工程国家重点实验室前沿领域探索性项目(编号: SKLQ014)。

作者简介: 田慧会, 女, 1985 年生, 硕士研究生; 研究方向为低场核磁共振在研究水合物形成过程中的应用。地址: (430071) 湖北省武汉市中国科学院武汉岩土力学研究所。电话: 13554642417。E-mail: huxiaolan721@163.com

$$M_{xyi}(t) = M_{xyi}(0)e^{-t/T_2} \quad (1)$$

式中 $M_{xyi}(t)$ 为 i 类质子弛豫开始后 t 时刻的横向磁化矢量, A/m; $M_{xyi}(0)$ 为此类质子弛豫刚开始那一刻的最大横向磁化矢量, A/m, 与温度 T 成反比, 与主磁场强度 $B(T)$ 成正比。

$$M_{xyi}(0) = \frac{I(I+1)Ng^2\mu_N^2}{3kT}B_0 \quad (2)$$

式中 I 为自旋量子数, 对于质子 $I = \frac{1}{2}$; N 为单位体积中氢核数目, μ_N 为核磁子, 对于质子 $\mu_N = 5.05095 \times 10^{-27}$ (J/T); g 为郎德因子(无量纲), 质子的 g 为 5.585; k 为波尔兹曼常数, 值为 1.3805×10^{-23} (J/K); $T(^{\circ}\text{C})$ 为热力学温度; B_0 为主磁场的磁场强度。

于是 $\sum_i M_{xyi}(0)$ 就代表了总信号量的大小。对于同一个样品, 其总信号大小的变化受两方面因素的影响: 第一是温度对其的影响; 第二是物质变化导致总信号量的变化。

T_2 是由样品本身的固有分子结构和排布所决定的, 根据 $\sum_i M_{xyi}(0)$ 的变化, 即总信号量的变化就能反演出样品的 T_2 分布图, 从而得出样品的物质组成^[12]。

2 实验过程及结果讨论

2.1 实验方法与过程

2.1.1 仪器与材料

测试仪器为苏州纽迈公司生产的 PQ-001 低场核磁共振分析仪。永久磁体磁场强度为 0.5 T, 磁体温度保持在 $31.99 \sim 32.00^{\circ}\text{C}$ 范围。为了保证样品所处空间主磁场的均匀性, 样品尺寸控制在 $\varnothing 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 。共振频率为 $22 \text{ MHz} + 356.390015 \text{ kHz}$ 。使用经过干燥脱水的氮气作为冷媒介质实现对试样的降温控制, 温度范围介于 $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。采集的核磁信号用苏州纽迈公司提供的反演软件反演出试样的 T_2 分布图。

实验材料为 99.0% THF (广州化学试剂厂生产) 和去离子蒸馏水(自制)。用上述材料制作了 2 个质量分数为 19% 的 THF 溶液试样、1 个纯水和 1 个纯 THF 试样。

2.1.2 实验方法与步骤

为保证磁场均匀度, 实验 24 h 前开启磁体恒温系统电源、开启射频单元电源。由于 THF 容易挥发, 样品制备后立即用保鲜膜封住试管口。打开采集页面, 将 19% THF 样品放入仪器试样管, 设置采集参数, 并

保存数据。因为设置的采集参数主要是针对 THF 溶液, 所以水合物的信号非常小, 可忽略不计, 信号主要来自于水和 THF。另外虽然是在零度以下合成, 但通过对合成后样品核磁共振信号以及升温后样品变化的分析发现, 生成物绝大部分是水合物, 不是冰, 这一点与其他文献结果相同^[3-4]。取出 19% THF 样, 分别放入纯水和纯 THF 样品, 单次采样, 软件自动保存 FID 数据文件。记录下室温, 开启制冷设备制冷, 调到合适的气流量, 稳定一段时间后将 19% THF 样放入试样管, 每 84 s 采集一个点, 直到温度低于溶液相平衡点, 体系中水和 THF 完全转化成水合物为止。

2.2 结果与讨论

2.2.1 常温下试样体系的 T_2 时间分布特征

为了对各试样的核磁信号有初步了解, 先对纯 THF, 水和 19% THF 溶液 3 种试样在室温 18.43°C 下进行了测试, 绘制 T_2 分布曲线如图 1 所示。图 1 中纯 THF、纯水和 19% THF 的 T_2 时间分布线在 $0.1 \sim 1000 \text{ ms}$ 上均是连续的。除了在 1000 ms 附近 3 种物质的时间分布线呈现不同的峰形不重合外, 其他时间 3 种物质的信号幅值重合, 且都为 0(下同)。

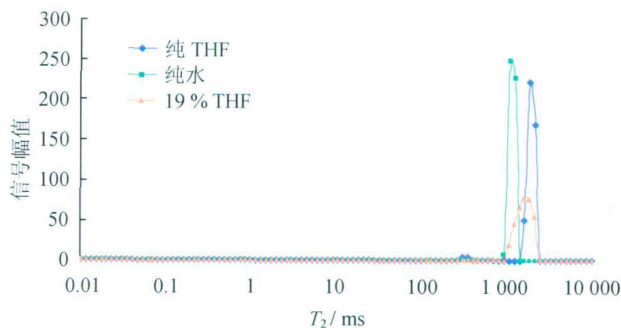


图 1 常温纯 THF、水和 19% THF 溶液 T_2 时间分布图

从图 1 中可看出, 纯水的 T_2 峰点值是 1072.27 ms , 纯 THF 的 T_2 峰点值是 1873.82 ms 。虽然两者的 T_2 峰点值相差不大, 但它们的峰图像几乎没有重叠。而 19% THF 溶液的 T_2 分布图只有一个峰, 峰值点为 1351.01 ms , 介于纯水和纯 THF 之间, 且峰形相对纯 THF 和水显得扁平, 说明两者并非简单的物理混合, 在混合后分子间互相影响, 导致各自的氢核物理化学环境发生了变化, 两者在 T_2 值都有了变化, 最后 T_2 分布上的差别已不能辨别。

2.2.2 THF 水合物形成过程中, 体系总信号随时间的变化特征

鉴于总信号量受温度及物质变化的影响且为了大致了解水合物的形成过程, 将 19% THF 溶液置于一

定温度梯度下采集核磁总信号。整个过程从室温 18.43 °C 开始,到 -9.07 °C 水合物形成过程结束为止。图 2 是质量分数为 19% THF 溶液生成水合物过程中的总信号变化图。

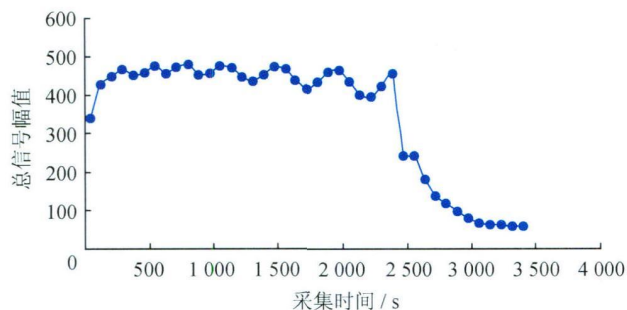


图 2 19% THF 合成总信号变化图

从总信号变化图可看出,信号的变化具有明显的阶段性,这与余安明和姚武^[13]在核磁共振技术研究水泥早期水化过程的实验中水泥水化具有的阶段性相似。因此笔者同样按总信号变化将水合物的形成过程分成了以下 4 个阶段:

2.2.2.1 初始期(0~294 s)

此阶段体系物质组成未发生变化,总信号随温度的降低增大,且增幅达到 1/3。说明本阶段物质的核磁信号受温度影响较大,总信号随温度的降低而增大。

2.2.2.2 诱导期(294~2 394 s)

诱导期体现了水合物晶体在实现全面快速生长之前所需等待的时间,对于此测量方法,笔者将体系进入总信号量快速下降前的信号不变期定义为诱导期。此阶段总信号会有波动,且波动随温度的降低而增大,平均值大致保持不变,说明此时有水合物簇在随机的生成和分解。

2.2.2.3 加速生长期(2 394~3 150 s)

在诱导期结束后的最后一个峰点,总信号开始急剧下降,说明此时水合物开始大量生成。随着水合物的形成,水和 THF 大量消耗,故总信号量急剧下降。

2.2.2.4 稳定期(3 150~3 402 s)

此阶段样品总信号维持在 60 不变,说明水合过程已经已经结束,剩余信号应该是来自降温过程中凝聚在管壁上的水。

2.2.3 THF 水合物合成过程中 T_2 时间分布图随时间的变化特征

在探讨完 THF 水合物形成过程中的总信号量后,核磁共振信号中还有一个重要的信息,即 T_2 时间分布,为了更深入的理解水合物合成的 4 个阶段,各时期的 T_2 时间分布图如图 3~6 所示:

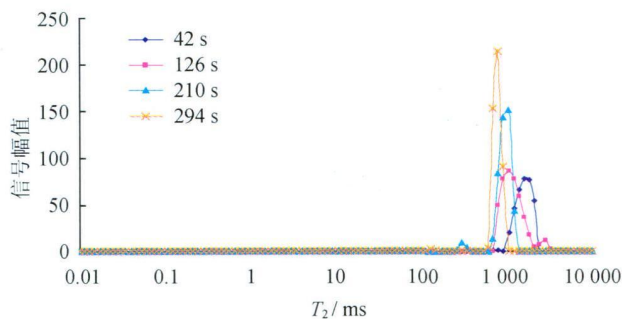


图 3 19% THF 初始期 T_2 时间分布图

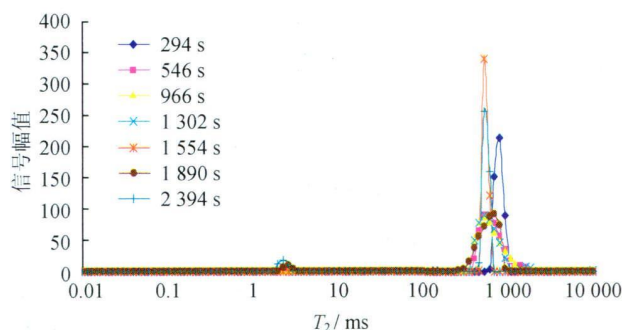


图 4 19% THF 合成诱导期 T_2 时间分布图

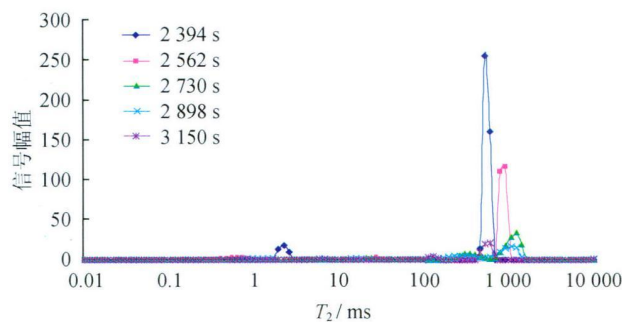


图 5 19% THF 加速生长期 T_2 时间分布图

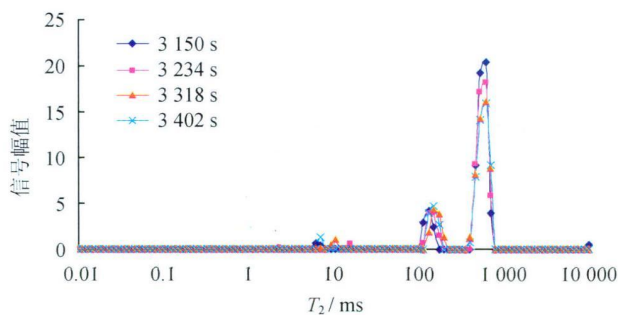


图 6 19% THF 稳定期 T_2 时间分布图

2.2.3.1 初始期(0~294 s)

此阶段水和 THF 没有发生水合,体系物质组成未发生变化,由图 3 可看出样品信号随温度降低而增大,这与总信号随时间的变化特征中的分析一致,除

此外还发现 T_2 峰向左移且峰形由扁平变窄。因为在此阶段只有温度发生了变化, 所以是温度的降低导致了峰点的移动和峰形的变化。可以理解为温度的降低导致分子热运动变慢, 体系分布更均一旦更易受外界环境的影响, 所以相同的磁场强度下, 温度越低, 信号越大, T_2 越小, 峰形更窄。

2.2.3.2 诱导期(294~2394 s)

此阶段总信号基本处于稳定状态, 是水合物晶核形成阶段, 在晶核形成阶段, 溶液处于一种邻界状态, 此阶段虽然总信号不变, 但 T_2 分布图上却有明显变化: ①从 1302 s 开始在 1~10 ms 之间有小峰出现, 表明开始有新物质出现, 但此时水合物并未大量生成, 说明这个小峰还不是晶核信号, 而是来自水合物簇, 但这些水合物簇不稳定, 它们随机地生长或分解, 只有当水合物簇的尺寸达到能稳定生长的晶核尺寸时, 水合物才开始大量生成。在 294 s~1302 s 期间总信号稳定, 属于诱导期, 但并没有小峰生成, 这是因为水合物簇太小, 核磁共振未能捕捉足够的信号来反映它的存在。②在水合物簇出现的后期, 也就是晶核快要出现的时期, 样品的 T_2 峰变得细长, 说明样品更均一了。

2.2.3.3 加速生长期(2394~3150 s)

此阶段的一个明显的特征是信号开始急剧下降, 说明水合物在晶核出现后快速生成, 且越到后期速度相对变慢。在 T_2 分布图上的表现就是后面的大峰是逐渐变小的, 前面的小峰始终存在。

2.2.3.4 稳定期(3150~3402 s)

此阶段的总信号和 T_2 分布图基本没有什么变化, 但可以清楚地看出有 3 个峰, 最后一个峰来自未反应的 THF 或水, 这可能是实验误差(试样浓度误差, 配制和实验过程中 THF 挥发)引起, 前面的两个小峰可能来自还未完全稳定的水合物簇或是一种过渡结构, 这与 Shuqiang Gao^[10] 的实验结果相同(注意此图的纵坐标经过放大)。

3 结论

1) 水和纯 THF 的 T_2 峰值相差不大, 但两者的 T_2 分布图没有重叠, 然而在 19% THF 溶液中两者的峰叠合成一个峰, 且相对纯物质 T_2 峰形显得扁平, 说明两者的混合并非简单的物理混合, 两者氢核的物理化学环境发生了变化, T_2 值发生了变化。

2) 在信号达到稳定前温度的降低会影响物质的信号, 温度越低, 信号越大, T_2 值越小, T_2 峰向左移。

3) 水合物在形成过程中有一个诱导期, 此阶段的物质组成具有随机性, 有水合物簇出现, 但这些水合物

簇不稳定, 随机的分解和长大, 导致此阶段的总信号有一定的波动。当经过诱导期后, 水合物簇尺寸达到晶核临界尺寸, 水合物开始大量生成。且随着水合物的生成, THF 溶液逐渐消耗, 生成速度逐渐变慢, 直到达到稳定期, 总信号量和 T_2 分布不再变化, 水合物不再增加, 合成过程结束。

4) 在水合物合成结束后, 体系的 T_2 分布图上存在 3 个小峰, 排除实验误差后, 10 ms 和 100 ms 附近的 2 个小峰始终存在, 这 2 个小峰可能来自还未完全稳定的水合物簇或是一种过渡结构。

参 考 文 献

- [1] Jr SLOAN E D, KOH C A. Clathrate hydrates of natural gases[M]. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [2] GOUGH S R DAVIDSON D W. Composition of tetrahydrofuran hydrate and the effect of pressure on the decomposition[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1971, 49(16): 2691-2699.
- [3] 臧小亚, 樊栓狮, 梁德青, 等. 3A 分子筛对四氢呋喃水合物生成过程的影响[J]. 中国科学: B 辑 化学, 2008, 38(2): 170-176.
- [4] 臧小亚, 梁德青, 樊栓狮, 等. 5A 分子筛粉末对四氢呋喃水合物的生成及分解过程的影响[J]. 物理化学学报, 2009, 25(6): 1047-1052.
- [5] 马应海, 苟兰涛, 何晓霞, 等. 四氢呋喃水合物零度以上生成动力学研究[J]. 天然气地球科学, 2006, 17(2): 244-248.
- [6] ANA RITA A, DUARTE C, 陈强, 等. SII 型水合物生长与分解动力学研究[J]. 海洋地质动态, 2008, 24(11): 32-34.
- [7] 孙长宇, 陈光进. (氮气+四氢呋喃+水) 体系水合物的生长动力学[J]. 石油学报: 石油加工, 2005, 21(4): 99-105.
- [8] 金永君, 艾延宝. 核磁共振技术及应用[J]. 物理与工程, 2002, 12(1): 47-48 50.
- [9] 史全水. 核磁共振技术及其应用[J]. 洛阳师范学院学报, 2006, 25(2): 82-84.
- [10] GAO Shuqiang, CHAPMAN W G, HOUSE W. Application of low field NMR T_2 measurements to clathrate hydrates[J]. Journal of Magnetic Resonance, 2009, 197(2): 208-212.
- [11] 姚蕾. 多孔介质中水合物的核磁共振成像实验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [12] 汪红志, 张学龙, 武杰. 核磁共振成像技术实验教程[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [13] 余安明, 姚武. 质子核磁共振技术研究水泥早期水化过程[J]. 建筑材料学报, 2010, 13(3): 376-379.

(收稿日期 2011-03-10 编辑 罗冬梅)

obviously favorable the economic profit of a gas heat pump; provided that the heat supply quantity and other parameters are all the same, the cumulative cost of the heat-supply process for a heat pump when the gas price is at 2.6 Yuan RMB/m³ is equivalent to that for an electrical heat pump when the electricity price is at 0.6 Yuan RMB/kWh.

Key words: natural gas heat supply, gas burner, electrical heat pump (EHP), process optimization, economic analysis, energy saving techniques

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2011.07.023

Xiang Ling born in 1974, is studying for a Ph. D degree, focusing on studies of technical economy in the energy conversion process.

Add: No. 72, Weijin Rd., Nankai District, Tianjin 300072, P. R. China

Mobile: +86-13501059131 **E-mail:** w14987@126.com

Application of low-field NMR to the studies of the THF hydrate formation process

Tian Huihui, Wei Houzhen, Yan Rongtao, Ma Tiantian, Wei Changfu

(State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430071, China)

NATUR. GAS IND. VOLUME 31, ISSUE 7, pp. 97-100, 7/25/2011. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: Indirect tests are most often used in the studies of the tetrahydrofuran (THF) but their shortcomings are obvious: not only can the quantities of reactants and final products not be measured directly, but the test results are greatly influenced by experimental environment, instrument accuracy, and calculation error. In view of this, the low-field nuclear magnetic resonance (NMR) was adopted to investigate into the characteristics of THF hydrate formation process. The low-field NMR proton spin-spin relaxation time (T_2) distribution measurements were employed to investigate tetrahydrofuran (THF)-water clathrate hydrate formation process in 19% THF aqueous solution starting from room temperature. The experiments show that the T_2 distribution and the cumulative signals are well correlated to the temperature, which proves that the formation of the THF clathrate hydrate is closely related to the temperature. According to the change in the cumulative NMR signals, the whole formation process of the THF clathrate hydrate is divided into initial, induction, accelerating, and steady stages. The cumulative NMR signals in the induction stage are fluctuating because the unsteady hydrate cluster decomposes and grows in size randomly; but after this induction stage, when the crystal nucleus of hydrate cluster reaches the critical size, hydrate starts to generate in a great volume. And with more and more hydrate forms, less and less THF solution is left, and the formation of hydrate becomes slow until it comes to the steady stage.

Key words: natural gas hydrate, tetrahydrofuran (THF), low-field NMR, T_2 relaxation time, NMR signal, temperature, hydrate

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2011.07.024

Tian Huihui born in 1985, is studying for an M. Sc. degree, with her study interest in the application of low-field NMR to the research of hydrate formation process.

Add: Wuhan, Hubei 430071, P. R. China

Mobile: +86-13554642417 **E-mail:** huxiaolan721@163.com

English Editor: JIANG Jing-ping
TAN Rong-rong

Tel: +86-28-8601 3013

E-mail: jjplynth@hotmail.com