

用分子动力学模拟甲烷水合物热激法分解*

颜克凤 李小森† 陈朝阳 李 刚 唐良广 樊栓狮

(中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

(2006 年 10 月 31 日收到 2007 年 1 月 15 日收到修改稿)

用分子动力学模拟方法研究甲烷水合物热激法分解,系统地研究注入 340 K 液态水的结构 I 型甲烷水合物的分解机理.模拟显示水合物表层水分子与高温液态水分子接触获得热能,分子运动激烈,摆脱水分子间的氢键束缚,笼状结构被破坏.甲烷分子获得热能从笼中挣脱,向外体系扩散.热能通过分子碰撞从外层传递给内层水分子,水合物逐层分解.对比注入 277 K 液态水体系模拟结果,得出热激法促进水合物分解.

关键词: 甲烷水合物, 分子动力学模拟, 热激法

PACC: 8230L, 6185

1. 引 言

天然气水合物是近 20 年在海洋和冻土带发现的新型洁净优质资源,全球蕴藏的天然气水合物中的甲烷碳含量达 10^{16} m^3 或含有 $20 \times 10^{15} \text{ m}^3$ 的甲烷气,相当于全球已探明传统化石燃料总碳储量的两倍^[1].因此,天然气水合物被认为是人类 21 世纪最重要的替代能源,具有广阔的前景和发展空间,研究天然气水合物的科学开采利用,对缓解人类社会所面临的能源危机具有十分重要的意义.

自从 20 世纪 60 年代中期前苏联在北极圈内克拉斯雅尔地区^[2]第一次发现天然气水合物储藏,并于 1968 年利用降压和注入化学试剂的方法开始试采以来,国外已经开展大量的水合物开采的相关研究.2002 年 1 月,日本与加拿大等国合作在加拿大北部冻土带马更歇三角洲 Mallik 2L-38 井^[3]试验开发天然气水合物取得成功,为天然气水合物资源的利用提供范例.美国和日本等发达国家率先制订全面的天然气水合物研究发展计划,预计到 2015 和 2016 年进行商业开采^[4].1998 年以来,我国对南海、东海陆坡-冲绳海和青藏高原冻土带蕴藏的天然气水合物开展研究^[5-7].

天然气水合物的开采常用的方法有降压法、化学试剂法和热激法,其中热激法与降压法和化学试

剂法相比开采速度较快,是目前较为高效的开采方法.加拿大 Mallik 2L-38 井中约 17 m 厚的高饱和天然气水合物层,通入 5 d 热水循环后,天然气以各种速率喷出,最大流量达 $1500 \text{ m}^3/\text{d}$ ^[8].Handa^[9]实验研究了地层中的结构 I 型(S I)和结构 II 型(S II)气体水合物的分解热和热容等热量性质,结果表明实验室人工合成的水合物和这种水合物的性质相似.2004 年,加拿大的 Pooladi-Darvish^[10]提出用减压法和热激法联合开采水合物的数值和物理模型.中国科学院广州能源研究所的李栋梁和樊栓狮^[11]通过微波等加热手段对天然气水合物的热激法开采进行研究.然而对于天然气水合物开采技术的研究,无论是室内实验还是矿场试验,都还处于初期探索阶段,这些实验还不足以解释水合物分解的机理.

分子模拟提供研究微观结构的强有力工具^[12-14].English 等^[15]通过分子动力学(MD)方法模拟研究不同晶体尺寸,不同甲烷填充率的甲烷水合物的分解.目前,对热激法甲烷水合物分解的分子模拟研究还未见文献报道.本文将通过 MD 模拟注入 340 K 热水的 S I 甲烷水合物的分解过程,分析热激法甲烷水合物的分解机理及促进作用.

2. 模拟方法及过程

模拟采用较精确的全原子模拟,在 NVT 系综条

* 中国科学院“百人计划”和广东省自然科学基金(批准号 D620461)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn

件下,选用相容化合价力场(CVFF)^[16],并采用 Ewald 方法处理长程静电相互作用,结构优化使用最速下降(steepest descent)法和共轭梯度(conjugate gradient)法。

2.1. 结构搭建

SI 甲烷水合物结构搭建采用文献[17, 18]报道的方法。氧原子初始位置来源于 X 射线单晶衍射实验^[19],晶格中的氢原子排列是无序的。使用简单点电荷(SPC)势能模型控制水的相互作用,满足 Bernal-Fowler 规则^[20]。控制水分子的 H—O 键长为 0.09572 nm, H—O—H 键角为 104.52^{d[21]}。SI 甲烷水合物为含有 552 个水分子的 2.379 nm × 2.379 nm × 3.568 nm ($x \times y \times z$) 正交晶超晶胞,其中添加 96 个甲烷入空穴中(见图 1(a))。

液态水体系包含 676 个水分子, 2.379 nm × 2.379 nm × 3.573 nm ($x \times y \times z$) 正交晶超晶胞, $\rho = 1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。将甲烷水合物和液态水结合搭建甲烷水合物与液态水的层状体系(见图 1(b))。

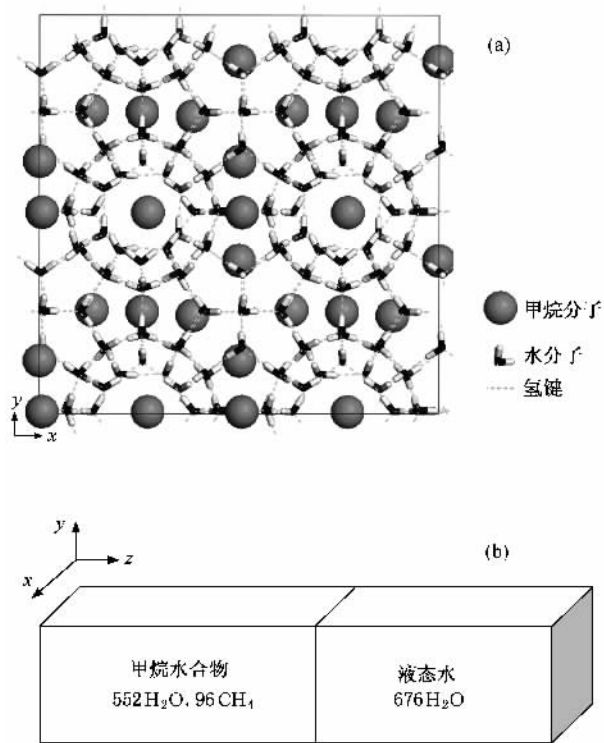


图1 模拟搭建结构 (a)SI 水合物晶胞 xy 面构象 (b) 搭建模拟体系

2.2. 模拟过程

首先对分子结构进行优化,通过计算电子经典轨道,分析大范围内的结构和轨道的性质搜寻最优

结构。模拟过程中使用 Nose-Hoover 热浴方法控制温度在 277 K (此温度为海底水合物一般开采温度)和 340 K (此温度满足海底水合物热激法开采经济可行性需要),时间步长为 0.5 fs。先固定水合物层,模拟 5 ps 使得液态水层各个分子充分运动,然后松弛水合物层 5 ps 使得所有体系分子都处于运动之中,再进行 100 ps 模拟,使整个体系最终达到平衡。

3. 结果及讨论

分子模拟得到最后的稳定构型,比较温度为 340 K 模拟前后甲烷水合物表面笼状结构,分析水合物分解机理。进一步通过甲烷水合物表面各层水分子径向分布函数(RDF)和浓度分布分析热激法中甲烷水合物的分解过程,并分析甲烷水合物各层水分子和甲烷分子的均方位移(MSD)以及速度自相关函数(VAF)。同时对比温度为 340 K 与温度为 277 K 的模拟结果。

3.1. 结构分析

图 2(a) 为温度 340 K 模拟整个过程的势能随时间的变化。水合物的分解是吸热过程,整个体系动能减少,势能增加。当水合物分解完全后,势能保持在一个平衡位置振动。从图 2(a) 中可以看出,在模拟进行 0—30 ps 势能快速增加,达到 40 ps 后势能处于平衡波动,体系达到平衡。为便于分析水合物的整个分解过程,将水合物表层分为 A 层、B 层、C 层,每层间隔 0.6 nm,水合物以外区域定为 D 层,如图 2(b) 所示。

水合物分解主要是在模拟过程中前 40 ps,我们着重分析 0—40 ps 体系构象随模拟时间的变化过程(图 3)。图 3 左侧表示整个体系的构象随时间的变化,为更明显表示水合物的分解机理,将添加的液态水分子除去,如图 3 右侧所示。分别将水合物表层甲烷分子用不同颜色表示,灰色、白色和黑色小球分别表示 A 层、B 层和 C 层甲烷分子。从图 3 中可以看出,模拟开始时水合物笼状结构完整,水分子与甲烷分子排列规整。模拟进行 10 ps 时,水合物表层(C 层)水分子排列混乱,笼状结构被破坏。甲烷分子扩散到 D 层,表明水合物开始分解,甲烷气体被释放,此时 A 层、B 层水分子和甲烷分子均无明显变化。模拟进行 20 ps 时,B 层水分子混乱,甲烷分子排列开始混乱,但由于笼状结构没有被完全破坏,甲烷没有

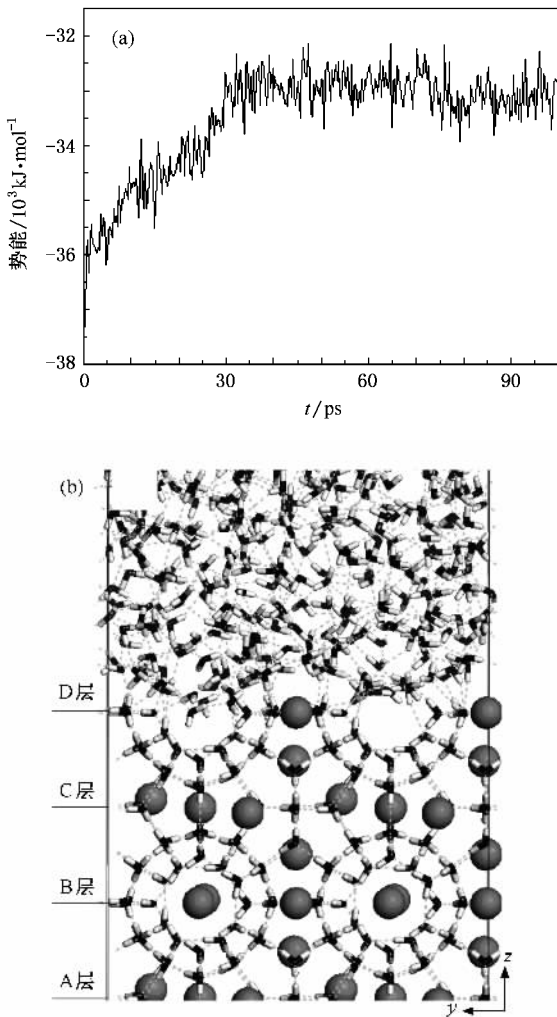


图2 注入 340 K 液态水体系模拟结果 (a) 模拟进行 100 ps 体系势能随时间的变化 (b) 0 ps 时体系构象

向外层扩散, 仅仅在 B 层内自扩散, A 层构象没有明显变化. 模拟进行 30 ps 时, A 层水分子开始混乱, 甲烷分子少数扩散到 B 层, B 层的笼状结构完全被破坏, 甲烷分子扩散到 C 层, C 层甲烷分子向水层扩散. 模拟进行 40 ps 后, 整个水合物笼状结构完全被破坏, 水分子呈液态水分布, 甲烷分子游离在水分子之间.

各层甲烷分子数 N_g 随时间 t 的变化如图 4 所示. 从图 4 可以看出: D 层 N_g 随水合物分解递增. C 层在模拟进行 10 ps 时水合物的分解, 甲烷分子扩散, N_g 减少. 随水合物继续分解, B 层甲烷分子向 C 层扩散, C 层 N_g 逐渐增加. 随水合物分解, A 层和 B 层中 N_g 逐渐减少.

综上所述, 水合物的分解是逐层进行的. 水合物表层与 340 K 热水接触, 表层水分子获得热能分子

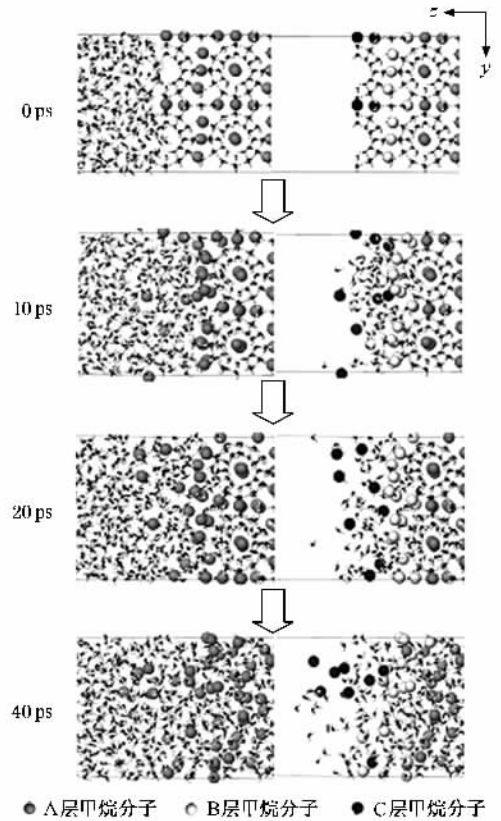


图3 模拟体系构象随时间的变化(左侧)和水合物各层构象随时间的变化(右侧)

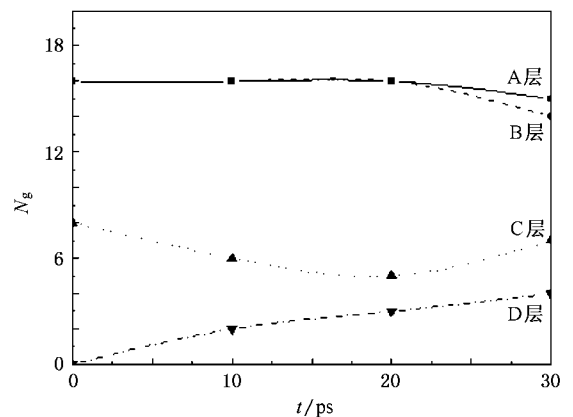


图4 表面各层中甲烷分子数 N_g 随时间 t 的变化

运动激烈, 摆脱水分子间的氢键束缚, 笼状结构被破坏. 甲烷分子也在获得热能后运动激烈, 从破坏的笼子中挣脱向高温热水体系扩散. 此时内部结构不受任何影响, 但随着水分子的运动将表层热量通过分子碰撞传递给内层水分子. 同时, 由于氢键平衡被打破, 内层水分子开始混乱运动, 笼状结构逐层被破坏, 甲烷分子也从笼子中释放出来并向外层扩散, 水

合物开始逐步分解.

3.2. 性质分析

3.2.1. RDF

图 5(a) 表示水合物 A 层水分子中氧原子之间的 RDF($g_{O-O}(r)$) 随模拟时间的变化. 从图 5(a) 可以看出, 随模拟时间的增加 $g_{O-O}(r)$ 有明显的变化, 第一个峰水合物中氧原子之间主要分布距离 r 为 0.275 nm, 即为笼状结构中各个顶点距离. 随模拟时间的增加, 峰高明显降低, 表明此时水合物的笼状结构受到破坏, 减少水分子的有序排列, 使得氧分布的无序程度加大. 后面两个峰也随模拟时间增加峰高减弱. 模拟进行 10 和 20 ps 时峰高变化不大, 此时 A 层水分子还是笼状结构, 模拟进行 30 ps 时, A 层开

始分解各峰高明显降低, 模拟进行到 40 ps 时, 第二、第三峰消失, 表明此时水合物已经完全分解成液态水和游离的甲烷分子. 同理, 分析水合物 A 层水分子中氢原子之间的 RDF($g_{H-H}(r)$) 和氧原子与氢原子之间的 RDF($g_{O-H}(r)$) 如图 5(b) 和 (c) 所示, 从图中各峰高的变化可以看出不同模拟时间水合物中水分子的排列规整情况和笼状结构被破坏的程度. 图 5(c) 中第一个峰高表示水合物中相邻水分子之间的氧原子与氢原子的距离, 即氢键距离, 其分布距离 r 为 0.175 nm. 从图 5(c) 中可以看出, 水合物中水分子之间氢键键长为 0.175 nm, 随着模拟时间增加第一个峰高逐渐降低, 表明水合物中水分子随分子运动氢键逐渐断裂, 氢键分布逐渐减少, 水分子摆脱氢键束缚, 笼状结构逐渐被破坏.

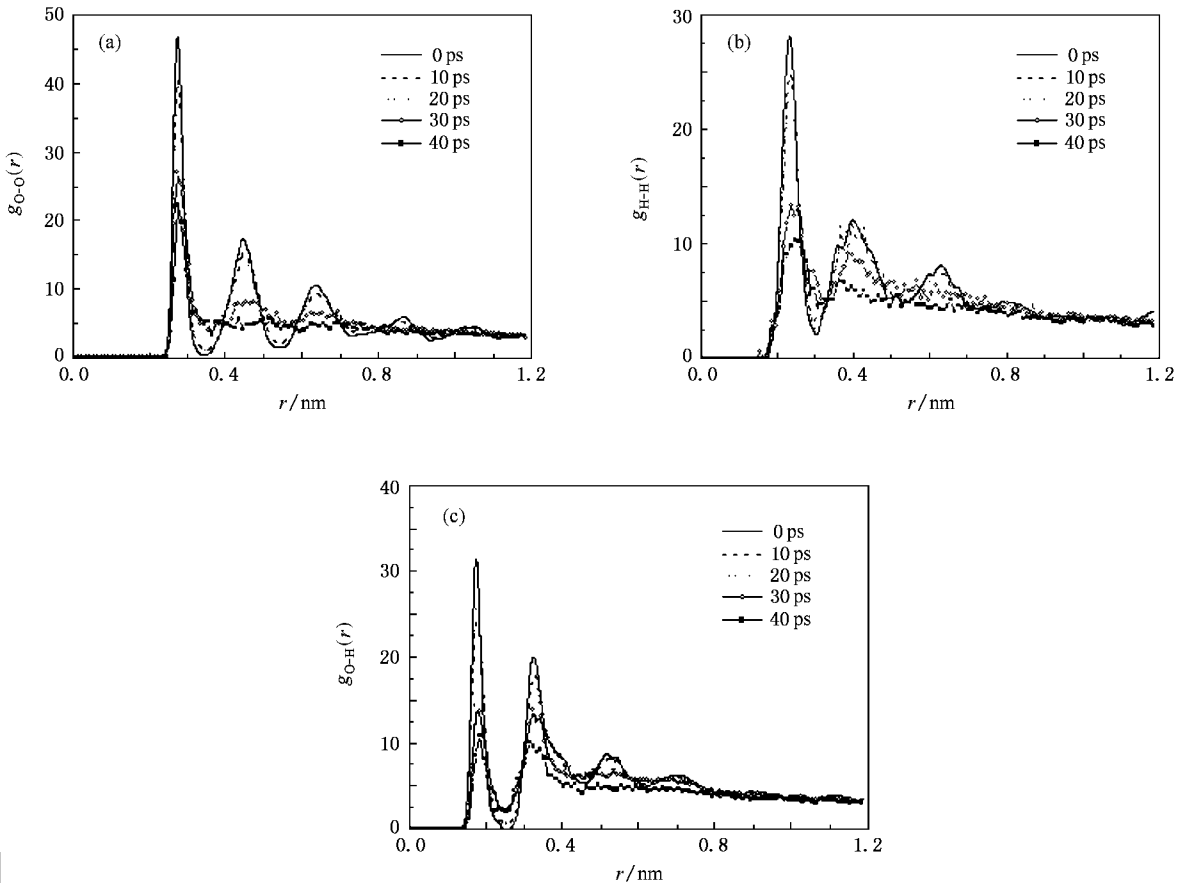


图 5 不同模拟时间水合物 A 层水分子中氧原子之间、氢原子之间和氧原子与氢原子之间的 RDF (a) 氧原子之间 RDF($g_{O-O}(r)$), (b) 氢原子之间的 RDF($g_{H-H}(r)$) (c) 氧原子与氢原子之间的 RDF($g_{O-H}(r)$)

图 6(a) 为模拟进行 20 ps 时水合物各层水分子中氧原子之间的 RDF. 从图 6(a) 中可以看出, $g_{O-O}(r)$ 各个峰高逐层递减, 表明水分子有序排列逐层减少, 笼状结构逐层受到破坏. C 层的 $g_{O-O}(r)$ 第

二、第三峰消失, 表明笼状结构完全被破坏, 水合物完全分解, 水分子呈液态分布. 同理, 分析模拟进行 20 ps 时水合物各层水分子中氢原子之间的 RDF($g_{H-H}(r)$) 和氧原子与氢原子之间的 RDF

($g_{O-H}(r)$) 如图 (b) 和图 (c) 所示, 从图中各峰高变化可以看出水合物各层在模拟进行 20 ps 时水分子的排列规整情况以及笼状结构被破坏的程度. 图 (c) 中第一个峰高表示氢键距离, 氢键键长为 0.175 nm, 模

拟进行 20 ps 时水合物从表层向内层水分子之间的氢键分布逐渐降低, 表明水分子从表层向内层氢键逐渐断裂, 水分子摆脱氢键束缚, 笼状结构逐层被破坏. 综上所述可知, 水合物是从晶体表面逐层分解的.

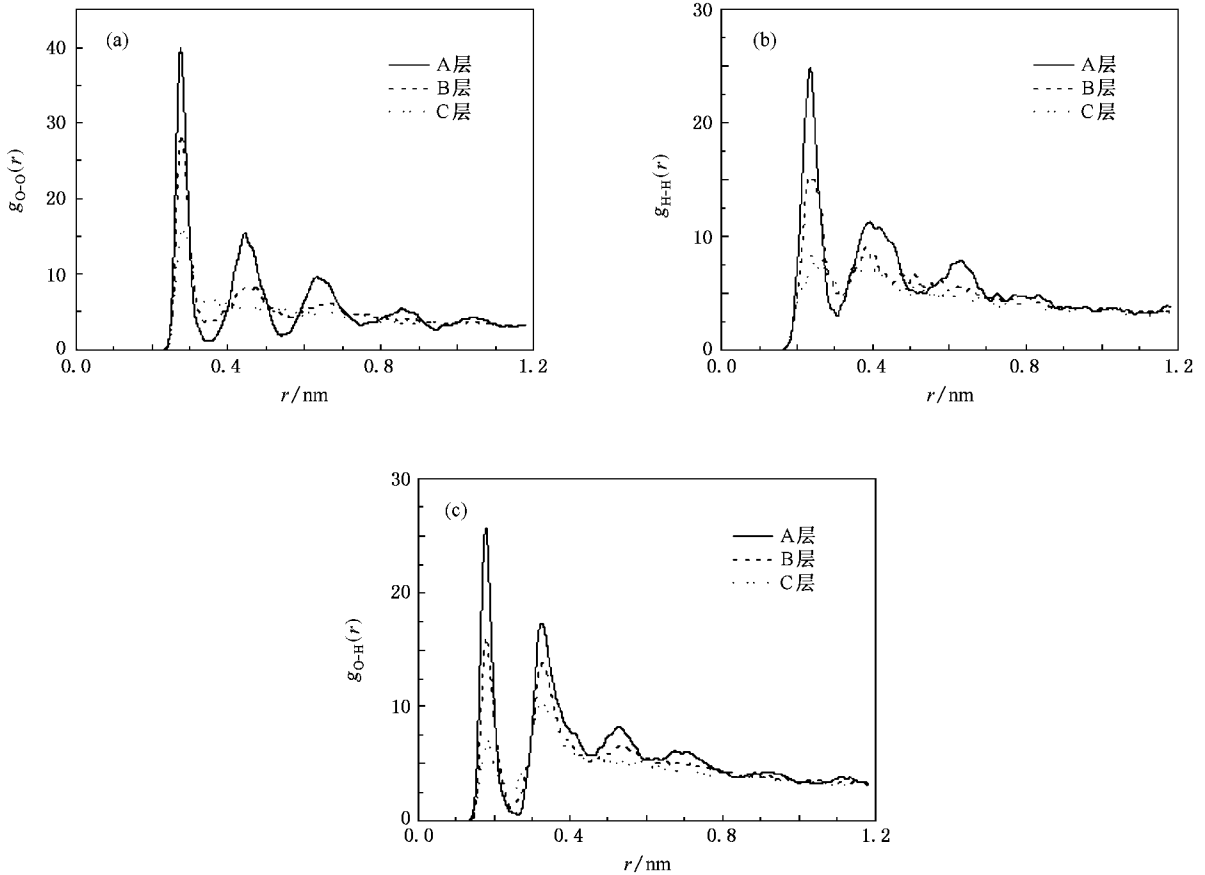


图 6 模拟进行 20 ps 时水合物各层水分子中氧原子之间、氢原子之间和氧原子与氢原子之间的 RDF (a) 氧原子之间的 RDF ($g_{O-O}(r)$) (b) 氢原子之间的 RDF ($g_{H-H}(r)$) (c) 氧原子与氢原子之间的 RDF ($g_{O-H}(r)$)

3.2.2. 浓度分布

从图 7 (a) 可以看出, 模拟进行 20—22.5 ps 为势能上升中间阶段, 最能体现分解过程, 因此分析模拟进行 20—22.5 ps 整个体系中水分子和甲烷分子沿 z 轴方向的浓度分布情况 (图 7). 从图 7 可以看出, A 层和 B 层水分子依规则分布, 各个峰高表示笼状结构表面水分子分布较多, 各个峰谷表示笼间空隙水分子分布较少, 以此对应甲烷在笼子间分布较多, 其波峰波谷正好与水分子分布相反. C 层中水分子分布不再有规则, 水合物表层水分子分布类似 D 层液态水分布, 表明 C 层水分子规则的笼状结构已经被破坏, 水合物分解成液态水. 甲烷分子在 C 层分布峰高明显降低, 同时 D 层中有少量甲烷分子分布, 表明甲烷分子从笼中释放, 扩散到液态水中, 水

合物开始分解.

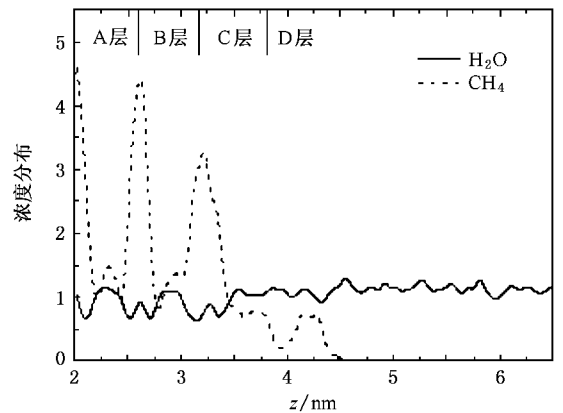


图 7 模拟进行 20—22.5 ps 时整个体系中水分子和甲烷分子的浓度分布

3.2.3. MSD

MSD 可以反映模拟体系是固态还是液态. 图 8 (a) 表示模拟进行 20—22.5 ps 时水合物各层水分子 MSD 与时间 t 的关系, 与文献 [22] 的结果一致. 从图 8(a) 可以看出, A 层水分子的 MSD 基本上成为一条平行于时间轴的直线, 表明 A 层水合物还处于笼状晶体结构, 水分子在相对固定的晶格点附近振动, MSD 不随时间变化. B 层 MSD 开始相对于时间轴倾斜, C 层和 D 层斜率明显增大, 表明水分子开始剧烈运动, 笼状结构坍塌, 水分子向外扩散, 体系呈现液态. 令图 8(a) 中直线方程为 $y = ax + b$, 其斜率为 a . MSD 表达式如下:

$$r^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (|r_i(t) - r_i(0)|^2). \quad (1)$$

自扩散系数 D 表达式^[23]如下:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} r^2(t). \quad (2)$$

斜率 a 表达式如下:

$$a = \frac{r^2(t)}{t}. \quad (3)$$

这里 $r(t)$ 是 i 原子在 t 时刻的位置, N 是原子总数. \cdot 表示所有原子在整个时间段的系综平均.

由 (1)–(3) 式可以推导出 D 与斜率 a 成正比. 计算得出各层 MSD 直线方程中斜率 a 为 $a_A = 0.00234 \text{ nm}^2 \cdot \text{ps}^{-1}$, $a_B = 0.00889 \text{ nm}^2 \cdot \text{ps}^{-1}$, $a_C = 0.03536 \text{ nm}^2 \cdot \text{ps}^{-1}$, $a_D = 0.04104 \text{ nm}^2 \cdot \text{ps}^{-1}$, 可比较得出水合物各层斜率的大小次序为 $a_D > a_C > a_B > a_A$. 推导出水合物各层 D 值为 $D_A = 0.39 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_B = 1.48 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_C = 5.89 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_D = 6.84 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 可比较得出水合物各层 D 值大小次序为 $D_D > D_C > D_B > D_A$, 表明水合物是逐层分解.

同理, 分析模拟进行 20—22.5 ps 时水合物各层甲烷分子的 MSD 与时间 t 的关系如图 8(b) 所示. 从图 8(b) 可以看出, A 层水分子的 MSD 基本上成为一条平行于时间轴的直线, 表明 A 层甲烷分子还处于笼状晶体结构中, 在笼中相对固定的位置附近振动, MSD 不随时间变化. B 层 MSD 开始相对于时间轴倾斜, C 层斜率明显增大, 表明甲烷分子开始剧烈运动向液态水分子扩散. 计算得出甲烷分子各层 D 值为 $D_A = 0.82 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_B = 2.34 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,

$D_C = 6.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 可比较得出甲烷分子各层 D 值大小次序为 $D_C > D_B > D_A$, 表明甲烷分子逐层扩散加大, 水合物是逐层分解的.

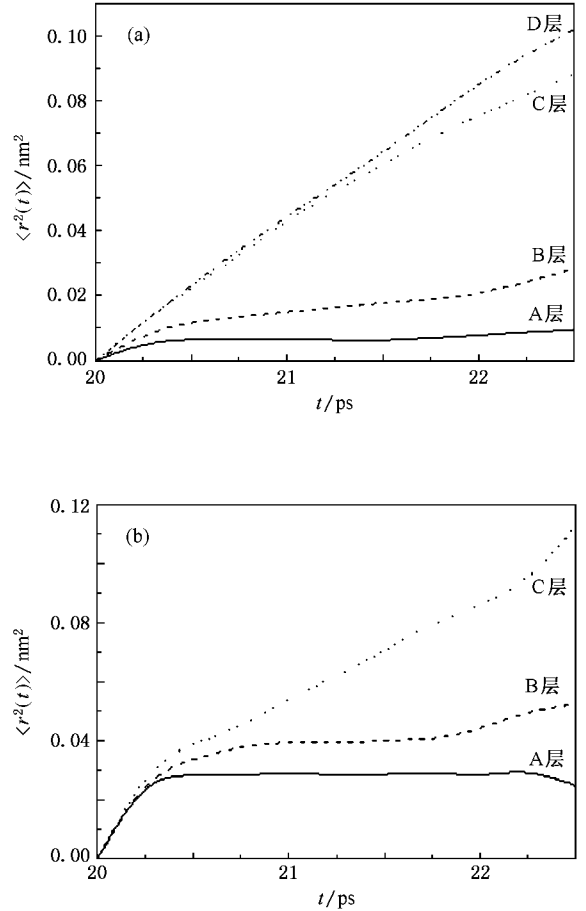


图 8 模拟进行 20—22.5 ps 时水合物各层水分子和甲烷分子的 MSD 与时间关系 (a) 水分子 (b) 甲烷分子

3.2.4. VAF

分析水合物 A 层水分子中氧原子的 VAF 如图 9 (a) 所示. 从图 9(a) 可以看出, 在模拟进行 100 ps 时氧原子振荡比模拟开始时强, 表明模拟前 A 层水分子类似晶体结构, 而模拟进行 100 ps 时添加 340 K 液态水后表面氧原子振荡平缓, 表明水分子呈液态, 水合物从固态溶解成液态. 同理, 图 9(b) 显示 A 层中甲烷分子的振荡随模拟时间增加趋于平缓, 甲烷分子从固态水扩散到液态水溶液.

3.3. 分解效果比较

注入 277 K 液态水体系, 模拟进行 100 ps 时势能随时间 t 的变化如图 10(a) 所示. 从图 10(a) 可以

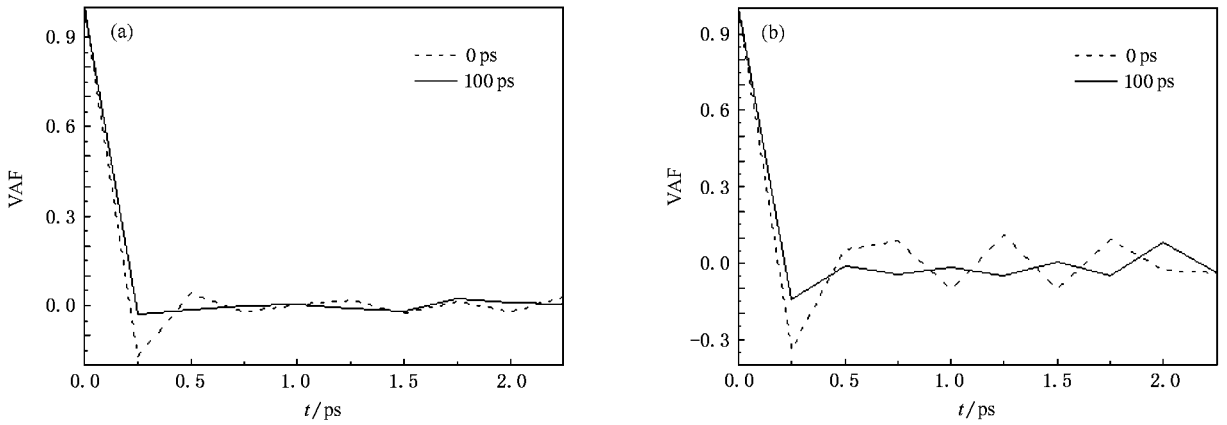


图9 A层水合物模拟前后的 VAF (a)水分子 (b)甲烷分子

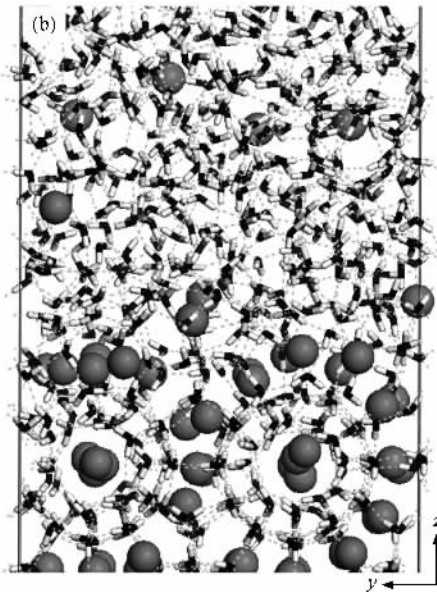
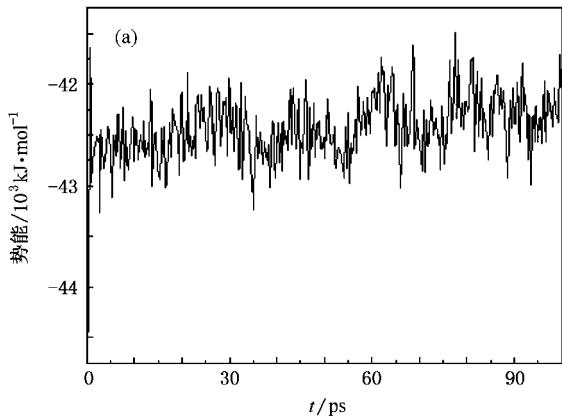


图10 注入 277 K 液态水体系模拟结果 (a) 模拟进行 100 ps 体系势能随时间变化 (b) 100 ps 时体系构象

看出, 势能随模拟时间增加而增大, 体系还处于势能缓慢上升阶段, 没有达到平衡. 势能值小于注入 340 K 液态水体系势能值, 表明此时水合物获得热能小于从注入 340 K 液态水获得的热能, 分子间运动相对较小, 笼状结构被破坏较慢. 图 10(b) 表示注入 277 K 液态水体系模拟进行 100 ps 时的构象, 其与图 3 中模拟进行 10 ps 时构象图相似, 表明此时水合物仅表层结构被破坏, 与注入 340 K 液态水相比水合物分解缓慢. 由此可知, 热激法促进水合物分解, 提高水合物分解速度.

4. 结 论

通过 MD 从微观角度分析甲烷水合物的分解机理, 分析热激法对水合物分解的促进作用. 模拟显示水合物表层与高温液态水接触, 表层水分子获得热能分子运动激烈, 摆脱水分子间的氢键束缚, 破坏水合物原有的水与水之间的氢键平衡, 进而破坏其稳定的笼状结构. 同时, 甲烷分子获得热能从笼子中挣脱, 向外体系扩散. 随着水分子的运动将表层热量通过分子碰撞传递给内层水分子, 水合物开始向内层分解. 从 SI 水合物表面水分子和甲烷分子浓度分布和水合物表层水分子的 MSD 分析, 得出水合物是逐层分解的结论. 对比注入 277 K 液态水体系模拟结果得出, 热激法促进水合物分解, 可提高水合物开采速度. 研究表明, MD 对于水合物的分解机理、水合物分解及开采的深入研究具有很好的作用.

- [1] Fang Y X , Jin X L , Li M B 2002 *China Offsh. Plat.* **17** 11 (in Chinese) [方银霞、金翔龙、黎明碧 2002 中国海洋平台 **17** 11]
- [2] Sloan E D 1998 *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (New York : Marcel Dekker. Inc.) p1
- [3] Zhang Z J , Yu X H , Zhang X J , Liu B 2005 *Natur. Gas. Ind.* **25** 128 (in Chinese) [张志杰、于兴河、郑秀娟、刘 博 2005 天然气工业 **25** 128]
- [4] Fan S S , Liang D Q , Chen Y 2003 *Mod. Chem. Ind.* **23** 1 (in Chinese) [樊栓狮、梁德青、陈 勇 2003 现代化工 **23** 1]
- [5] Yao B C 1998 *Mar. Geol. Quat. Geol.* **18** 11 (in Chinese) [姚伯初 1998 海洋地质与第四纪地质 **18** 11]
- [6] Chen D F , Wang M C , Xia B 2005 *Chin. J. Geophys.* **48** 165 (in Chinese) [陈多福、王茂春、夏 斌 2005 地球物理学报 **48** 165]
- [7] Yu X H , Zhang Z J , Su X , Chen F , Li Y 2004 *Ear. Sci. Front.* **11** 311 (in Chinese) [于兴河、张志杰、苏 新、陈 芳、李 杨 2004 地学前缘 **11** 311]
- [8] Ye A J , Sun J J , Jia N , Bai Y C 2005 *China Offsh. Oil Gas* **17** 138 (in Chinese) [叶爱杰、孙敬杰、贾 宁、白云成 2005 中国海上油气 **17** 138]
- [9] Handa Y P 1988 *Ind. Eng. Chem. Res.* **27** 872
- [10] Pooladi-Darvish M 2004 *J. Pet. Technol.* **56** 65
- [11] Li D L , Fan S S 2003 *Chem. Ind. Eng. Prog.* **22** 280 (in Chinese) [李栋梁、樊栓狮 2003 化工进展 **22** 280]
- [12] Zhu C Z , Zhang P X , Xu Q M , Liu J H , Ren X Z , Zhang Q L , Hong W L , Li L L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4795 (in Chinese) [朱才镇、张培新、许启明、刘剑洪、任祥忠、张黔玲、洪伟良、李琳琳 2006 物理学报 **55** 4795]
- [13] Geng C Y , Wang C Y , Zhu T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1320 (in Chinese) [耿翠玉、王崇愚、朱 2005 物理学报 **54** 1320]
- [14] Chen M J , Liang Y C , Li H Z , Li D 2006 *Chin. Phys.* **15** 2087
- [15] English N J , Johnson J K 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 244503
- [16] Dauber O P , Roberts V A , Osguthorpe D J , Wolff J , Genest M , Hagler A T 1988 *Proteins : Struct. Funct. Genet.* **4** 31
- [17] Storr M T , Taylor P C , Monfort J P , Eodger P M 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1569
- [18] Yan K F , Mi J G , Zhong C L 2006 *Acta Chim. Sin.* **64** 223 (in Chinese) [颜克凤、密建国、仲崇立 2006 化学学报 **64** 223]
- [19] Kirchner M T , Boese R , Billups W E , Norman L R 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 9407
- [20] Bernal J D , Fowler R H 1933 *J. Chem. Phys.* **1** 515
- [21] Wei C , Yu Z H 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 609
- [22] Hiroki N 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 16526
- [23] Zhang C G , Wang H , Zhang M X , Ma F C 2005 *J. Liaoning Univ.* **32** 111 (in Chinese) [张春光、王 号、张美霞、马风才 2005 辽宁大学学报 **32** 111]

Molecular dynamics simulation of methane hydrate dissociation by thermal stimulation^{*}

Yan Ke-Feng Li Xiao-Sen[†] Chen Zhao-Yang Li Gang Tang Liang-Guang Fan Shuan-Shi

(Guangzhou Institute of Energy Convision , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510640 , China)

(Received 31 October 2006 ; revised manuscript received 15 January 2007)

Abstract

Thermal stimulation on dissociation of methane hydrate was investigated with molecular dynamics simulation. The dissociation mechanism of methane hydrate with structure I was investigated systematically by injecting heated, liquid water of 340 K. The results showed that when the water molecules on hydrate surface are made in contact with high temperature liquid water, they obtain heat energy, and with the obtained energy the water molecules move intensively, breaking the hydrogen bond between water molecules, and destroy the clathrate structure. In addition, methane molecules that have obtained heat energy, break away from the clathrate and diffuse into liquid. Due to heat energy being transferred into inside layer from outside layer through collision between molecules, the hydrate is dissociated layer by layer. Comparing the effects of liquid water with different temperatures of 340 and 277 K on hydrate dissociation, it is concluded that the thermal stimulation promotes dissociation of the hydrate.

Keywords : methane hydrate, molecular dynamics simulation, thermal stimulation method

PACC : 8230L, 6185

^{*} Project supported by the " Hundred Talents Program " of Chinese Academy of Sciences and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 06020461).

[†] Corresponding author. E-mail : lixs@ms.giec.ac.cn