

用分子动力学模拟甲烷水合物热激法 结合化学试剂法分解*

颜克凤¹⁾ 李小森^{1)†} 陈朝阳¹⁾ 李 刚¹⁾ 李志宝²⁾

1) (中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

2) (中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

(2007 年 1 月 11 日收到, 2007 年 3 月 22 日收到修改稿)

用分子动力学模拟方法研究甲烷水合物的热激法, 化学试剂法, 以及热激法结合化学试剂法分解, 系统研究温度为 277 K 和 340 K 时添加液态水 (WTR) 和 30 wt% 乙二醇 (EG) 溶液对水合物分解的影响. 模拟显示 WTR 与水合物表面水分子形成氢键, 破坏水合物原有的氢键平衡, 造成笼状结构坍塌, 水合物分解. EG 分子中的羟基与水合物表面水分子形成氢键, 从而破坏原有的稳定结构, 造成水合物笼状结构被破坏, 达到促进水合物分解, 释放甲烷气体的效果. 比较温度为 277 K 和 340 K 时添加 WTR 和 30 wt% EG 溶液对水合物分解效果得出 $EG(340\text{ K}) > WTR(340\text{ K}) > EG(277\text{ K}) > WTR(277\text{ K})$, 热激法结合化学试剂法能更好促进水合物分解.

关键词: 甲烷水合物, 分子动力学模拟, 热激法, 化学试剂法

PACC: 8230L, 6185

1. 引 言

近年来, 自然界中在陆地的永久冻土地带和大陆边缘的海底深层砂砾中发现的天然水合物被认为是一种新型洁净优质能源^[1], 已经受到越来越多国家的重视. 全球蕴藏的天然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^[2]. 因此, 研究天然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.

天然水合物开采常用的方法有热激法、降压法和化学试剂法. 热激法是利用各种加热技术对水合物储层进行加热, 使温度高于水合物分解温度, 促使水合物分解. Handa^[3] 实验研究地层中的结构 I 型 (SI) 和结构 II 型 (SII) 气体水合物的分解热、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. 加拿大 Mallik 2L-38 井中约 17 m 厚的高饱和天然水合物层, 通入 5 days 热水循环后, 天然气以各种速率喷出, 最大流量达 1500

m^3/d 分解^[4]. 该方法开采速度较快, 但能量消耗大. 降压法是在一定的温度下, 降低水合物储层的压力到水合物相平衡压力以下, 使水合物发生分解. Yousif 等^[5,6] 在 Berea 岩芯中进行水合物的降压分解实验, 并提出移动边界模型描述水合物分解过程. Kono 等^[7] 在沉积物中进行天然水合物降压分解实验, 并得出水合物分解的表观动力学参数. 该方法不需昂贵的连续激发, 但水合物分解较慢. 化学试剂法使某些化学试剂 (盐水、甲醇、乙二醇 (EG) 和丙三醇等) 有效改变水合物形成的相平衡条件, 降低水合物稳定储存温度, 使水合物分解. Messoyakha 气田通过实验, 向含气体水合物的岩层注入诸如甲醇和氯化钙一类可扰动并阻止气体水合物形成的物质, 试验得出天然气产量有显著提高, 表明水合物分解速率得到提高^[8]. Kamath 等^[9] 在 1991 年研究抑制剂存在时水合物的分解. Kamath 和 Pati^[10] 提出一个统一的关联式用于计算甲烷水合物在不同化学试剂 (盐水、甲醇和 EG) 作用下的分解速率. Kawamura 等^[11] 研究冰点在 EG 和硅树脂油中甲烷水合物的分解. 该方法能降低能源消耗, 但费用太昂贵.

* 国家高技术研究发展计划 (863) 批准号 2006AA05Z319, 中国科学院“百人计划”和国家自然科学基金 (批准号 20676133) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn

以上三种方法均各有优缺点,将其结合能更好促进水合物开采.2004年,Pooladi-Darvish等^[12]提出用减压法和热激化法结合开采水合物的数值和物理模型.Sung等^[13]研究多孔岩石中的水合物的降压法和化学试剂法分解,并对分解后的气体和水的流动特性进行研究,同时利用电阻率的变化判断水合物的分解情况.目前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^[14-16].English等^[17]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,化学试剂法及热激法结合化学试剂法对水合物分解的模拟研究还未见报道.本文将通过MD模拟温度为277 K和340 K添加液态水(WTR)和添加30 wt% EG溶液的S I甲烷水合物的分解过程,分析水合物分解机理,比较热激法,化学试剂法,以及热激法结合化学试剂法对水合物的分解的影响.

2. 模拟方法及过程

模拟采用较精确的全原子模拟,在NVT系综条件下,选用相容化合价力场(CVFF)^[18],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

S I甲烷水合物结构搭建采用文献^[19, 20]水合物结构搭建方法.氧原子初始位置来源于X射线单晶衍射实验^[21],晶格中的氢原子排列是无序的,使用简单点电荷(simple point charge, SPC)势能模型控制水的相互作用,满足Bernal-Fowler规则^[22].控制水分子的H—O键长为0.09572 nm, H—O—H键角为104.52°^[23].S II甲烷水合物为含有552个水分子的 $2.379 \text{ nm} \times 2.379 \text{ nm} \times 3.568 \text{ nm}$ ($x \times y \times z$)正交晶胞,其中添加96个甲烷入空穴中(见图1(a)).

EG结构式为HO—CH₂—CH₂—OH,含有两个羟基和两个亚甲基.按结构式搭建不同EG构象,并进行优化.最终得到总能量最小结构最稳定构象,与文献^[24, 25]结构一致,选其作为EG构象进行下面模拟.搭建EG溶液 $2.379 \text{ nm} \times 2.379 \text{ nm} \times 3.573 \text{ nm}$ ($x \times y \times z$)正交晶胞,质量分率为30 wt%,其中EG分

子数为61,水分子数为490.将S I甲烷水合物和EG溶液结合搭建水合物与EG溶液的层状体系(见图1(b)).

同理搭建WTR体系,包含676个水分子, $2.379 \text{ nm} \times 2.379 \text{ nm} \times 3.573 \text{ nm}$ ($x \times y \times z$)正交晶胞.将S I甲烷水合物和WTR结合搭建水合物与WTR的层状体系(见图1(c)).

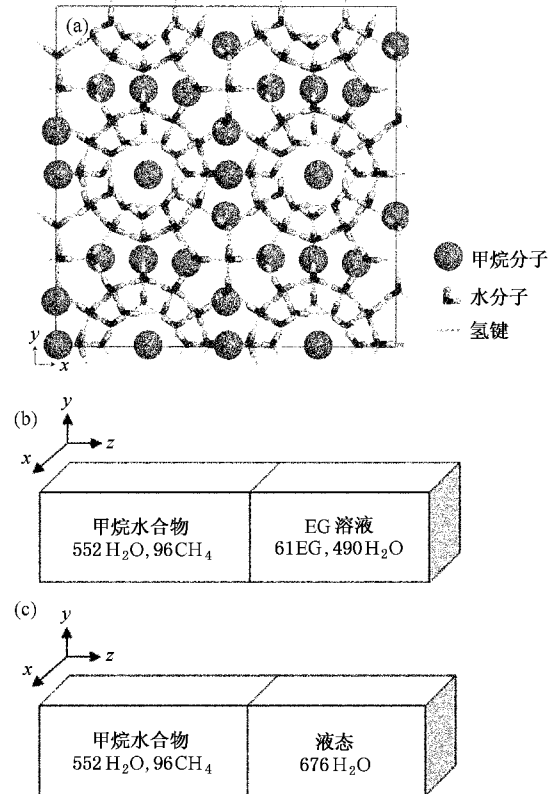


图1 模拟搭建结构 (a)S I水合物晶胞 xy 面构象 (b)搭建的添加EG溶液模拟体系 (c)搭建的添加WTR模拟体系

2.2. 模拟过程

首先对分子结构进行优化,通过计算电子运动状态和分布图像,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EG溶液层或WTR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(340 K)和400 ps(277 K)模拟.

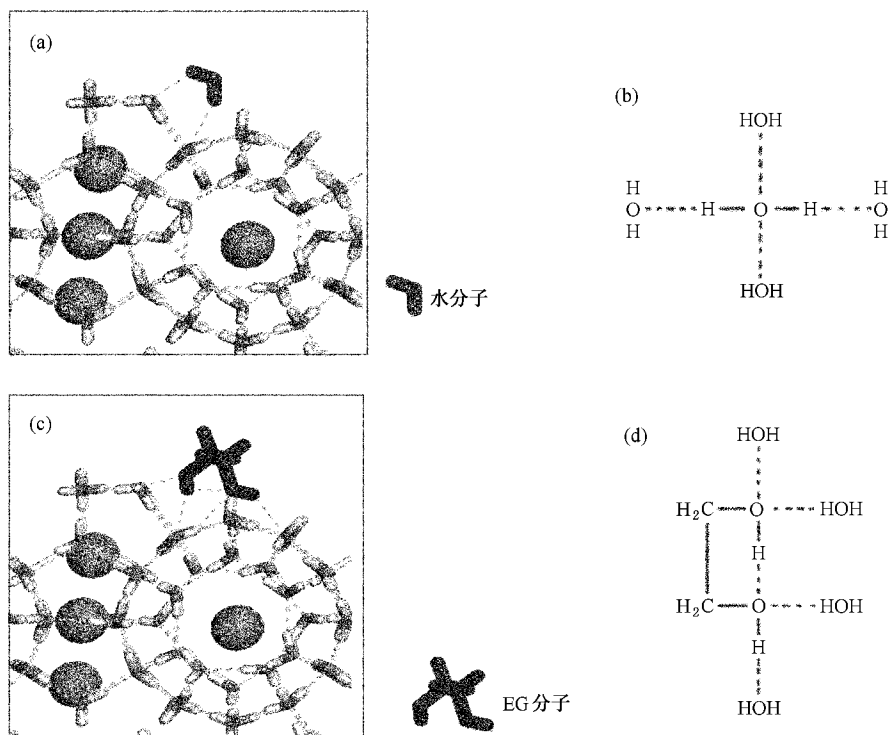


图2 单个 WTR 分子或 EG 分子与甲烷水合物形成氢键 (a) 单个 WTR 分子吸附在甲烷水合物表面构象图 (b) WTR 氢键配位数为 4 时表达式 (c) 单个 EG 分子吸附在甲烷水合物表面构象图 (d) EG 每个羟基氢键配位数为 3 时表达式

3. 结果与讨论

分子模拟得到最后的稳定构型,比较温度为 277 K 和 340 K 时模拟甲烷水合物构象变化,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(radial distribution function, RDF)分析 WTR 和 EG 溶液对水合物分解的影响,并分析甲烷水合物中水分子的均方位移(mean squared displacement, MSD),以及速度自相关函数(velocity autocorrelation function, VAF),同时对比温度为 340 K 和 277 K 的模拟结果.

3.1. 结构分析

WTR 中氧原子含有两个孤对电子,能与水合物表面水分子中氢原子形成氢键,同时,WTR 中氢原子与水合物表面水分子中氧原子的孤对电子形成氢键,吸附于水合物表面(见图 2(a)). WTR 的氢键配位数为 2—4,当配位数为 4 时 WTR 中质子氢键配位数为 2,氧原子氢键配位数为 2,此时与水合物表层水分子形成氢键配位数为 4,表达式如图 2(b)所示.

EG 含有两个羟基,极性较大的羟基与极性分子和极性基团有较强的亲和力,其与水分子之间有较强的相互作用.从分子结构来看,两个羟基与两个亚甲基相连形成 tGg' 构象^[24],两个亲水的羟基能与水分子相互吸引,形成氢键,两个厌水的亚甲基则位于远离水分子一侧(见图 2(c)).在 EG 分子中每个羟基的氢键配位数为 1—3,当氢键配位数为 3 时每个羟基上质子氢键配位数为 1,氧原子氢键配位数为 2.由于 EG 形成 tGg' 构象,其中一个羟基的质子与另一个羟基的氧原子之间形成氢键,因此一个 EG 分子与水合物表层水分子之间形成的氢键数为 4,表达式如图 2(d)所示.

MD 模拟中分子是在不停运动,氢键数也在不停变化,WTR 和 EG 分子的配位数均主要表现为 3,它们与水合物形成的氢键数均主要为 3,因此分析单个 WTR 分子和单个 EG 分子吸附在甲烷水合物表面的结合能和氢键能,见表 1.从表 1 中可以看出单个 EG 分子与水合物表层水分子的结合能和氢键能绝对值均高于单个水分子在水合物表层的吸附,表明 EG 分子与表层水分子之间结合能大于水分子之间结合能,能较强吸附在水合物表面.同时水合物

表层水分子与 EG 之间形成的氢键能大于其与水合物内层水分子之间形成的氢键能,表层水分子随分子的运动将被 EG 吸附摆脱内层水分子间的氢键束缚,破坏原有氢键平衡,使得水分子不满足冰的 Bernal-Fowler 规则^[22],离开原来的规则笼子,造成水合物表面笼状结构被破坏,水合物开始分解.因此得出结论:EG 分子对水合物的氢键破坏能力大于 WTR 分子.

表 1 WTR 和 EG 分子与甲烷水合物的结合能(E_{binding})和氢键能($E_{\text{H-bond}}$)

E	WTR	EG
$E_{\text{binding}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-57.26	-57.42
$E_{\text{H-bond}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-15.92	-19.92

分析各体系模拟整个过程的势能随时间变化,如图 3 所示.水合物分解是吸热过程,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.图 3(a)表示模拟温度为 277 K 添加 WTR 甲烷水合物体系整个过程的势能随时间

变化.WTR 随着分子运动与水合物表层水分子形成氢键,使得表层水分子与内层水分子之间原来氢键平衡被破坏,笼状结构逐渐坍塌,水合物开始分解.从图 3(a)中可以看出势能逐渐上升,由于分解缓慢,模拟进行 400 ps 势能仍处于上升阶段,未达到平衡.图 3(b)表示温度为 277 K 模拟添加 EG 溶液甲烷水合物体系整个过程的势能随时间变化.随着分子的运动,EG 吸附水合物表层水分子使其摆脱内层水分子间的氢键束缚,破坏原有氢键平衡,造成水合物表面笼状结构被破坏,水合物开始分解.从图 3(b)中可以看出,在大约模拟进行 0—280 ps 势能快速增加,达到 280 ps 后势能处于平衡波动,体系达到平衡.

同理图 3(c)为温度 340 K 添加 WTR 甲烷水合物体系模拟整个过程的势能随时间变化.随着温度升高,分子运动激烈,氢键破坏加速,水合物分解加快.从图 3(c)中可以看出,在模拟进行 0—35 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.图 3(d)表示温度 340 K 模拟添加 EG 溶液甲烷水合物体系整个过程的势能随时间变化.随温度

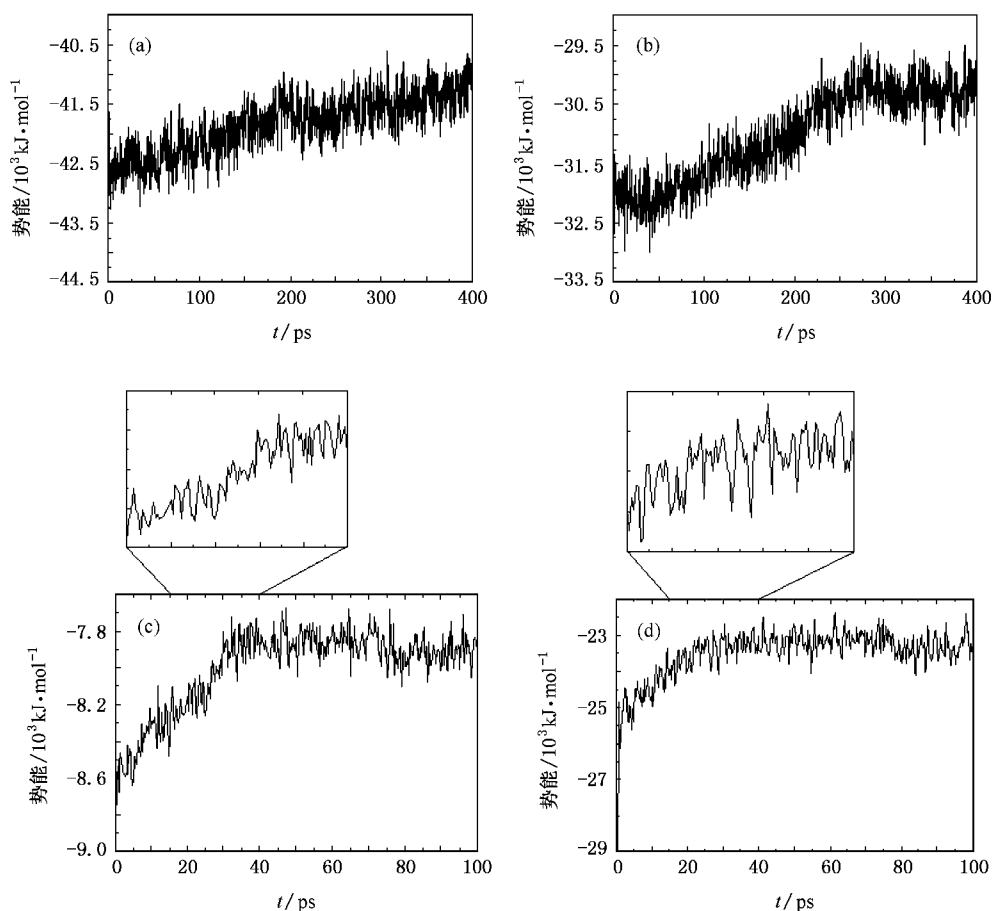


图 3 模拟各体系势能随时间变化 (a)注入温度 277 K 的 WTR 体系 (b)注入温度 277 K 的 EG 溶液体系 (c)注入温度 340 K 的 WTR 体系 (d)注入温度 340 K 的 EG 溶液体系

升高,分子运动剧烈,EG 分子破坏氢键能力大于 WTR 分子,水合物分解较快.从图 3(d)中可以看出,在模拟进行 0—25 ps 势能快速增加,达到 30 ps 后势能处于平衡波动,体系达到平衡.

从图 3(d)可以看出温度 340 K 添加 EG 溶液水合物主要分解过程是在模拟进行 0—30 ps,因此对比分析 30 ps 时,温度为 277 K 添加 WTR 或 EG 溶液水合物体系和温度为 340 K 添加 WTR 或 EG 溶液水合物体系的构象,如图 4 所示.图 4 上部表示添加 WTR 溶液的甲烷水合物体系,图下部表示添加 EG 的甲烷水合物体系,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,每层厚度为 0.6 nm.从图 4 中可以看出模拟进行 0 ps 时水合物中水分子与甲烷分子排列规整,笼状结构完整,水合物为晶体结构.模拟进行 30 ps 时温度为 277 K 添加 WTR 体系中水合物 C 层水分子之间的氢键平

衡受到破坏,水分子和甲烷气体排列出现混乱,笼状结构坍塌,表明水合物开始分解.同时温度 277 K 添加 EG 溶液体系中水合物 C 层水分子之间笼状结构被破坏,水分子排列混乱,甲烷气体从笼子中释放出,游离于 EG 溶液中,表明水合物开始分解.此时水合物 A 层和 B 层水分子在添加 WTR 体系或添加 EG 溶液体系中排列仍然规整.

同理从图 4 中可以看出,模拟进行 30 ps 时温度为 340 K 添加 WTR 体系中水合物 B 层和 C 层水分子笼状结构均受到破坏,水分子和甲烷分子排列无序, C 层甲烷分子向 WTR 扩散,水合物分解.其中看出水合物 A 层水分子仍然排列有序,笼状结构没有完全被破坏,表明水合物还未分解完全.模拟进行 30 ps 时温度为 340 K 添加 EG 溶液体系中笼状结构完全被破坏,水合物完全分解成液态水分子和甲烷分子的混合物.

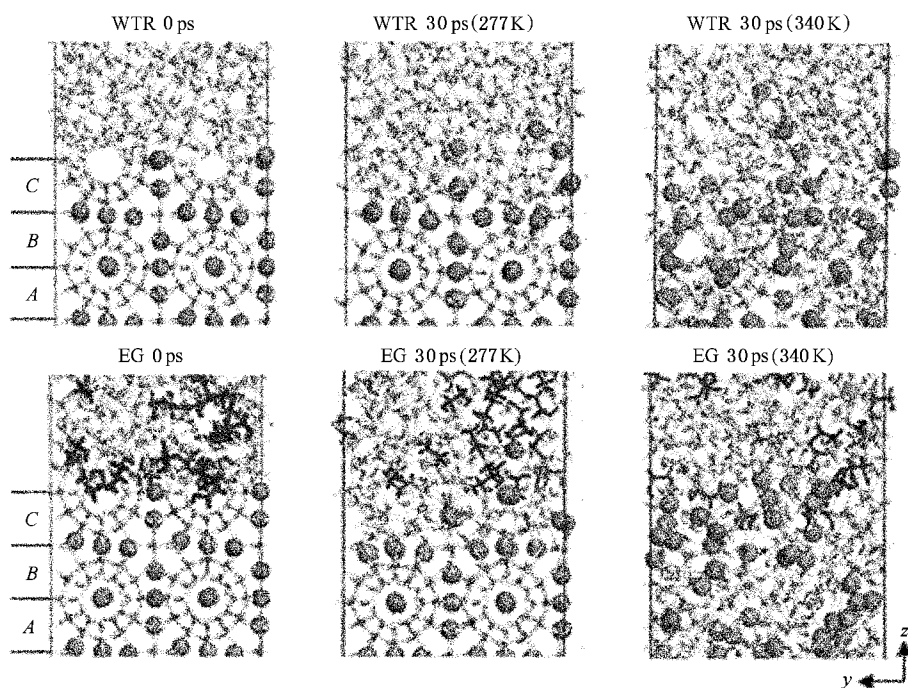


图 4 添加 WTR 体系(图上部分)和添加 EG 溶液体系(图下部分)在模拟进行 0 ps 和 30 ps 的构象图

综上所述,热激法中水合物表层水分子与 340 K 高温 WTR 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,笼状结构被破坏.甲烷分子也获得热能后分子运动激烈,从破坏的笼子中挣脱,向高温 WTR 体系扩散.化学试剂法中 EG 分子含有两个极性较大的羟基,能与水分子形成较强的氢键吸附于甲烷水合物表面,破坏水合物原有稳定结构,使得水合物分解.同时 EG 分子对水合物

的氢键破坏能力大于水分子,促进水合物分解.热激法结合化学试剂法水合物中水分子既获得热能分子运动加速,又受到 EG 分子极性较强的羟基的吸引氢键被破坏加速,因此热激法结合化学试剂法能更快促进水合物分解.

3.2. 性质分析

3.2.1. RDF

分析模拟进行 30 ps 时整个水合物(包含 A 层、B 层和 C 层)中水分子的 RDF,如图 5 所示.图 5(a)表示模拟进行 30 ps 时水合物中水分子的氧原子之间的 RDF($g_{O-O}(r)$),从图 5(a)中可以看出第一个峰为水合物中氧原子之间主要分布距离 r 为 0.275 nm,既是笼状结构中各个顶点距离.模拟进行 30 ps 时温度为 277 K 和 340 K 添加 WTR 或 EG 溶液体系的 $g_{O-O}(r)$ 峰高明显比 S I 水合物低,表明水合物的笼状结构受到破坏,减少水分子有序排列,使得氧分布的无序程度加大,水合物分解.同时表明热激法和化学试剂法均能促进水合物分解.比较模拟进行 30 ps 时温度为 277 K 和 340 K 添加 WTR 或 EG 溶液体系的 $g_{O-O}(r)$ 峰高次序是 WTR(277 K) > EG(277 K) > WTR(340 K) > EG(340 K).水合物分解程度与水分子的无序度大小成正比,与 g_{O-O} 峰高低成反比,因此得出水合物分解程度次序为 EG(340 K) > WTR(340 K) > EG(277 K) > WTR(277 K).其中从图 5(a)可以看出模拟进行 30 ps 时温度为 340 K 添加 EG 溶液体系的 g_{O-O} 除第一峰外,其他各峰均消失, $g_{O-O}(r)$ 类似液态水^[17],表明此时水分子呈液态水分布,水合物完全分解.

同理,图 5(b)和 5(c)分别表示甲烷水合物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($g_{O-H}(r)$).从图 5(b)和 5(c)中各峰高变化可以看出模拟进行 30 ps 时不同温度下不同体系水合物中水分子的排列规整情况,笼状结构被破坏程度.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 $g_{O-H}(r)$ 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.水合物分解程度与水分子之间氢键数成反比,因此水合物分解程度与 $g_{O-H}(r)$ 峰高成反比.从图 5(c)中可以看出水分子之间 $g_{O-H}(r)$ 峰高次序为 WTR(277 K) > EG(277 K) > WTR(340 K) > EG(340 K),从而推导出水合物分解程度次序为 EG(340 K) > WTR(340 K) > EG(277 K) > WTR(277 K).

综上所述,得出结论:热激法和化学试剂法均能促进水合物分解,水合物分解程度次序为 EG(340 K) > WTR(340 K) > EG(277 K) > WTR(277 K),表明热激法结合化学试剂法更能促进水合物分解.

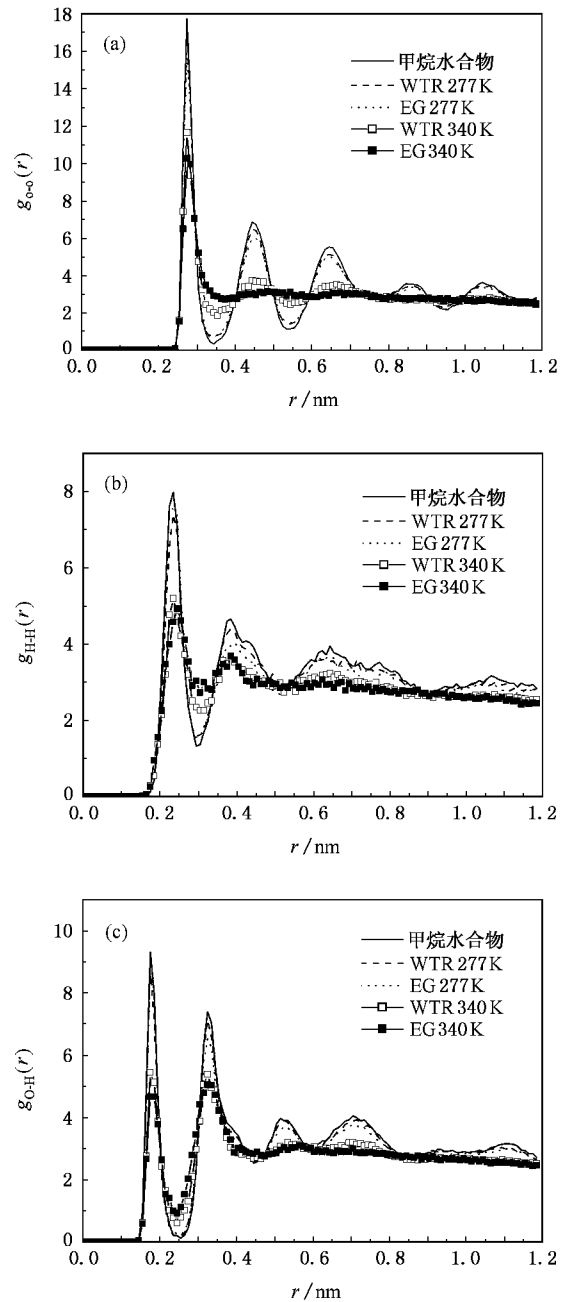


图 5 各体系整个水合物(含 A 层、B 层和 C 层)中水分子的氧原子之间、氢原子之间、氧原子与氢原子之间的 RDF (a) 氧原子之间 RDF($g_{O-O}(r)$) (b) 氢原子之间的 RDF($g_{H-H}(r)$) (c) 氧原子与氢原子之间的 RDF($g_{O-H}(r)$)

3.2.2. MSD

图 6(a)表示模拟进行 25—30 ps 整个水合物(包含 A 层、B 层和 C 层)中水分子的 MSD 与时间的关系.从图 6(a)中可以看出模拟进行 25—30 ps 时 S I 甲烷水合物中水分子的 MSD 为与 x 轴平行的直线,其斜率接近于 0,表明此时水分子处于笼状结构,在平衡位置振动,水合物未分解.温度为 277 K 和 340

K 添 WTR 和 EG 溶液体系中水合物水分子的 MSD 均为与 x 轴倾斜的直线,斜率大于 0,表明在水合物已经开始分解,水分子摆脱氢键束缚,笼状结构开始坍塌.其中温度为 340 K 添加 EG 溶液体系水合物水分子的 MSD 倾斜度最大,与文献 [26] 中液态水 MSD 相同,表明此时水合物完全分解,水分子呈液态扩散.令图 6(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^[27]如下:

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

斜率 a 表达式如下:

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

式中 $r(t)$ 是 i 原子在 t 时刻的位置, N 是原子总数.

代表所有原子在整个时间段的系综平均.

由 (1)(2) 和 (3) 式可以推导出 D 与斜率 a 成正比, 计算推导出各体系的 D , 见表 2. 从表 2 中可比较出各体系 D 大小次序为 $D_{EG(340\text{K})} > D_{WTR(340\text{K})} > D_{EG(277\text{K})} > D_{WTR(277\text{K})}$.

同理分析模拟进行 25—30 ps 各体系甲烷分子的 MSD 与时间的关系, 如图 6(b) 所示. 从图 6(b) 中可以看到模拟进行 25—30 ps 时 S I 甲烷水合物中甲烷分子的 MSD 基本上成为一条平行于时间轴的直线, 表明甲烷分子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. 温度为 277 K 和 340 K 添 WTR 和 EG 溶液体系中水合物甲烷分子的 MSD 均为与 x 轴倾斜的直线, 斜率大于 0, 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体系 D , 见表 2, 可比较出甲烷分子各体系 D 大小次序为 $D_{EG(340\text{K})} > D_{WTR(340\text{K})} > D_{EG(277\text{K})} > D_{WTR(277\text{K})}$. 综合分析, 热激法结合化学试剂法水合物分解最快.

表 2 模拟 25—30 ps 各体系水合物中水分子和甲烷分子的自扩散系数 $D/10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

	$D_{SI \text{ hydrate}}$	$D_{WTR(277\text{K})}$	$D_{EG(277\text{K})}$	$D_{WTR(340\text{K})}$	$D_{EG(340\text{K})}$
H_2O	0.07286	0.27	0.463	2.8983	5.043
CH_4	0.06003	0.0721	0.2517	2.175	6.1483

3.2.3. VAF

分析模拟进行 25—30 ps 各体系整个水合物(包含 A 层、B 层和 C 层)的水分子中氧原子的 VAF, 如

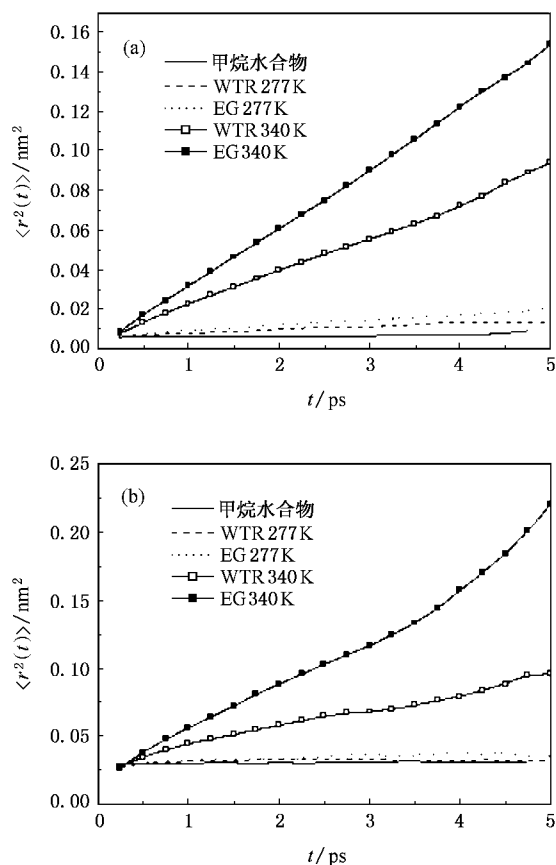


图 6 模拟进行 25—30 ps 各体系整个水合物(含 A 层、B 层和 C 层)中水分子和甲烷分子 MSD 与时间的关系 (a) 水分子 (b) 甲烷分子

图 7 所示. 从图 7 中可以看出在模拟 S I 甲烷水合物中氧原子振荡较强, 表明水分子类似晶体结构. 从图 7 在 0.2—0.6 ps 区间的放大图中可以比较看出温度为 277 K 和 340 K 添 WTR 和 EG 溶液体系的 VAF 振荡均比 S I 甲烷水合物逐渐减弱, 表明水分子逐渐从固态结构向液态结构过渡, 其振荡强弱次序为 $WTR(277\text{K}) > EG(277\text{K}) > WTR(340\text{K}) > EG(340\text{K})$, 其中温度为 340 K 添加 EG 溶液体系的 VAF 振荡最平缓, 几乎为一直线, 表明此时水合物中水分子呈液态, 水合物从固态完全溶解成液态, 水合物分解最快.

4. 结 论

通过 MD 从微观角度分析热激法, 化学试剂法以及热激法与化学试剂法结合的甲烷水合物分解机理, 分析温度为 277 K 和 340 K 添加 WTR 和 30 wt% EG 溶液对 S I 甲烷水合物分解的促进作用. 模拟显

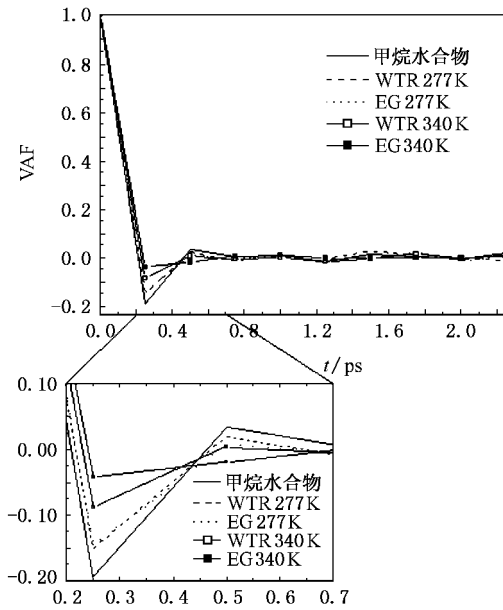


图 7 模拟进行 30 ps 各体系整个水合物 (含 A 层、B 层和 C 层) 中水分子的 VAF

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,水合物开始分解. EG 含有的两个羟基,能吸附于甲烷水合物表面与甲烷水合物中的水分子形成较强的氢键,将表面水分子吸引,破坏甲烷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,达到促使晶体分解的效果.从甲烷水合物中水分子的 RDF,水合物中水分子和甲烷分子的 MSD,水合物中水分子的 VAF,可以得出热激法,化学试剂法以及热激法结合化学试剂法均能促进甲烷水合物分解,水合物分解的快慢次序为 EG (340 K) > WTR(340 K) > EG(277 K) > WTR(277 K). 其中热激法结合化学试剂法促进水合物快速分解速度最快,能提高水合物开采效率.

- [1] Solan E D 2003 *Nature* **426** 353
- [2] 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]
- [3] Handa Y P 1988 *Ind. Eng. Chem. Res.* **27** 872
- [4] 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]
- [5] Yousif M H, Li P M, Selim M S, Sloan E D 1990 *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **8** 71
- [6] Yousif M H, Abass H H, Selim M S, Sloan E D 1991 *SPE Reserv. Eng.* **6** 69
- [7] Kono H O, Narasimhan S, Song F, Smith D H 2002 *Powder Technol.* **122** 239
- [8] Zhang Z J, Yu X H, Zheng 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]
- [9] Kamath V A, Mutalik P N, Sira J H, Patil S L 1991 *SPE Form. Eval.* **6** 477
- [10] Kamath V A, Patil S L 1993 *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **715** 463
- [11] Kawamura T, Sakamoto Y, Ohtake M, Yamamoto Y, Komai T, Haneda H, Yoon J H 2006 *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** 360
- [12] Pooladi-Darvish M, 2004 *J. Pet. Technol.* **56** 65
- [13] Sung W, Lee H, Kim S, Kang H 2003 *Energ Sour.* **25** 845
- [14] Zhu G 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]
- [15] 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]
- [16] Chen M J, Liang Y C, Li H Z, Li D 2006 *Chin. Phys.* **15** 2087
- [17] English N J, Johnson J K 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 244503
- [18] Dauber O P, Roberts V A, Osguthorpe D J, Wolff J, Genest M, Hagler A T 1988 *Proteins: Struct, Funct, Genet.* **4** 31
- [19] Storr M T, Taylor P C, Monfort J P, Eodger P M 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1569
- [20] 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]
- [21] Kirchner M T, Boese R, Billups W E, Norman L R 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 9407
- [22] Bernal J D, Fowler R H 1933 *J. Chem. Phys.* **1** 515
- [23] Wei C, Yu Z H 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 609
- [24] Gubskaya A V, Kusalik P G 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 7151
- [25] Gubskaya A V, Kusalik P G 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 7165
- [26] Hiroki N 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 16526
- [27] 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 in conjunction with chemical injection method^{*}

Yan Ke-Feng¹⁾ Li Xiao-Sen^{1)†} Chen Zhao-Yang¹⁾ Li Gang¹⁾ Li Zhi-Bao²⁾

1) *Guangzhou Institute of Energy Conversion, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China*

2) *Institute of Process Engineering, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

(Received 11 January 2007; revised manuscript received 22 March 2007)

Abstract

The characteristics of methane hydrate dissociation in the presence of thermal stimulation, chemical injection, and thermal stimulation in conjunction with chemical injection method were investigated by molecular dynamics simulation. The effect of the injection of liquid water (WTR) and 30 wt% ethylene glycol (EG) solution at 277 K and 340 K on methane hydrate dissociation was studied. The results showed the hydrogen bonds between WTR molecules and the water molecules on the hydrate surface were formed, which destroyed the original hydrogen bond balance of the hydrate. Therefore, the clathrate structure of hydrate collapsed, and the hydrate dissociated. The hydrogen bonds were formed obviously between hydroxyl groups of EG molecules and the water molecules on the hydrate surface; this caused the original stable clathrate structure of the hydrate to be destroyed and collapse, and, furthermore, promoted the dissociation of the methane hydrate and the release of methane gas. Compared with the effects of injecting WTR and 30 wt% EG solution at 277 K and 340 K on the dissociation of methane hydrate, the effectiveness was found to be: $EG(340\text{ K}) > WTR(340\text{ K}) > EG(277\text{ K}) > WTR(277\text{ K})$. The thermal stimulation in conjunction with chemical injection method can more effectively promote the dissociation of hydrate.

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

PACC: 8230L, 6185

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA05Z319), the "Hundred Talents Program" of the Chinese Academy of Sciences and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20676133).

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