chem.scichina.com



甲烷水合物分解及自保护效应的分子动力学模拟

丁丽颖^{©②}, 耿春宇^{©②}, 赵月红[©], 何险峰[©], 温浩^{©*}

- ① 中国科学院过程工程研究所多相反应重点实验室、北京 100080;
- ② 中国科学院研究生院, 北京 100049
- * 联系人, E-mail: hwen@home.ipe.ac.cn

收稿日期: 2007-06-27; 接受日期: 2007-08-03

国家自然科学基金创新群体资助项目(批准号: 20221603)

摘要 采用分子动力学(MD)方法,在温度 T=240,260,280 和 300 K 的条件下模拟了 I 型甲烷水合物晶体的分解过程.研究发现,水合物分解后将在相界面上形成一层"准液膜",准液膜中水分子的结构性质、空间取向和动力学性质均出现由"似晶"到"似液"的渐变过程.在水合物分解过程中,准液膜的存在对水分子和甲烷分子的扩散形成传质阻力.由于甲烷分子必须穿过准液膜才能进入气相,准液膜的传质阻力抑制了甲烷分子向气相的扩散过程,致使水合物的分解速率随之降低,从而产生自保护效应.当温度低于水的冰点时,准液膜中水分子的"似晶"程度较高,准液膜的传质阻力较大,自保护效应较明显.当温度高于水的冰点时,准液膜中水分子的"似液"程度较高,准液膜的传质阻力显著下降,水合物的自保护效应明显减弱.

关键词 气体水合物 分解 自保护效应 分子动力学

天然气水合物是以甲烷为主的烃类气体与水在高压低温条件下形成的非化学计量的、外观似冰的包合物 $^{\square}$,当甲烷含量超过99.9%时又称为甲烷水合物.其中,水分子(主体分子)之间通过氢键相互作用构成晶穴,气体分子(客体分子)填充于晶穴中,主体分子与客体分子之间存在范德华相互作用.目前已知的天然气水合物的主要晶体结构类型有 I型(2(5 12)6(5 12 6 2))、 II型(16(5 12)8(5 12 6 4))和H型(3(5 12)2(4 3 5 6 6 3)1(5 12 6 8)).

天然气水合物的研究最初是为了解决因水合物导致的油气管线的堵塞问题. 20世纪60年代以来,人们陆续在海洋和极地地层发现了丰富的天然气水合物矿藏,引起了全世界的普遍关注. 此外,人们也对水合物技术用于气体储运 [2.3]、混合气体分离 [4]、CO₂ 深海储存 [5] 进行着积极的探索.

为此,人们在水合物结构、理化性质、相平衡、 生成和分解动力学等方面开展了大量的实验和理论 研究 [6-9]. 由于水合物的生成和分解过程在宏观上涉及气、液、固三相,在微观上涉及主客体分子之间的相互作用,微观机理复杂,实验测定困难,因此,水合物的生成和分解动力学问题仍是当前研究的难点.最近的实验还发现,在 255~272 K时,水合物分解速率极为缓慢,可保持 1~2 年不分解,这种现象被称为水合物的自保护效应 [10],但目前对其产生的机理还不甚了解.

应用分子模拟技术可以表现现代实验手段尚难考察的某些物理现象和过程,在分子水平上深入剖析物质结构及其变化规律,分子模拟因此又被称为"计算机实验". Rodger[11]曾采用分子动力学(molecular dynamics, MD)方法研究客体分子对 I 型甲烷水合物稳定性的影响,指出没有客体分子支撑的水合物晶格是不稳定的;梅东海等对H型水合物的MD模拟则进一步指出,只有当大、小晶穴同时被客体分子 [13]占据时,H型水合物晶体才能保持稳定 [12];

王璐琨等 [13]用MD方法计算了H型水合物和冰的导热系数; Rodger等 [14.15]采用MD方法研究了 I 型甲烷水合物的气固相界面,发现相界面处存在各向异性,并指出水合物存在"记忆效应"的原因是水合物分解后仍有大量未及时逸出的甲烷分子滞留在水中,与水合物的亚稳态结构无关. Moon等模拟了I型水合物的气液相界面,并观察到水合物的成核和生长过程. 他们指出,水中的五元环结构是水合物成核过程中极为重要的因素 [16.17]. Kuznetsova等 [18]采用MD方法计算了二氧化碳和水在 284.5 和 298 K下气/液、液/液相界面的表面张力,获得了与实验值基本吻合的计算结果.

为进一步了解水合物的分解过程和水合物自保护效应的机理,本文采用分子动力学方法考察在温度 T=240,260,280 和 300 K下, I型甲烷水合物的分解过程,通过分析水合物分解过程的各种微观特征,以求认识甲烷水合物自保护效应的可能机理.

1 模拟体系和模拟方法

本文构建的甲烷水合物表面模拟体系由气相和固相两部分组成,气相为128个随机分布的甲烷分子,固相为2×2×4个 I型甲烷水合物晶胞, x, y, z 方向均采用周期边界条件.

整个模拟体系的构建过程分两步进行. 首先,构建如图 1 所示的含 368 个水分子和 64 个甲烷分子的 2×2×2 个 I 型甲烷水合物晶胞,各分子的初始位置根据 X射线衍射实验 [19]的结果确定. 采用周期边界条件,在温度 T = 250 K,压力p = 20 bar (1bar=10⁵ Pa)的条件下,进行等温等压模拟.模拟时间长度取为 300 ps,模拟时间步长为 1 fs,其中 150 ps用于使体系达到平衡.在此温度和压力条件下,最终可获得结构稳定的甲烷水合物构象和各原子的坐标.将此模拟体系中所有分子的空间位置坐标沿z轴复制一次,得到由 2×2×4 个 I 型甲烷水合物晶胞构成的模拟体系,将其作为水合物相.然后,将 128 个甲烷随机地放置于水合物相上方的真空部分作为气相,并令气相空间与水合物相的长、宽、高都相同.这样,就可得到如图 2 所示的模拟体系的初始构象.

为考察分解过程中水合物相表面分子的结构和动力学性质的变化,本文将水合物相沿 z 轴方向划分为 8 个平行于相界面的等间距切片层(Laver),自上而

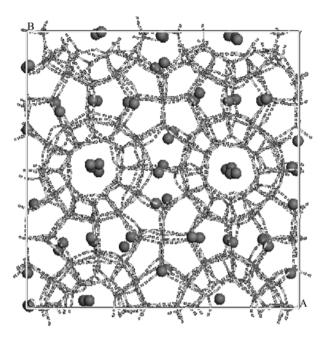


图 1 本文采用的 I 型甲烷水合物模拟体系

下顺序标记为"A", "B", "C", …, "H", 每层厚约5.9 Å(1 Å=0.1 nm), 相当于半个水合物晶胞的长度, 如图 2 所示. 由于采用周期边界条件, 因此在本文中只需讨论 A~D 层的情况.

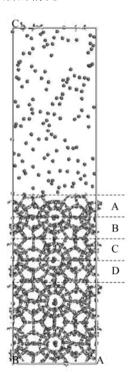


图 2 本文采用的甲烷水合物表面模拟体系

本文采用Lennard-Jones势能模型描述甲烷分子之间、甲烷分子与水分子之间的相互作用,采用SPC/E势能模型 [20] 描述水分子之间的相互作用.SPC/E势能模型将分子间势能表达为长程静电相互作用和短程范德华相互作用的贡献

$$u(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6 \right], \quad (1)$$

式中, r_{ij} 和 $u(r_{ij})$ 分别为水分子i与水分子j之间的距离和相互作用势, q_i 为水分子i的电荷数, ε_0 为真空电容率, ε 和 σ 为Lennard-Jones参数. 本文对各分子间的Lennard-Jones作用项采用截断球近似,截断距离为 11.0 Å. 长程静电力采用Ewald加和法计算,采用Lorentz-Berthelot混合规则表达交互作用参数. 表 1给出了各分子间的Lennard-Jones势能参数 [21].

表 1 本文采用的 Lennard-Jones 势能参数

	$\varepsilon/\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$	σ /Å
0—0	0.65	3.166
CH_4 — O	0.89	3.448
CH ₄ —CH ₄	1.23	3.73

本文采用 DL-POLY 模拟软件进行分子动力学模拟,采用蛙跳法进行运动方程的积分,并采用Shake 算法处理键长键角约束.

需要说明的是,采用上述方法建立的模拟体系将不可避免地遇到个别分子的位置过于接近甚至重叠的情况,此时将可能出现因体系构象能过高而使模拟突然中断的情形.因此,还需对该模拟体系进行松弛处理.

首先,保持模拟体系中的水分子固定不动,只允许甲烷分子运动,分别在温度 T=240,260,280 和 300 K 的条件下进行等温等容模拟,模拟时间长度为 30 ps,其中 10 ps 用于使体系达到平衡. 然后,解除对水分子的约束,在相同条件下对模拟体系进行等温等容模拟,模拟时间长度为 4 ns,其中 1 ns 用于使体系达到平衡.

2 结果与讨论

2.1 最终平衡构象与 z 向原子密度分布(z density profile)

图 3 给出了温度T=240, 260, 280 和 300 K时模拟

体系的最终平衡构象. 从图中可以看出,当水合物发生分解时,邻近表面的水分子发生重组,在水合物晶体表面形成厚度不同的"准液膜"(quasi-liquid layer). 温度 $T \le 260$ K时,在相界面附近水合物只发生了轻微分解. 温度 $T \ge 280$ K时,准液膜的厚度明显增大. 温度 T = 300 K时,水合物相完全失稳,表现出主体相分离的特征 [22].

为进一步考察 T=260 和 280 K 时准液膜的厚度与生成速率,计算了氧原子的 z 向密度分布. z 向原子密度分布是指在整个模拟期间,模拟体系中某种原子在各切片层中沿z方向的平均数量. z 向原子密度分布可以表达为

$$L_x L_y \int_{-L_z/2}^{L_z/2} \rho_i(z) dz = N_i,$$
 (2)

式中, $\rho_i(z)$ 是第 i 种原子在距离 z 处的密度分布, N_i 是体系中第 i 种原子的总数, L_x , L_y 和 L_z 分别为模拟盒子在 x, y 和 z 方向的长度.

z向原子密度分布的一个重要特点是它对邻近界面处体系结构的微小变化非常敏感,能够准确地反映体系的状态是"似液"还是"似晶".

图 4 和图 5 分别给出了在温度 T = 260 和 280 K 时, 体系中氧原子和碳原子的 z 向原子密度分布. 从 图中可以看出, 在稳定的水合物相, 氧原子和碳原子 的密度分布均呈现规则的周期性变化的特征. 在每 个切片层中, 氧原子密度分布表现为一个单峰和一 个双重峰(twin peak), 碳原子密度分布则表现为一高 一低两个单峰. 在邻近水合物相界面处, 由于水合物 发生分解, 上述特征将明显削弱甚至消失, 标志着相 界面处准液膜的形成. 当 T = 260 K 时, 准液膜厚度 约为 9 Å, 即在模拟时间长度内, 准液膜的平均生成 速率约为 2.25 Å·ps⁻¹; 而当 T = 280 K 时, 准液膜厚 度约为18Å,即在模拟时间长度内,准液膜的平均生 成速率约为 $4.5 \text{ Å} \cdot \text{ps}^{-1}$. 同理, 我们也可以得到 T = 240 K和 T = 300 K 时准液膜的生成速率, 如图 6 所示. 综上 并结合图 6, 可以看出, 当 T≤260 K 时, 尽管水合物 的分解速率随温度的升高而略有增加, 但总的说来, 水合物的分解速率较为缓慢; 而当 $T \ge 280$ K 时, 水 合物的分解速率明显加快.

同时, 从图 4 和图 5 还可观察到, 随着模拟的进行, 气液相界面将向水合物相本体推进, 这是由于水

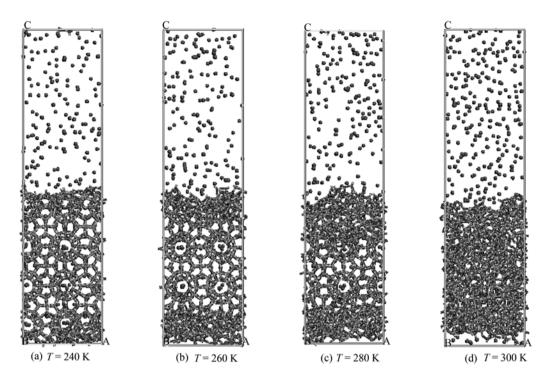


图 3 温度 T=240, 260, 280 和 300 K 时水合物分解的最终平衡构象

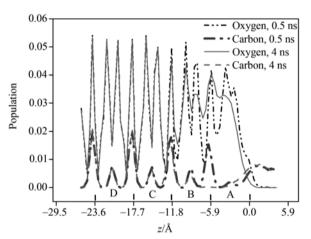


图 4 温度 T = 260 K,模拟时间 t = 0.5 和 4 ns 时氧原子和碳原子的 z 向密度分布

合物分解形成的准液膜中水的密度高于其在水合物相中的密度,从而使相界面位置随分解过程的进行不断向水合物相推进.

2.2 相界面分子结构特征

径 向 分 布 函 数 (radial distribution function, RDF) $g_{\alpha\beta}(r)$ 表现的是距 α 粒子质心 r 处出现 β 粒子的概率,反映了晶体微观结构的特征. 径向分布函数

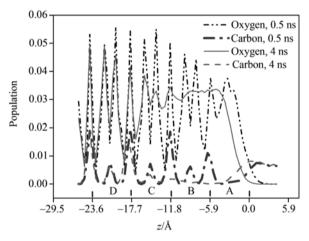


图 5 温度 T = 280 K, 模拟时间 t = 0.5 和 4 ns 时氧原子和 碳原子的 z 向密度分布

的数学表达为

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V_s}{N_{\alpha}N_{\beta}} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \frac{n_{i\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle, \tag{3}$$

式中, α 和 β 是粒子的种类, N_{α} 和 N_{β} 分别为 α 粒子 和 β 粒子的个数, V_{s} 为模拟盒子的体积, $n_{i\beta}(r)$ 表示以第 i 个 α 粒子为中心, 在 r~r + Δr 范围内找到 β 粒子的数目. $g_{\alpha\beta}(r)$ 表示以 α 粒子为中心, 在 r~r + Δr

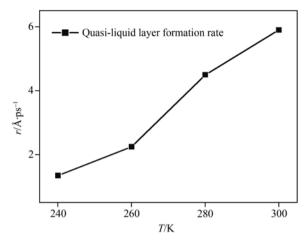


图 6 温度 T = 240, 260, 280 和 300 K 时准液膜的生成速率

范围内每单位体积内找到β粒子的平均概率. 对于稳定的水合物晶体, 氧原子的 RDF 曲线将分别在 2.78 Å和 4.53 Å附近出现两个特征峰. 由第一特征峰的位置可以推算出中心水分子与最近邻水分子的氧-氧距离为 2.78 Å, 水分子之间的氢键键长约为 1.8 Å. 此外, 在稳定的水合物晶体中, 由于每个水分子均与周围的 4个最近邻水分子形成氢键, 从而构成一个近乎正四面体的氢键网络, 该氢键网络可由 RDF 曲线的第二特征峰表现出来. 在液态水中, 第二特征峰基本消失.

图 7 和 8 给出了在温度 T 为 260 和 280 K 时, A ~ D 层中氧原子的径向分布函数. 从图中可以看出, 在 T = 260 K 时, C 层和 D 层氧原子的 RDF 曲线分别在 2.78 Å 和 4.53 Å 出现两个特征峰, B 层氧原子 RDF 曲线的第二特征峰的峰高显著降低且峰谷升高, A 层氧原子 RDF 曲线的第二特征峰已近乎消失. 在 T = 280 K 时, A, B, C 三层中氧原子 RDF 曲线的第二特征峰几乎消失, 只有 D 层氧原子的 RDF 曲线分别在 2.78 Å 和 4.53 Å 出现两个特征峰.

结合前面的分析可以看出,甲烷水合物在相界面发生分解并形成准液膜时,准液膜中水分子表现出"似液"的基本结构特征,而在准液膜以外的水分子仍保持"似晶"的基本结构特征.

2.3 相界面分子取向特征

2.3.1 四面角(tetrahedral angle)分布

在完美的水合物晶体中,每个水分子与周围的4

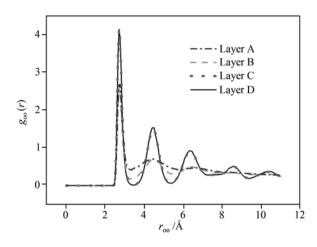


图 7 温度 T = 260 K 时各层中氧原子的径向分布函数

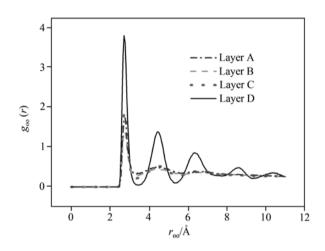


图 8 温度 T = 280 K 时各层中氧原子的径向分布函数

个最近邻水分子形成氢键,从而构成一个近乎正四面体的氢键网络. 在这个氢键网络中, 由各个水分子中的氧原子之间形成的夹角接近 109.47°. 所谓四面角是指由中心水分子中的氧原子与其氢键网络中任意两个最近邻水分子中的氧原子之间形成的夹角. 在稳定的水合物晶体中, 水分子的四面角分布曲线将在 109.47°附近形成一个尖峰. 而在液态水中, 四面角分布的有序度将明显下降, 虽然该峰将依然存在, 但峰高将明显降低, 峰宽明显变宽. 水合物分解后, 四面角曲线将在 55°附近出现一个新峰, 对应于液态水中最近邻水分子之间所形成的最小夹角.

图 9 和图 10 给出了温度 T 为 260 和 280 K 时, A 层至 D 层中水分子的四面角分布曲线. 从图中可以看出, 在 T = 260 K 时, C 层和 D 层水分子的四面角分

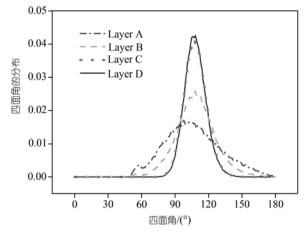


图 9 温度 T = 260 K 时各层水分子的四面角分布

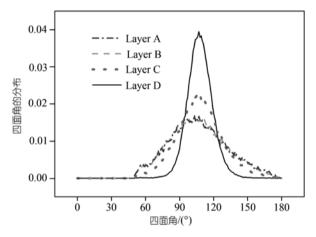


图 10 温度 T = 280 K 时各层水分子的四面角分布

布曲线在109.47°附近出现尖锐峰, B层水分子的四面角分布曲线已出现平缓的趋势, A层水分子的四面角分布曲线则表现为峰高明显降低, 峰宽明显变宽, 并在55°附近出现一个新的小峰. 根据上述特征可以发现, 准液膜中水分子的空间取向存在由"似晶"到"似液"的渐变过程. C层和 D层水分子的空间取向表现为"似晶"的特征, A层水分子的空间取向表现为"似晶"的特征, B层水分子则介于二者之间. 同理可看出,在 T=280 K时,只有 D层水分子的空间取向具有"似福"特征, A层和 B层水分子的空间取向具有"似液"特征, C层水分子则介于二者之间.

2.3.2 扭转角(torsion angle)分布

所谓扭转角是指中心水分子的偶极与其氢键网络中任意一个最近邻水分子的偶极之间形成的二面

角. 在稳定的水合物晶体中, 水分子的扭转角分布曲线将在 60°和 180°附近形成两个强峰. 类似于四面角分布, 通过分析扭转角分布曲线, 可以考察水分子空间取向的有序程度.

图 11 和 12 分别给出了温度 T 为 260 和 280 K 时, A 层至 D 层中水分子的扭转角分布曲线. 同样可以看出,水分子的空间取向表现出从"似晶"到"似液"的渐变过程. 在 T = 260 K 时, C 层和 D 层水分子的扭转角分布曲线分别在 60°和 180°附近形成两个强峰,尽管 B 层水分子的扭转角分布曲线依然存在这两个峰,但峰高显著降低,峰宽明显变宽,而从 A 层水分子的扭转角分布曲线则已经观察不到峰的存在. 上述特征表明, C 层和 D 层水分子的空间取向具有"似福"特征, A 层水分子的空间取向具有"似液"特征, B 层水分子

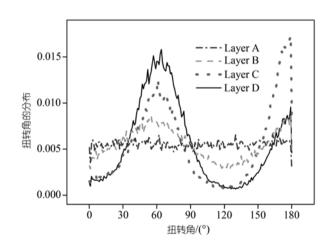


图 11 温度 T = 260 K 时各层内水分子的扭转角分布

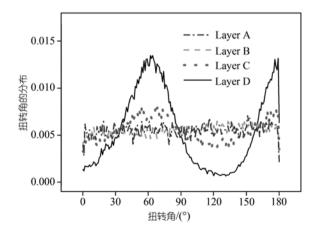


图 12 温度 T = 280 K 时各层内水分子的扭转角分布

的情形则介乎二者之间. 同理可看出,在 T = 280 K时,只有 D 层水分子的空间取向具有"似晶"特征, A 层和 B 层水分子的空间取向具有"似液"特征, C 层水分子的情形则介乎二者之间.

2.4 相界面的分子动力学特征

2.4.1 均方位移(mean square displacement, MSD)

均方位移是指在模拟时间间隔t'内体系中分子的空间位置与其初始位置的偏离程度,均方位移可以表达为

$$R(t') = \left\langle \Delta^{2} r(t') \right\rangle$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left\langle \left[R_{i} (t_{0} + t') - R_{i} (t_{0}) \right]^{2} \right\rangle, \tag{4}$$

式中,R(t')是在模拟时间间隔t'内分子的均方位移, $R_i(t_0)$ 是分子i在时刻 t_0 的位置,N为体系中的分子总数, $\left\langle \right\rangle$ 表示系综平均. 对于稳定的甲烷水合物晶体,分子处于相对固定的晶格位点,考虑到分子在晶格位点上的振动和转动,其均方位移应在一个略大于 0的值附近波动. 而在液态水中,分子的位置不再受到限制,其均方位移值将随模拟时间的延长而递增.

图 13 和 14 分别给出了在温度 T 为 260 和 280 K 时,A层至D层中水分子沿垂直于水合物相界面方向 的法向均方位移, 从图中可以看出, 当 T = 260 K 时, A 层和 B 层水分子的法向均方位移均随时间间隔的 增大而逐步递增,而C层和D层水分子的法向均方位 移则在 0.5 Å² 附近波动. 上述特征表明, C 层和 D 层 水分子的动力学性质表现出"似晶"的特征, A 层水分 子的动力学性质具有"似液"特征, B 层水分子的情形 则介于二者之间. 当 T = 280 K 时, A, B, C 三层中水 分子的法向均方位移均随时间间隔的增大而逐步递 增,只有D层水分子的法向均方位移在0.5 Å²附近波 动. 上述特征表明, D 层水分子的动力学性质表现出 "似晶"的特征、A 层和 B 层水分子的动力学性质具有 "似液"特征, C 层水分子的情形则介于二者之间. 结 合前面的分析可见, 类似于空间取向的变化规律, 准 液膜中水分子的动力学性质也呈现出从"似晶"到"似 液"的渐变过程.

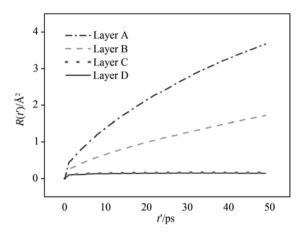


图 13 温度 T = 260 K 时各层水分子的法向均方位移

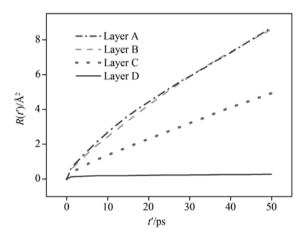


图 14 温度 T = 280 K 时各层水分子的法向均方位移

2.4.2 扩散系数

分子的扩散系数作为单位时间内均方位移的统计平均量也可用于考察分子的运动情况,分子的扩散系数可通过 Einstein 关系式获得

$$6Dt' = \left\langle R(t')^2 \right\rangle,\tag{5}$$

式中, D 是扩散系数, t'是时间间隔, R(t')是时间间隔t'内的均方位移.

图 15 给出了温度 T 为 260 和 280 K 时, A 层至 D 层中水分子的扩散系数. 其中, D_p 为平行于水合物相界面的切向扩散系数, D_v 为垂直于水合物相界面的法向扩散系数. 从图中可以看出,各层中水分子的法向扩散系数总是低于切向扩散系数. 可以认为,这是因水合物分解后在相界面上形成的准液膜对分子

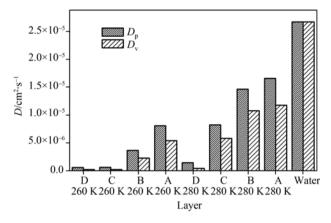


图 15 温度 T = 260 和 280 K 时各层中水分子的扩散系数 以及液态水的扩散系数

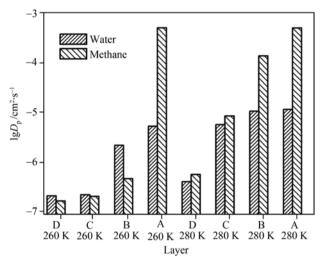


图 16 温度 T = 260 K 和 280 K 时各层中水分子和甲烷 分子的法向扩散系数

的法向扩散造成了传质阻力. 同时还可观察到,无论 $T=260~\mathrm{K}$ 还是 $280~\mathrm{K}$,表面层(即 A 层)中水分子的扩散系数均低于液态水,可见准液膜中水分子的流动性总是低于液态水. 在温度高于水的冰点的情况下($T=280~\mathrm{K}$),A 层中水分子的扩散系数虽略低于液态水,但差距并不显著;而当温度低于水的冰点时($T=260~\mathrm{K}$),表面层中水分子扩散系数更接近于固体.

图 16 给出了温度 *T* 为 260 和 280 K 时各层中水分子和甲烷分子的法向扩散系数. 从图中可以看出, 当 *T* = 280 K 时, 在水合物已经发生分解的 A, B, C 三 层, 甲烷分子的法向扩散系数均高于水分子的法向扩散系数, 即使在水合物基本未分解的 D 层, 甲烷分子的法向扩散系数也略高于水分子的法向扩散系数.

但二者的数量级均明显低于 A, B, C 三层. 当 T = 260 K 时,在水合物已经发生分解的 A 层,同样可以看出,甲烷分子的法向扩散系数远高于水分子的法向扩散系数,然而,在水合物已经部分分解的 B 层,甲烷分子的法向扩散系数却明显低于水分子的法向扩散系数.因此可以认为,相比较 T = 280 K 而言,在 T = 260 K 时,准液膜对甲烷分子的法向扩散造成了较大的传质阻力.

综合图 15 和图 16, 可以认为准液膜的传质阻力与准液膜中水的状态有直接关系. 当温度低于水的冰点时, 准液膜中的水分子很可能以"似晶"的形式存在, 换言之, 准液膜中水的状态与冰类似. 此时, 水分子的扩散系数较低且准液膜的传质阻力较大. 由于甲烷分子必须穿过准液膜才能进入气相, 致使水合物进一步分解的速率也随之降低, 从而产生了所谓的"自保护效应"; 当温度高于水的冰点时, 准液膜中的水分子主要以"似液"的形式存在, 准液膜中水的状态与水类似, 因此水分子的扩散系数大幅提高, 准液膜的传质阻力下降, 将使水合物的自保护效应明显减弱.

3 结论

本文采用分子动力学模拟的方法考察了在温度*T* = 240, 260, 280 和 300 K时甲烷水合物的分解过程. Bryk等 ^[23]在研究冰/水相界面时曾指出,在固液相界面处,水分子的结构性质、空间取向和动力学性质均存在从固相到液相的渐变过程.本文的MD模拟结果表明,在甲烷气体/甲烷水合物相界面处,水分子的结构性质、空间取向和动力学性质也表现出这种渐变过程的特征.

研究还发现,在甲烷水合物的分解过程中,水合物表面将形成一层"准液膜".当模拟体系温度上升并超过水的冰点时,准液膜的平均生成速率将明显加快,准液膜中水分子的结构性质、空间取向和动力学性质也表现出由"似晶"向"似液"的明显转变.

在水合物的分解过程中,准液膜的存在对水分子和甲烷分子的法向扩散形成传质阻力.由于甲烷分子必须穿过准液膜才能进入气相,准液膜传质阻力的存在抑制了甲烷分子向气相的扩散过程,致使水合物的分解速率随之降低,从而产生自保护效应. 当温度低于水的冰点时,准液膜中水分子的"似晶"程 度较高, 准液膜的传质阻力较大, 水合物分解速率缓慢, 自保护效应较明显. 当温度高于水的冰点时, 准

液膜中水分子的"似液"程度较高, 准液膜的传质阻力显著下降, 水合物的自保护效应明显减弱.

致谢 作者谨向为此项研究提供超级计算服务的中国科学院计算机网络信息中心致以诚挚的谢意.

参考文献_

- 1 Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1990. 27—64
- 2 Gudmundsson J S. Natural gas hydrate----an alternative to liquefied natural gas? Petro Rev, 1996: 232-234
- 3 Rogers R E, Zhong Y. Feasibility of storing natural gas in hydrates commercially. In: Monfort J P, ed. Proceedings of the Second International Conference on Natural Gas Hydrates. Toulouse: Tapir Academic Press, 1996. 843—872
- 4 Chen G, Sun C, Ma C, Guo T. A new technique for separating (hydrogen + methane) gas mixtures using hydrate technology. In: Mori Y H, ed. Proceedings of the Fourth International Conference on Natural Gas Hydrates. Yokohama: Tapir Academic Press, 2002. 1016—1020
- 5 Gudmundsson J S. Hydrates for deep ocean storage of CO₂. In: Austvik T, ed. Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim: Tapir Academic Press, 2005. 1135—1144
- 6 Englezos P. Clathrate hydrates. Ind Eng Chem Res, 1993, 32: 1251—1274[DOI]
- 7 Sloan E D. Gas hydrates: review of physical/chemical properties. Energ Fuel, 1998, 12: 191—196[DOI]
- 8 Sloan E D. Clathrate hydrate measurements: Microscopic. Mesoscopic and macroscopic. J Chem Therm, 2003, 35: 41—53[DOI]
- 9 王卫华. 天然气水合物数据库及相平衡计算系统. 硕士学位论文. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2005. 3—16
- Ershov E D, Yakushev V S. Experimental research on gas hydrate decomposition in frozen rocks. Cold Reg Sci Technol, 1992, 20(2): 147—156[DOI]
- 11 Rodger P M. Stability of gas hydrates. J Phys Chem, 1990, 94: 6080—6089[DOI]
- 12 梅东海,李以圭, 陆久芳, 郭天民. H型气体水合物结构稳定性的分子动力学模拟. 化工学报, 1998, 49(6): 662—670
- 13 王璐琨, 陈光进, Pratt R M, 郭天民. H 型气体水合物导热系数的分子动力学模拟. 化工学报, 2001, 52(4): 354—356
- Rodger P M, Forester T R, Smith W. Simulations of the methane hydrate/methane gas interface near hydrate forming conditions. Fluid Phase Equilib, 1996, 116: 326—332[DOI]
- 15 Rodger P M. Methane hydrate melting and memory. Ann N Y Acad Sci, 2000, 912(1): 474—482
- 16 Moon C, Taylor P C, Rodger P M. Molecular dynamics study of gas hydrate formation. J Am Chem Soc, 2003, 125: 4706—4707[DOI]
- Moon C, Hawtin R, Rodger P M. Direct molecular simulations on hydrate nucleation. In: Austvik T, ed. Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim: Tapir Academic Press, 2005. 118—123
- 18 Kuznetsova T, Kvamme B. Thermodynamic properties and interfacial tension of model water-carbon dioxide system. Phys Chem Chem Phys, 2002, 4: 937—941[DOI]
- 19 Kirchner M T, Boese R, Billups W E, Norman L R. Gas hydrate single-crystal structure analyses. J Am Chem Soc, 2004, 126: 9407—9412[DOI]
- 20 Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P. The missing term in effective pair potentials. J Phys Chem, 1987, 91: 6269—6271[DOI]
- Jorgensen W L, Madura J D, Swenson C J. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. J Am Chem Soc, 1984, 106: 6638—6646[DOI]
- Ding L, Geng C, Zhao Y, Wen H. Molecular dynamics simulation on the dissociation process of methane hydrates. Mol Simul, 2007, 33: 1005—1016[DOI]
- 23 Bryk T, Haymet A D J. Ice Ih/water interface of the SPC/E model: Molecular dynamics simulations of the equilibrium basal and prism interfaces. J Chem Phys, 2002, 117(22): 10258—10268[DOI]