

NaCl 溶液中 CO₂ 置换 CH₄ 水合物的分子动力学模拟

易莉芝^{1,2} 梁德青^{1,2} 周雪冰^{1,2}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州天然气水合物中心, 广州 510640;

2. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广州 510640)

摘要 本文采用分子动力学方法, 研究 NaCl 溶液中 CO₂ 置换 CH₄ 水合物的过程。结果表明, 模拟开始时, 在 Na⁺、Cl⁻ 离子作用下水合物/溶液相界面处 CH₄ 水合物笼子扭曲形成裂孔, CO₂ 直接置换 CH₄ 水合物中 CH₄, 裂孔较大时, CO₂-CH₄ 分子间发生多次置换; 从笼中被置换出的 CH₄ 分子在 NaCl 溶液中容易聚集成气泡, 水合物相和溶液相形成 CH₄ 浓度梯度, 水合物开始发生分解; 随着较多的 CO₂ 分子进入水合物相中, 界面处形成的 CH₄-CO₂ 混合水合物较为稳定, 阻碍了进一步置换。

关键词 水合物; 置换; 分子动力学模拟

中图分类号: TK123 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2016)07-1383-05

Molecular Dynamics Simulation of Methane Hydrate Replacement With Carbon Dioxide in Aqueous NaCl Solutions

YI Li-Zhi^{1,2} LIANG De-Qing^{1,2} ZHOU Xue-Bing^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Key Laboratory of Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract The process of methane hydrate replacement with carbon dioxide in aqueous NaCl solutions is investigated using molecule dynamics simulation. The results show that at the beginning of the simulations, the cages near the hydrate/solution interface distort in the presence of Na⁺, Cl⁻ ions which causes the opening formation. CO₂ molecules directly replace CH₄ molecules from CH₄ hydrates. Multiple swapping of CO₂ and CH₄ molecules occurs when the hole is larger. CH₄ molecules escaped from the cages readily accumulate to form a bubble in NaCl solution. The hydrates start to decompose due to the methane concentration gradient between the hydrate phase and liquid phase. With more CO₂ molecules being trapped in hydrates phase, CH₄-CO₂ mixed hydrates formed near the interface are more stable, which hinders the further swapping process.

Key words hydrate; replacement; molecular dynamics simulation

0 引言

天然气水合物是一种非化学计量、外观似冰的包络化合物, 具有储量巨大、分布广泛、能量密度高、清洁环保等特点, 被认为是 21 世纪极具开发前景的重要替代能源^[1]。安全、高效的开采方式是其利用的关键。与此同时, CO₂ 作为温室气体重要组分, 由于化石燃料的大量使用, 空气中的 CO₂ 浓度越来越高。为缓解 CO₂ 大量排放所带来的温室效应, 将 CO₂ 注入到 CH₄ 水合物富集层置换开采出 CH₄ 气体, 并将 CO₂ 以稳定的水合物形式埋藏于地层, 可

以同时实现天然气水合物的开发和温室气体的储存, 近年来此方法引起学者们的广泛关注。Ohgaki 等^[2]首次从实验角度证明了 CO₂ 置换 CH₄ 水合物的可能性。Uchita 等^[3]利用拉曼光谱研究 CO₂ 置换 CH₄ 水合物过程, 发现置换反应发生在水合物相/气相界面上, 置换反应速率非常缓慢, 仅诱导时间就需要几天。为了加快置换反应速率, 周锡堂等^[4]研究采用 CO₂ 乳状液置换 CH₄ 水合物的过程, 认为同等条件下 CO₂ 乳状液的置换效率明显高于液态 CO₂ 的置

收稿日期: 2016-01-23; 修订日期: 2016-06-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.51176192); 广东省自然科学基金资助项目 (No.2015A030310422)

作者简介: 易莉芝 (1985-), 女, 助理研究员, 博士, 主要从事水合物生长、分解、置换等的分子动力学模拟研究。通信作者: 梁德青, 研究员, Email: liangdq@ms.giec.ac.cn

换效率。由于实验条件的限制,目前关于 CO_2 置换 CH_4 水合物的微观机理研究较少。

分子动力学 (Molecular Dynamic, MD) 模拟是根据牛顿运动力学原理所发展的计算机模拟方法,已经成为在分子尺度上理解微观机理的强大工具。Lin 等^[5]采用 MD 方法考察液态 CO_2 置换 CH_4 水合物,认为 CO_2 可以直接置换 CH_4 水合物中的 CH_4 分子,置换过程水合物没有发生分解。Bai 等^[6]认为 CH_4 水合物首先发生分解,随后形成无定形 CO_2 水合物层。NaCl 作为海水中常见盐类,其存在很可能会对置换过程造成影响,但是关于 NaCl 溶液中 CO_2 置换 CH_4 水合物的 MD 模拟研究,目前尚未见报道。本文将通过 MD 模拟研究 NaCl 溶液中 CO_2 置换 CH_4 水合物的过程,探究其置换机理。

1 模型及方法

模拟体系初始构型如图 1 所示。模拟体系是一个两相体系,包括一个水合物相和一个溶液相。水合物相由 $3 \times 3 \times 3$ 个 sI 型 CH_4 水合物超晶胞组成,其中包含 1242 个水分子和 216 个 CH_4 分子。每个晶穴中填充一个 CH_4 分子。 CH_4 水合物中的水分子的氧原子初始位置来源于 sI 型水合物 X 单晶衍射结果^[7]。水分子中的氧原子和氢原子位置满足 Bernal-Fowler 规则。为了考察 NaCl 对 CO_2 置换 CH_4 水合物过程的影响,溶液相分别为两组不同的溶液体系,一组为水体系,即这个溶液体系不包含离子;一组为 NaCl 体系。NaCl 体系中的 NaCl 的质量浓度为 1.0%,因此,NaCl 体系共包含 4 个 Na^+ 离子,4 个 Cl^- 离子。两个溶液相中均含有 1242 个水分子和 88 个 CO_2 分子。在水体系、NaCl 体系中 CH_4 水合物相/溶液相间的界面垂直于模拟盒子的 x 方向。

分子动力学模拟采用 LAMMPS 软件进行运

算。Velocity Verlet 算法计算原子的运动方程,时间步长为 2 fs。水分子采用 TIP4P 势能模型^[8],并且用 SHAKE 算法控制水分子的键长为 0.0957 nm,键角为 104.52° 。 CH_4 分子采用单点模型来描述^[9]。 CO_2 分子通过 EPM2 模型来描述^[10]。对于 Na^+ 、 Cl^- 离子,其势能参数来自 OPLS 力场和 Aqvist^[11,12],这些力场参数都能够很好的描述这些离子在水溶液中的行为。不同种类原子之间的相互作用势能参数通过标准的 Lorentz-Berthelot 混合规则获得。在 NPT 模拟过程中,Nose-hoover 恒压的弛豫参数为 0.1 ps,恒温的弛豫参数设为 1 ps,用以控制模拟体系的压力和温度在预设值上。温度控制在 275 K。压力控制在 8 MPa。短程相互作用的截断半径为 1.2 nm,长程库伦作用力采用 PPPM 算法计算。在模拟盒子的 X、Y、Z 三个方向上采用周期性边界条件。

2 结果与讨论

2.1 CO_2 置换 CH_4 水合物

图 2 是 NaCl 溶液中 CO_2 置换 CH_4 水合物的构象图。从图中可以看出,在 10 ns 时已经有部分 CO_2 分子进入水合物/溶液相界面处的水合物相,此时水合物还没有发生分解;随着置换过程的进行,从水合物笼中释放出来的 CH_4 分子在 NaCl 溶液相中容易聚集,水合物相和溶液相形成 CH_4 浓度梯度,水合物开始发生分解;而在水合物相/溶液相界面处仍有置换发生,随着较多的 CO_2 分子进入水合物相,形成 CH_4 - CO_2 混合水合物,阻碍了进一步置换,如 50 ns 时。

图 3 为 50 ns 时水体系 CO_2 置换 CH_4 水合物的典型构象图。从图 3 中可以看到,50 ns 时水合物相/溶液相界面处的水合物尚未发生分解仍保持笼状结构。通过观察轨迹图发现,水合物相/溶液相界面

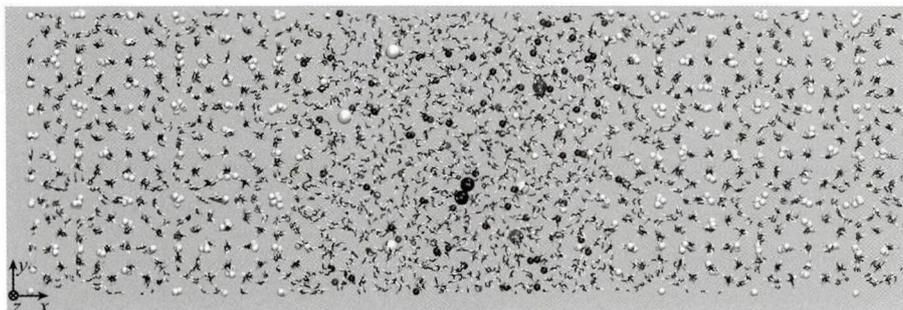


图 1 模拟体系初始构型, CO_2 分子为黑色小球, CH_4 分子为灰色小球, Na^+ 离子为黑色大球, Cl^- 离子为灰色大球, 水分子为棍状模型

Fig. 1 The initial molecular configuration. Small black spheres represent CO_2 , and small gray spheres represent CH_4 , and big black spheres represent Na^+ ions, and big gray spheres represent Cl^- ions, and H_2O molecules are given in the stick model

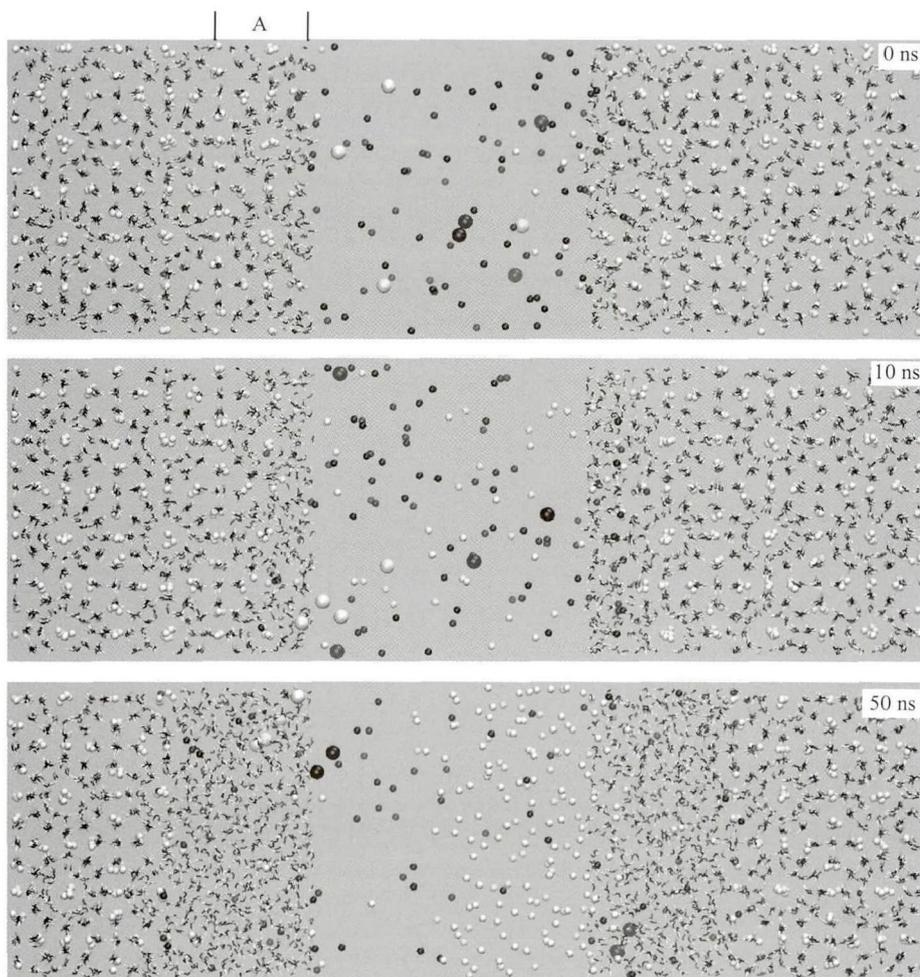


图 2 NaCl 溶液中 CO₂ 置换 CH₄ 水合物构象图, 为清晰可见, 中间区域液态水分子未显示
 Fig. 2 Snapshots from CH₄ hydrate replacement with CO₂ in aqueous NaCl solutions, and H₂O molecules in the middle region are omitted for clarity

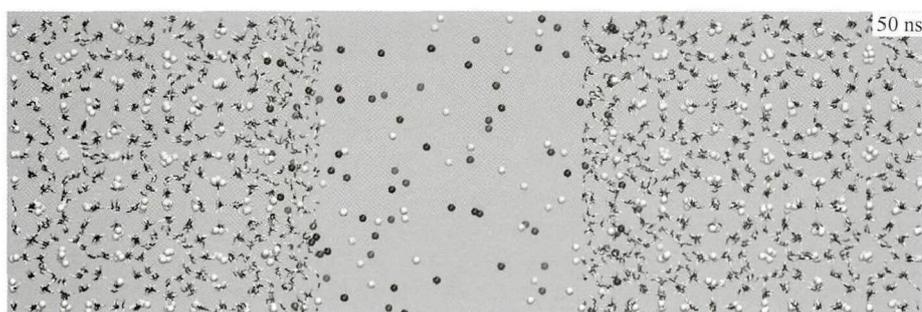


图 3 水溶液中 CO₂ 置换 CH₄ 水合物构象图
 Fig. 3 Snapshots from CH₄ hydrate replacement with CO₂ in aqueous solutions

处的笼结构扭曲变形, CO₂ 分子直接置换出水合物中的 CH₄ 分子, CO₂ 分子进入笼中, CH₄ 分子出笼, 同时个别小笼中也有置换的发生。更进一步的置换需 CO₂ 分子进入内部的 CH₄ 水合物层才能完成, 置换更为缓慢。50 ns 时, 大约有 8 个 CH₄ 分子被 CO₂ 分子置换出来。

图 4 给出了 NaCl 体系 CH₄ 和 CO₂ 分子在区域 A 中的数量演化, 从图中可以看到在 0~6 ns 内仅有少量的 CO₂ 分子进入区域 A 中, 说明在此时间段内只有少量的 CH₄ 分子被 CO₂ 分子置换出来, 随着模拟的进行, A 区域中的 CH₄ 分子逐渐减少, 而 CO₂ 分子逐渐增加, 说明在 Na⁺、Cl⁻ 离子作用下

笼子扭曲裂解过程中, CO_2 分子容易进入水合物晶穴中置换出 CH_4 , 而从笼中逃逸出的 CH_4 分子离开此区域进入溶液相中。

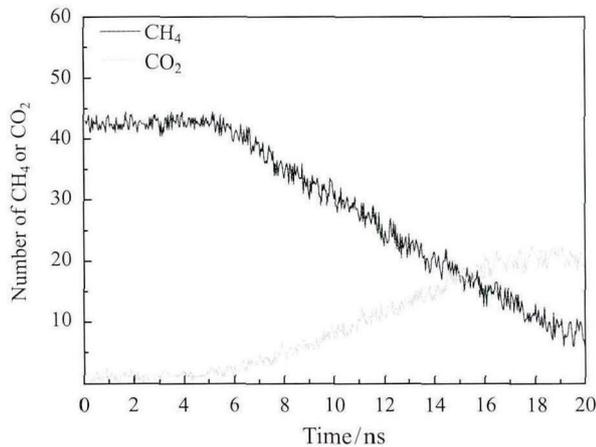


图 4 A 区域 CH_4 、 CO_2 分子数量演化

Fig. 4 Time evolution of the number of CH_4 and CO_2 molecules in region A

2.2 CH_4 和 CO_2 分子的密度分布

密度分布是指模拟体系中某类分子沿着 x 方向的平均数量分布, 通过将模拟体系盒子沿着 x 方向均分为多个小盒子, 统计每个盒子中的分子数量。其定义式如下: $\rho(x) = \frac{N(x)}{A\Delta x}$, $N(x)$ 为在 $(x, x + \Delta x)$ 区间内的分子数量, A 为 yz 面积, $A = LyLz$, Δx 为盒子的宽度。图 5 为在模拟开始和 20 ns 时 CH_4 和 CO_2 分子沿 x 方向的密度分布。从图中可以看到, 模拟开始时, 在 $0 < x < 3.5 \text{ nm}$ 和 $8 < x < 11 \text{ nm}$ 区域内 CH_4 分子的密度分布呈周期性变化特征, 表现为一高一低两个单峰相互交替, 说明 CH_4 分子处于水合物相中。在 $3.5 < x < 8 \text{ nm}$ 区域内, CO_2 分子呈现均匀分布, 说明 CO_2 分子处在溶液相中。当模拟进行到 20 ns 时, $2.5 < x < 3.5 \text{ nm}$ 和 $8 < x < 8.5 \text{ nm}$ 区域内的 CH_4 特征峰消失, 可以认为这两个区域内的水合物晶体发生分解。并且在溶液相中, 在 $4.5 < x < 6.0 \text{ nm}$ 范围内 CH_4 分子的密度分布出现一个宽峰, 说明逃离出来的 CH_4 分子在溶液相中聚集形成气泡。在 2.5 nm 和 8.0 nm 处即水合物相/溶液相的界面处, CO_2 分子的密度分布出现峰高, 说明 CO_2 分子在此处分布密集, 原因是由于 CO_2 分子置换位于界面处不完整笼子结构中的 CH_4 分子, CO_2 分子停留在笼子结构中, 导致在界面处出现较多的 CO_2 分子进而表现峰高。

2.3 CH_4 和 CO_2 分子的置换行为

NaCl 溶液中, 当 Na^+ 、 Cl^- 离子在 CH_4 水合

物/溶液相界面运动时, 由于离子与水分子之间存在较强的静电库伦力, 会改变界面处笼子中部分水分子的排列方式, 从而形成裂孔, CO_2 分子与 CH_4 分子经过裂孔很快完成置换, 而离子的存在使界面处笼子不时出现裂孔, 引起 CO_2 - CH_4 分子间的多次置换, 即处于笼中的 CO_2 分子再次被界面处的 CH_4 分子置换出。图 6 给出 Na^+ 作用下 CO_2 分子置换 $5^{12}6^2$ 大笼中 CH_4 分子的过程构象图。3.6 ns, CO_2 分子在 Na^+ 离子附近运动; 3.9 ns 时, 在 Na^+ 离子与水分子作用下 CO_2 分子进入 $5^{12}6^2$ 大笼, CH_4 分

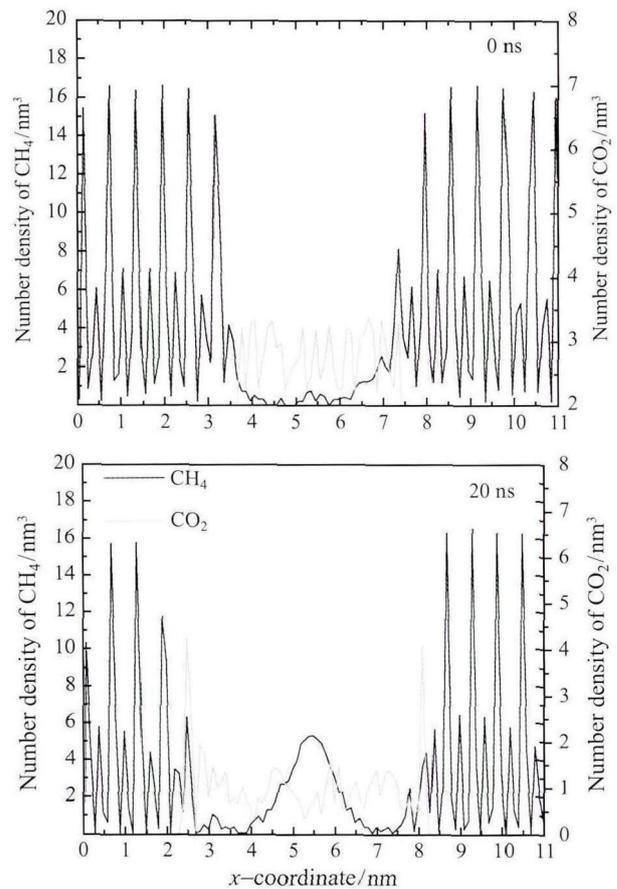


图 5 CH_4 和 CO_2 分子的密度分布图

Fig. 5 Number density of CH_4 and CO_2 molecules

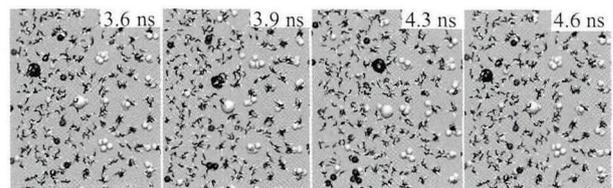


图 6 Na^+ 离子作用下 CO_2 置换 $5^{12}6^2$ 大笼 CH_4 分子过程, 灰色大球为置换的 CO_2 分子

Fig. 6 Process of CO_2 molecule swapping CH_4 molecule in $5^{12}6^2$ cage in the presence of Na^+ ion. Big gray spheres represent substituted CO_2 molecule

子出笼; 4.3 ns 时, Na⁺ 离子替代水分子构建 5¹²⁶2 大笼, 但由于 CH₄ 水合物对离子的排斥效应, 4.6 ns 时 Na⁺ 最终被驱赶进入溶液相中。

3 结 论

本文采用分子动力学方法, 模拟了 NaCl 溶液中 CO₂ 置换 CH₄ 水合物的微观过程, 得到以下结论:

1) Na⁺、Cl⁻ 离子与水分子之间存在较强的静电库伦力, 会改变界面处笼子中部分水分子的排列方式, 水合物/溶液相界面处 CH₄ 水合物笼子扭曲形成裂孔, CO₂ 直接置换 CH₄ 水合物中 CH₄, 裂孔较大时, CO₂-CH₄ 分子间发生多次置换;

2) 通过分析 CH₄、CO₂ 分子的密度分布, 得出从水合物笼中被置换出的 CH₄ 分子在 NaCl 溶液中容易聚集成气泡。水合物相和溶液相形成 CH₄ 浓度梯度, 相比水体系, NaCl 溶液中 CH₄ 水合物容易发生分解;

3) 随着 CO₂ 分子进入水合物相中, 界面处形成的 CH₄-CO₂ 混合水合物较为稳定, 阻碍了进一步置换。

参 考 文 献

- [1] Kvenvolden K A. Gas Hydrate as a Potential Energy Resource—a Review of Their Methane Content [R]. Reston VA USA: United States Geological Survey, 1993: 555–561
- [2] Ohgaki K, Takano K, Sangawa H, et al. Methane Exploitation by Carbon Dioxide From Gas Hydrates—Phase Equilibria for CO₂-CH₄ Mixed Hydrate System [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1996, 29(3): 478–83
- [3] Uchida T, Takeya S, Ebinuma T. Replacing Methane with CO₂ in Clathrate Hydrate: Observation Using Raman

- Spectroscopy [C]// The 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technology, Collingwood, 2001, 523–527
- [4] Fan S S, Zhou X T, Liang D Q, et al. Replacement of CH₄ in Hydrate with CO₂ Emulsion [C]// The 27th West-Pacific Geophysic Conference, Beijing, 2006
- [5] Tung Y T, Chen L J, Chen Y P, et al. In situ Methane Recovery and Carbon Dioxide Sequestration in Methane Hydrates: a Molecular Dynamics Simulation Study [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115: 15295–15302
- [6] Bai D S, Zhang X R, Chen G J, et al. Replacement Mechanism of Methane Hydrate with Carbon Dioxide From Microsecond Molecular Dynamics Simulations [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5: 7033–7041
- [7] Kirchner M T, Boese R, Billups W E, et al. Gas Hydrate Single-crystal Structure Analyses [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126: 9407–9412
- [8] Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura J D, et al. Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water [J]. The Journal of Chemical Physics, 1983, 79: 926
- [9] Jorgensen W L, Madura J D, Swenson C J. Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons [J]. Journal of the American Chemical Society, 1984, 106: 6638–6646
- [10] Harris J G, Yung K H. Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model [J]. The Journal of Chemical Physics, 1995, 99: 12021–12024
- [11] Chandrasekhar J, Spellmeyer D C, Jorgensen W L. Energy Component Analysis for Dilute Aqueous-Solutions of Li⁺, Na⁺, F⁻, and Cl⁻ Ions [J]. Journal of the American Chemical Society, 1984, 106: 903–910
- [12] Aqvist J. Ion Water Interaction Potentials Derived From Free-Energy Perturbation Simulations [J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94: 8021–8024