

环状促进剂对煤层气水合物稳定性的影响

贾菊, 梁海峰*, 郭栋, 张强

(太原理工大学化学化工学院, 山西太原 030024)

摘要:采用分子动力学模拟的方法,在恒温、恒压系综(NPT)下考察环戊烷、四氢吡喃、四氢呋喃3种环状化合物促进剂对SII型煤层气水合物结构稳定性的影响。研究表明,在模拟体系温度为263 K、压力为10 MPa时,环戊烷促进剂的存在可有效提高煤层气水合物结构的稳定性;在相同温度与压力体系下,四氢呋喃对煤层气水合物的促进效果优于四氢吡喃。通过水合物稳定性的评价指标分析,环状促进剂分子和水分子中氧原子的动力学运动状态与煤层气水合物的稳定性有直接关联。

关键词:煤层气水合物;环戊烷;四氢吡喃;四氢呋喃;环状促进剂

中图分类号:TE8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)S-0211-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.046

Impact of ring accelerator on stability of coalbed methane hydrate

JIA Ju, LIANG Hai-feng*, GUO Dong, ZHANG Qiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Molecular dynamics simulation method is utilized to research the effects of three thermodynamic accelerators such as cyclopentane, tetrahydropyran and tetrahydrofuran on the stability of SII coalbed methane hydrate under constant temperature and pressure. Research results show that the presence of cyclopentane accelerator can improve effectively the stability of coalbed methane hydrate structure under the simulation conditions of 263 K and 10 MPa. Under the same simulation conditions, the promotion effect of tetrahydrofuran is better than that of tetrahydropyran. From the evaluation index analysis of hydrate stability, the dynamic movement of oxygen atoms in accelerator molecules and water molecules has a direct impact on the stability of coalbed methane hydrates.

Key words: coalbed methane hydrate; molecular dynamics; ring compounds; hydrate-based technology; stability

煤层气是煤炭矿产资源的相关产业能源,是一种非常规天然气,其主要成分为煤炭形成过程中的热降解产物甲烷^[1]。地面钻井开采和井下煤层气抽采是两种常用的煤层气开采方式,但煤层气抽取利用率受煤层气透气性较差的影响而较低。煤层气的分离和浓缩已成为煤层气开发利用的关键和难点,水合法^[2]作为一种可根据不同客体分子的分子直径及可生成气体水合物的温度、压力差异实现煤层气分离的技术,可高效、安全地分离煤层气各组分气体。

孙长宇等^[3]研究了在氮气+四氢吡喃(THP)+水体系水合物的生长动力学,在恒容实验条件下测定水合物的生成特性,THP可大幅降低氮气水合物的生成压力。Sun等^[4]在水合法提纯煤层气的理论基础,实验研究了在四氢呋喃(THF)促进剂下SII型CH₄-N₂煤层气的生成相平衡。Zhong等^[5]在实验室中开展低浓度煤层气(30% CH₄+60% N₂+10% O₂)的水合提纯相关研究,在T=282~290 K、P=

0.99~6.56 MPa实验条件下,通过改变进气速率,添加环戊烷(CP)促进剂、四丁基溴化铵(TBAB)、环己烷(CH),采用连续水合法等方式,在CP-乳化油体系中甲烷回收率最高可达44.8%。胡亚飞等^[6]在甲烷水合物生成过程的温度特性研究实验中,使用热力学促进剂CP生成了大量的CP-甲烷水合物,有效提高了甲烷水合物生成过程中的热应用及热效率。Sun等^[7]研究了甲烷水合物的分子动力学分解过程中客体分子所处不同晶穴对水合物分解的影响,大晶穴内客体分子的空缺对稳定性影响显著。芦文浩等^[8]采用分子动力学研究环状化合物作为热力学促进剂对甲烷水合物稳定性的影响,含CP分子的甲烷水合物晶格在T=273 K、P=2 MPa时表现出最佳稳定性。Kondori等^[9]利用分子动力学的方法分析甲烷水合物分解的过程,抑制剂甲醇在甲烷水合物中形成破坏水合物晶格的作用力,降低了天然气水合物结构的稳定性。

综上所述,对于CP、THP、THF 3种环状促进剂

收稿日期:2020-05-10;修回日期:2020-08-05

作者简介:贾菊(1994-),女,硕士生;梁海峰(1980-),男,博士,副教授,研究生导师,主要从事多孔介质内传热传质研究,通讯联系人, lianghaiifeng@tyut.edu.cn。

在气体水合物领域内的研究多集中在甲烷水合物或单一促进剂的作用效果,且多数研究采用实验手段,尚未在煤层气水合物稳定性层面对上述 3 种不同热力学促进剂的作用效果进行分子动力学模拟。本研究中分子动力学模拟基于 Material Studio 8.0 平台,64 个环状促进剂分子占据 SII 型煤层气水合物大晶穴($5^{12}6^4$),甲烷分子占有率为 50%。从分子动力学角度和晶体结构微观水平,比较模拟体系下煤层气水合物的晶穴稳定性机理,为水合法提纯煤层气中甲烷气体实际应用提供理论参考。

1 模拟方法与模型搭建

1.1 5^{12} 晶穴和 $5^{12}6^4$ 晶穴的稳定性

采用蒙特卡洛吸附法^[10]建立一个能够代表真实体系的水合物概率模型,此过程可完全模拟实际形成煤层气水合物时的随机性过程。图 1 为不含气体分子的 5^{12} 晶穴和 $5^{12}6^4$ 晶穴的结构。在模型构建过程中, H_2O 分子中氧原子的位置坐标由 SII 型水合物晶体的 X 射线衍射数据得到^[11]。

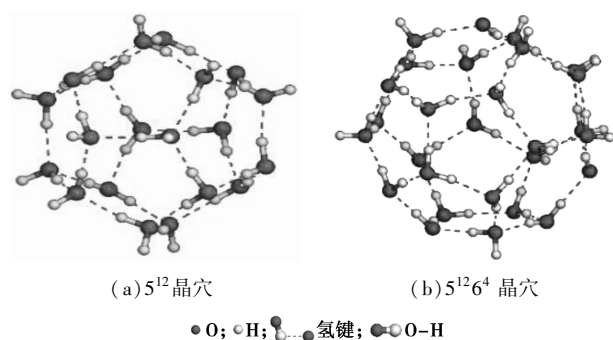


图 1 SII 型水合物 5^{12} 和 $5^{12}6^4$ 晶穴结构

搭建 3 种促进剂分子模型,如图 2 所示。

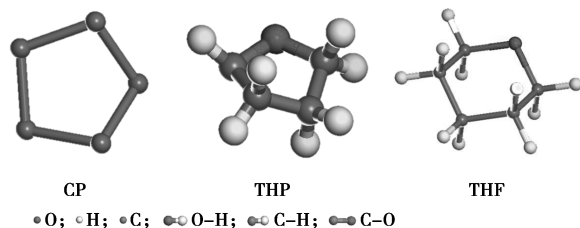


图 2 CP、THP、THF 分子模型示意图

根据表 1 客体分子的直径大小,只有当客体分子的直径与空腔直径比在 0.77~1 之间且客体分子数目达到一定的晶穴占有率时,水合物结构方可处于相对稳定的状态^[13]。在 3 种不同环状促进剂作用下,甲烷分子和氮气分子将占据 SII 型水合物小晶穴(5^{12}),促进剂分子将作为客体分子占据全部的

大晶穴($5^{12}6^4$)。

表 1 SII 型 CH_4-N_2 水合物中的晶穴直径比^[12]

客体分子	客体直径/ (10^{-10} m)	客体分子与晶穴直径比			
		SI 型 5^{12}	SI 型 $5^{12}6^2$	SII 型 5^{12}	SII 型 $5^{12}6^4$
CH_4	4.184	0.820	0.714	0.833	0.628
N_2	4.196	0.823	0.716	0.836	0.630
CP	6.244	1.224	1.066	1.244	0.988
THP	6.276	1.231	1.071	1.250	0.942
THF	6.222	1.220	1.062	1.239	0.934

1.2 煤层气水合物模型

使用蒙特卡洛吸附法构建 3 种不同促进剂的 SII 型煤层气水合物模型,如表 2 所示,将 3 种模型初始结构的(111)晶面展现在图 3 中。由于 3 种促进剂分子的空间结构不同,可通过球棒模型判断促进剂分子的类型。

表 2 不同促进剂的煤层气水合物模型

SII 型水合物模型	5^{12}	$5^{12}6^4$	甲烷分子占有率/%
C1	$64CH_4 \cdot 64N_2$	64CP	50
C2	$64CH_4 \cdot 64N_2$	64THP	50
C3	$64CH_4 \cdot 64N_2$	64THF	50

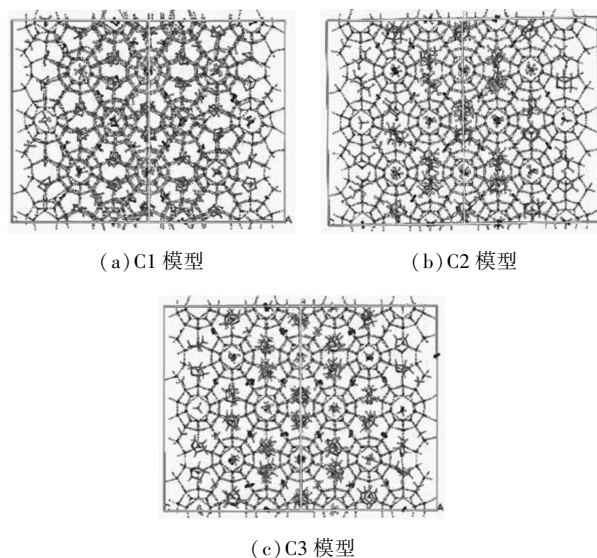


图 3 3 种不同模型(111)晶面方位图

1.3 模拟参数设置

在 Forcite 模块中,采用最速下降法和共轭梯度法对水合物构型进行几何优化^[14]。分子力学采用一致性价力场(CVFF)^[15],水分子力场为简单点电荷力场(SPC),此时水合物的笼形框架主体分子被

视为刚性分子^[16]。模拟采用周期边界条件,模拟过程中所有原子均可自由移动。在正则系综(NVT)晶胞弛豫过程中,将氧原子坐标固定,模拟时长为100 ps,时间步长为1 fs。在恒温恒压系综(NPT)动力学模拟过程中,解除对氧原子的固定,模拟时长为400 ps。截断半径为 15×10^{-10} m,采用Ewald加和法^[17]计算L-J势能,加和法精度设置为 4.19×10^{-6} kJ/mol。模拟温度设置为 $T=263$ K,压力分别设置为 $P=2、5$ 和10 MPa。

2 模拟结果

2.1 模拟最终构象

模拟体系采用最小镜像原则,结果见图4~图6。图4(a)中超晶胞边界附近出现数目很少的

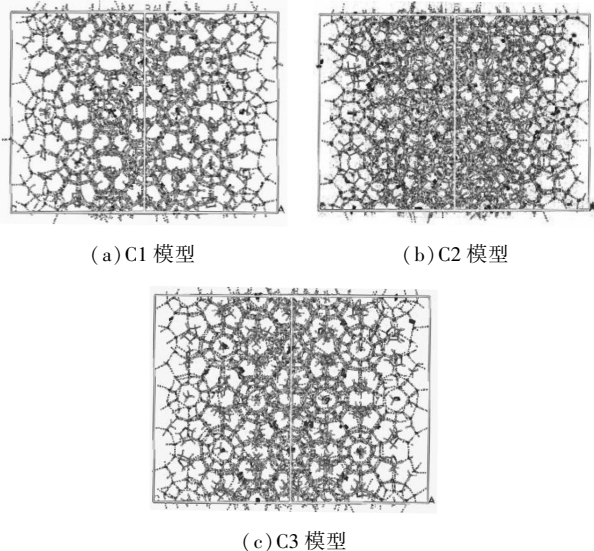


图4 $T=263$ K、 $P=2$ MPa 时模拟结果

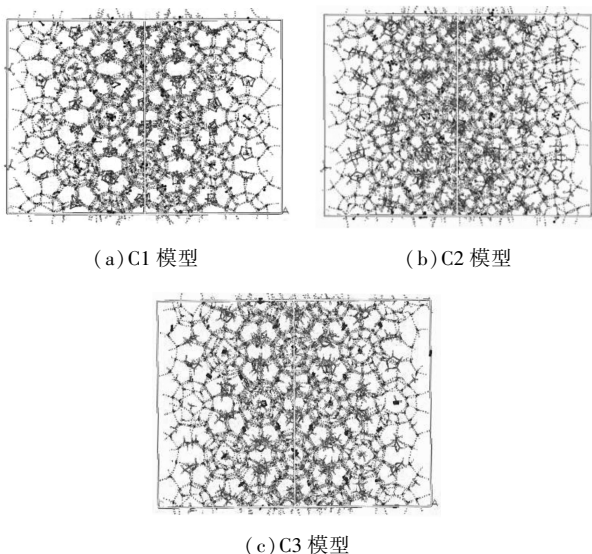


图5 $T=263$ K、 $P=5$ MPa 时模拟结果

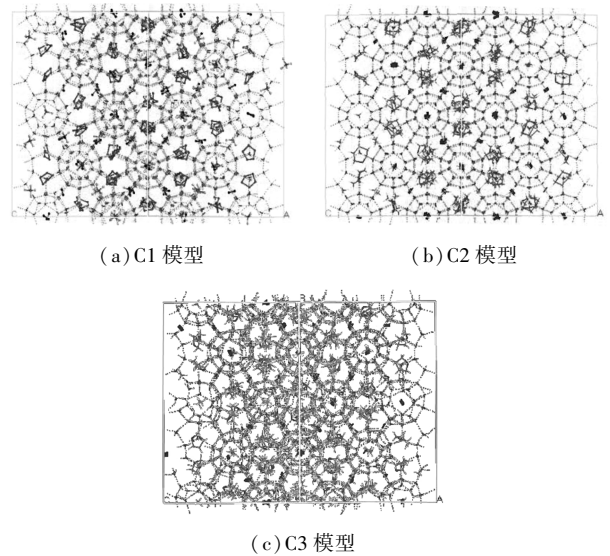


图6 $T=263$ K、 $P=10$ MPa 时模拟结果

甲烷分子,但此时煤层气水合物结构并未发生分解。图4(b)为含有THP分子的SII型煤层气。水合物结构已经出现一定程度的混乱,说明THP分子参与搭建煤层气水合物的效果较差。

相同温度下,随着压力升高,分子动力学模拟最终构象图氢键网络更加清晰。如图6(a)所示,对于含有CP的SII型煤层气水合物,在 $T=263$ K、 $P=10$ MPa时,煤层气水合物结构中氧原子位置坐标重合度最高,表现出良好的网状对称性。THP分子在高压区稳定性较好,说明分子运动不活跃,其本身的氧原子与周围水分子之间不会形成强于水分子氢键的分子间相互作用力。

从NPT模拟的最终构象图可直观获知煤层气水合物模型的整体稳定性,但对于晶格的扭曲程度难以定量描述。

2.2 径向分布函数

图7是温度 $T=263$ K时不同压力下水分子中氧原子的径向分布函数(RDF)图。在CP添加剂下,煤层气水合物结构始终处于稳定状态,氧原子的第一特征峰和第二特征峰分别在 $r=2.76 \times 10^{-10}$ 和 4.52×10^{-10} m附近。表示在含有CP促进剂、甲烷分子和氮气分子占比相同的小晶穴内,最临近的水分子之间氧原子与氧原子之间的距离为 2.76×10^{-10} m^[18],构成氢键的水分子之间的氢键键长约为 1.76×10^{-10} m。随着压力升高,第一特征峰的峰值未发生明显变化,第二特征峰的峰型和峰值有微小变动。说明随着压力升高,氢键的键长变短,由氢键构成的笼形煤层气水合物结构更为稳定。

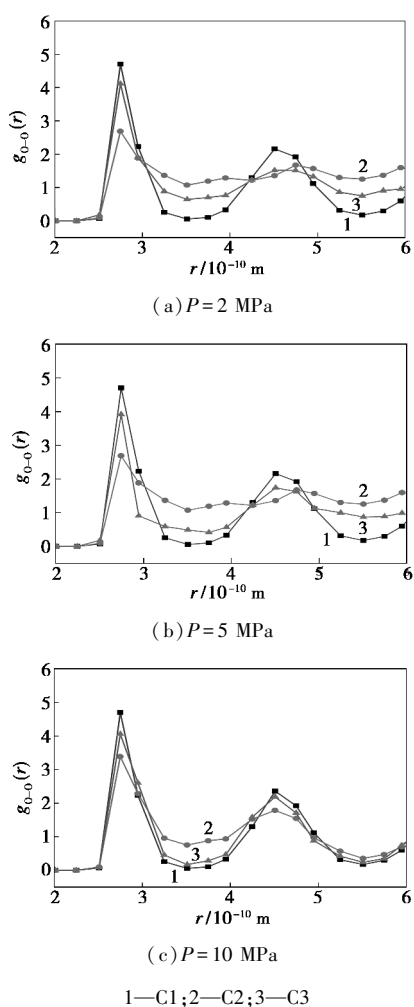


图 7 $T=263\text{ K}$ 时煤层气水合物水分子中氧原子径向分布函数图

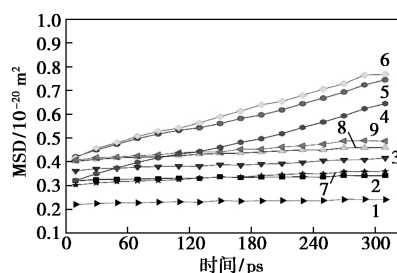
在温度 $T=263\text{ K}$ 条件下, 3 种促进剂中 THF 对煤层气水合物稳定性的影响介于其他两种促进剂之间。含有 THF 的煤层气水合物体系随着压力的升高, 氧原子径向分布函数与 CP 促进剂相近, 尤其是当压力升高至 $P=10\text{ MPa}$ 时, 其氧原子的径向分布函数特征峰高度及其他半径对应 $g_{O-O}(r)$ 数值基本与 CP 促进剂下的数值相等, 这说明高压环境下, THF 促进剂对煤层气水合物的结构稳定性影响更大, 使其氢键键能更大, 客体分子与构成晶穴的水分子之间的相互作用力更强, 结构更为稳定。

2.3 均方位移

在 NPT 模拟过程中, 构成各煤层气水合物的粒子在超晶胞中移动。均方位移 (MSD) 是反映水合物动力学性质变化的物理量, 用于表现水合物动力学性质的变化^[19]。对于稳定的水合物晶体, 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。当水合物发生分解后, 其分子的位置坐标相对自由, 均方位移值将随模拟时间间隔的增大而递增。

图 8 为 $T=263\text{ K}$ 时, C1、C2 和 C3 模型在对应 $P=2、5$ 和 10 MPa 模拟环境下水分子中氧原子的均方位移。对于同一模型的相同温度 NPT 模拟结果, 压力越高, 水分子中氧原子的均方位移越小, 其中数值最小的为含有 CP 促进剂的煤层气水合物, 其氧原子的均方位移在 $2.1 \times 10^{-21}\text{ m}^2$ 附近波动, 说明在此条件下, 煤层气水合物处于结构最稳定的状态。



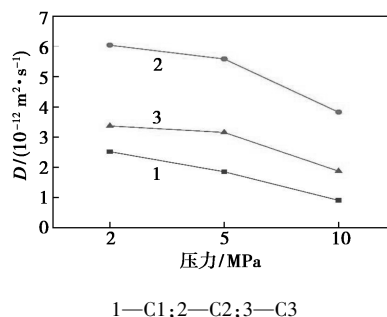
1—10 MPa C1; 2—5 MPa C1; 3—2 MPa C1; 4—10 MPa C2; 5—5 MPa C2; 6—2 MPa C2; 7—10 MPa C3; 8—5 MPa C3; 9—2 MPa C3

图 8 $T=263\text{ K}$ 时各模型水分子中氧原子的均方位移

在最终构象和径向分布函数分析中, 对于表现出煤层气水合物结构坍塌的 C2 模型来说, 其氧原子的均方位移随模拟时间的进行不断增大, 呈现出类似于液态水的均方位移变化趋势, 可以进一步判断含 THF 促进剂的煤层气水合物结构失稳。

2.4 扩散系数

水分子中氧原子的扩散系数作为某一模拟时间内均方位移的统计平均量^[20], 也可用于体现 SII 型煤层气水合物的稳定性。如图 9 所示, 在 $T=263\text{ K}$ 时, 各模型中氧原子的扩散系数体现了煤层气水合



1—C1; 2—C2; 3—C3

图 9 $T=263\text{ K}$ 时各模型中水分子中氧原子的扩散系数

物模型中水分子的运动状态。含有 CP 的煤层气水合物扩散系数在 $P = 10 \text{ MPa}$ 时最小, $D = 0.91 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 为一个接近 0 的数值。相同温度和压力模拟环境下, 含有 THP 的煤层气水合物扩散系数则大于 0, 说明构成氢键的水分子运动活跃, 氢键网络不固定, 氢键键能降低。

3 结论

在 NPT 动力学模拟系统下, 通过 3 种煤层气水合物的最终构象、径向分布函数、均方位移和扩散系数评价指标分析, 得出以下结论:

(1) 3 种不同的环状促进剂可与甲烷分子、氮气分子一起作为客体分子形成 SII 型煤层气水合物, 甲烷分子与氮气分子占据水合物小晶穴, 环状促进剂占据水合物的大晶穴。

(2) 相同压力下, THF 分子的促进效果优于 THP 分子, 说明相同类型的环状促进剂的作用效果不仅与促进剂分子的类型有关, 还与客体分子中氧原子与煤层气水合物中水分子之间的相互作用力有关。

(3) 环状化合物中, CP 对煤层气水合物的促进效果优于其他两种促进剂, 可参与搭建煤层气水合物模型, 并与大晶穴相互作用增强氢键的稳定性。

参考文献

- [1] 保祥, 段毅, 孙涛, 等. 热成因煤层气组成与演化模拟[J]. 天然气工业, 2010, 30(5): 136-139, 159.
- [2] Eslamianesh A, Mohammadi A H, Richon D. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2012, 46: 62-71.
- [3] 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): 102-108.
- [4] Sun Q, Guo X, Liu A. Experimental study on the separation of CH_4 and N_2 via hydrate formation in TBAB solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 50(4): 177-181.
- [5] Zhong D L, Yang C, Yang Y, et al. Experimental investigation of

methane separation from low-concentration coal mine gas ($\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$) by tetra-*n*-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate crystallization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(45): 14806-14813.

- [6] 胡亚飞, 蔡晶, 李小森. 环戊烷-甲烷水合物生成过程的温度特性[J]. 化工进展, 2016, 35(5): 1418-1427.
- [7] Sun Z, Wang H, Yao J, et al. Effect of cage-specific occupancy on the dissociation rate of a three-phase coexistence methane hydrate system: A molecular dynamics simulation study[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2018, 55: 235-242.
- [8] 芦文浩, 梁海峰, 王帅, 等. 环状化合物-甲烷水合物稳定性的分子模拟[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2019, 44(1): 57-61, 66.
- [9] Kondori J, Zendehboudi S, James L. New insights into methane hydrate dissociation: Utilization of molecular dynamics strategy[J]. Fuel, 2019, 249: 264-276.
- [10] Jean-Pierre H. Theory of simple liquids[J]. Physics Today, 1988, 41(10): 89-90.
- [11] Hollander F, Jeffrey G A. Neutron diffraction study of the crystal structure of ethylene oxide deuterohydrate at 80°K [J]. Journal of Chemical Physics, 1977, 66: 4699-4705.
- [12] 陈正隆, 许为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [13] Wu J Y, Chen L J, Chen Y P, et al. Molecular dynamics study on the growth mechanism of methane plus tetrahydrofuran mixed hydrates[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(34): 19883-19890.
- [14] San D. Material studio[M]. Accelrys Software Inc., 2010.
- [15] Takeuchi F, Hiratsuka M, Ohmura R, et al. Water proton configurations in structures I, II, and H clathrate hydrate unit cells[J]. The Journal of chemical physics, 2013, 138(12): 1-12.
- [16] Claussen W F. Suggested structures of water in inert gas hydrates[J]. Chem Phys 1951, 19(2): 259-260.
- [17] 殷开梁, 邹定辉, 杨波, 等. Materials Studio 软件涉及力场中氢键的研究[J]. 计算机与应用化学, 2006, 23(12): 169-174.
- [18] Geng C Y, Wen H, Zhou H. Molecular simulation of the potential of methane reoccupation during the replacement of methane hydrate by CO_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(18): 5463-5469.
- [19] Lin W, Delahaye A, Fourmison L. Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO_2 +TBAB[J]. Fluid Phase Equilibria, 2008, 264(1): 220-227.
- [20] Allen M P, Tildesley D J, Banavar J R. Computer simulation of liquids[M]. Oxford: Clarendon Press; New York: Oxford University Press, 1987. ■

(上接第 210 页)

- [7] 朱建良, 付文雅, 梁金花, 等. 酯化反应中 SO_4^{2-} /氧化物固体超强酸催化剂的研究进展[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2018, 40(6): 117-123.
- [8] 李昊, 闫锋, 杨少斌. 改性固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{CoO}$ 用于 FCC 汽油氧化脱硫的研究[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(4): 484-492.
- [9] Zhen D, He G, Xu X, et al. Simultaneous enhancement of proton conductivity and methanol resistance of sulfonated poly(phthalazine ether sulfone ketone)/superacid sulfated zirconia composite membranes for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Applied

Polymer Science, 2018, 135(42): 1-12.

- [10] Patel A, Brahmkhatri V, Singh N. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia[J]. Renewable Energy, 2013, 51: 227-233.
- [11] Yao Y, Lin Z, Li Y, et al. Superacidic electrospun fiber-Nafion hybrid proton exchange membranes[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(6): 1133-1140.
- [12] Saravanan K, Tyagi B, Bajaj H C. Nano-crystalline, mesoporous aerogel sulfated zirconia as an efficient catalyst for esterification of stearic acid with methanol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 192: 161-170. ■