中国科学: 化学 2012 年 第 42 卷 第 1 期: 52 ~ 59
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

甲烷水合物导热机理的分子动力学模拟

万丽华, 梁德青*, 吴能友, 关进安

中国科学院广州能源研究所; 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640
*通讯作者, E-mail: liangdq@ms.giec.ac.cn

收稿日期: 2011-02-16; 接受日期: 2011-05-23; 网络版发布日期: 2011-12-13
doi: 10.1007/s11426-011-4473-x

摘要 甲烷水合物导热系数是甲烷水合物勘探、开采、储运以及其他应用过程中一个十分重要的物理参数. 我们采用平衡分子动力学(EMD)方法 Green-Kubo 理论计算温度 203.15~263.15 K、压力范围 3~100 MPa、晶穴占有率为 0~1 的 sI 甲烷水合物的导热系数, 采用的水分子模型包括 TIP4P、TIP4P-Ew、TIP4P-FQ、TIP4P/2005、TIP4P/Ice. 研究了主客体分子、外界温压条件等对甲烷水合物导热性能的影响. 研究结果显示甲烷水合物的低导热性能由主体分子构建的 sI 笼型结构决定, 而客体分子进入笼型结构后, 使得笼型结构导热性能增强, 同时进入笼型结构的客体分子越多, 甲烷水合物导热性能越强. 研究结果还显示在高温区域($T>T_{Debye}/3$)内不同温度作用下, 所有 sI 水合物具有相似的导热规律. 压力对导热系数有一定影响, 尤其是在较高压力条件下, 压力越高, 导热系数越大. 而在不同温度和不同压力作用过程中, 密度的改变对导热系数的增大或减小几乎没有影响.

关键词
甲烷水合物
导热系数
分子动力学模拟

1 引言

甲烷水合物是由甲烷和水在一定温度、压力条件下生成的一种非化学计量型笼型晶体, 天然气组分如 C_2H_6、C_3H_8、CO_2、H_2S, 以及其他气体如 Ne、Ar、Kr、Xe、N_2、O_2 等都可以形成水合物. 甲烷水合物的导热系数是甲烷水合物的基础热物性之一, 是甲烷水合物勘探、开采、储运以及其他应用过程中一个十分重要的物理参数, 研究甲烷水合物的导热性能具有重要意义.

为揭示甲烷水合物的导热规律, 国内外的学者运用不同的测试方法、不同实验手段展开了包括甲烷水合物在内的天然气水合物导热系数测试研究工作[1~8], 研究发现甲烷水合物的导热系数约为冰导热系数(约 2.23 W m^{-1} K^{-1})的 1/5, 而各测量结果之间还存在一定的差异. Cook 和 Laubitz[1]采用稳态平板法对温度为 263.15 K 的 sI 甲烷水合物的导热系数作了测试, 其值约为 0.49 W m^{-1} K^{-1}. Waite 等[2]采用稳态平板法对温度为 243.15~268.15 K 的 sI 甲烷水合物的导热系数作了测试, 其值约为 0.47 W m^{-1} K^{-1}. 黄犊子和樊栓狮[3]采用瞬变平面热源法实验测得 sI 甲烷水合物在 263.15~278.15 K 附近, 其值约为 0.56 W m^{-1} K^{-1}. 以上文献使用压缩样品的压力均较低. Rosenbaum 和 English 等[4]采用单面瞬态平面热源法测试 276 K、压力 2.5~43.7 MPa 甲烷水合物导热系数, 其测量值普遍大于目前所报道的测量值, 平均约为 0.68 W m^{-1} K^{-1}. 分析以上有关温度约 263.15 K 的 sI 甲烷水合物的导热系数文献报道值, 发现最小值 0.47 W m^{-1} K^{-1} 左右, 最大值 0.68 W m^{-1} K^{-1} 左右. 导致这种差异的产生主要有两方面的原因: (1)测量方法和实验手段存在一定的差异; (2)样品的制备方法和生成品质存在差异[7]. 文献[3]的实验测量值高于文献[1, 2], 概由文献[3]样品的合成过程采用低浓度的 SDS 溶液, 其样品的晶穴填充率有所提高所致. 文献

[4]的实验测量值最高可能是由于其压缩样品的压力较高所致.

此外, 研究人员对气体水合物的导热机理展开研究[9~13], 早期的研究以 THF 水合物[9]、Xe 水合物[10]、Kr 水合物[11]导热机理为主, 而对甲烷水合物导热机理、导热系数的预测研究较少. 分子动力学(molecular dynamics, MD)方法是预测导热系数的重要方法, 目前采用 MD 方法研究甲烷水合物的导热系数较多的集中于 MD 模拟过程本身对计算结果的影响上, 而对甲烷水合物导热机理、导热规律的探求较少. English[14]采用平衡态分子动力学模拟方法(equilibrium molecular dynamics simulation, EMD) 研究了 256 K 满晶穴占有率的甲烷水合物的导热系数, 水分子模型采用 TIP4P 模型, 着重研究了 MD 模拟过程中静电项的处理对导热系数预测的影响. Jiang 等[15]采用非平衡态分子动力学模拟方法 (non-equilibrium molecular dynamics simulation, NEMD)研究了 30~260 K 甲烷水合物导热系数, 水分子模型采用 COS/G2 和 SPC/E, 讨论了水分子势能函数的选择对模拟结果的影响, 认为采用模型 COS/G2 比 SPC/E 的计算结果与实验值更接近. Rosenbaum 和 English 等[4]采用 EMD 研究了晶穴占有率为 0.8~1、温度 276 K、压力范围 0.1 ~100 MPa 甲烷水合物导热系数, 水分子模型采用 SPC/E、TIP4P-Ew、TIP4P-FQ, 该文献讨论了水分子势能函数的选择对模拟结果的影响, 还通过 MD 方法研究了晶穴占有率对导热性能的影响, 但所讨论的晶穴占有率范围仅限于 0.8~1. 可以说以上的模拟预测均在较大范围内接近实验测量值, 而实验测量受实验手段、实验样品所限造成测量值本身存在一定的差异, 因此为进一步了解甲烷水合物导热机理, 更好地预测甲烷水合物导热系数, 本文将模拟计算较大晶穴占有率(0~1)范围内、较大压力(3~100 MPa)范围内和高温度区域内的 sI 甲烷水合物导热性能, 包括甲烷水合物空笼的导热系数, 探讨主、客体分子和外界温压条件等对甲烷水合物导热的影响, 探求甲烷水合物在不同温压条件、不同晶穴占有率等条件下的导热规律.

2 模拟方法和模拟过程

本文采用 EMD 方法 Green-Kubo 理论计算温度 sI 甲烷水合物的导热系数. EMD 方法是通过模拟系统的平衡态求得导热系数, 在线性响应范围内, Green-Kubo 关系式给出各向同性材料的导热系数为对体系热流自相关函数(heat flux vector autocorrelation function, HACF)的积分[16], 其表达式如下:

$$l=\frac{V}{3k_{\mathrm{B}}T^2}\int_0^{+\infty}\left\langle J(t)\cdot J(0)\right\rangle \mathrm{d}t \tag{1}$$

对于两体 Lennard-Jones(L-J)势, 有效热流 $J(t)$ 表达式如下:

$$J=\frac{1}{V}\left[\sum_i e_i v_i+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} r_{ij}(f_{ij}\cdot v_i)\right] \tag{2}$$

$$e_i=\frac{1}{2}m_i v_i^2+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}u(r_{ij})-\left\langle e\right\rangle \tag{3}$$

式中, k_{B} 为 Boltzmann 常数; T 为模拟温度; V 为模拟区域的体积; f_{ij} 为粒子 j 对粒子 i 的作用力; t 为时间; v_i 为粒子 i 的速度.

有效热流包括由水分子运动引起的热流和甲烷分子运动引起的热流, 这两部分热流均对导热系数有贡献, 分别记为 λ_{w}、λ_{M}, 计算式如下:

$$\lambda_{\mathrm{M}}=\frac{V}{3k_{\mathrm{B}}T^2}\int_0^{+\infty}\left\langle J_{\mathrm{M}}(t)\cdot J_{\mathrm{M}}(0)\right\rangle \mathrm{d}t \tag{4}$$

$$\lambda_{\mathrm{W}}=\frac{V}{3k_{\mathrm{B}}T^2}\int_0^{+\infty}\left\langle J_{\mathrm{W}}(t)\cdot J_{\mathrm{W}}(0)\right\rangle \mathrm{d}t \tag{5}$$

本文将据 λ_{w}、λ_{M} 的大小讨论甲烷水合物中的水分子(主体分子)和甲烷分子(客体分子)对甲烷水合物导热性能的不同影响.

本文模拟计算温度范围 203.15~263.15 K、压力范围 3~100 MPa 的晶穴占有率 θ 为 0~1 的 sI 甲烷水合物导热系数, 包括 100 MPa sI 甲烷水合物空笼的导热系数. 模拟计算 263.15 K 的甲烷水合物导热性能计算压力应高于其相平衡压力(约 1.8 MPa), 模拟时采用 3 MPa. 模拟水合物空笼的导热系数时压力采用 100 MPa.

分别采用 TIP4P[17]、TIP4P-Ew[18]、TIP4P-FQ[19]、TIP4P/Ice[20]、TIP4P/2005[21]描述水分子之间的相互作用, 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. 表 1 给出了本文采用的水分子势能参数, 表 2 给出了本文采用的 Lennard-Jones 势能参数[22]. 采用 Lorentz-Berthelot 混

表 1 本文采用的 TIP4P[17]、TIP4P-Ew[18]、TIP4P-FQ[19]、TIP4P/Ice[20]、TIP4P/2005[21]模型的参数

水分子势能	∠HOH (°)	r_{OH} (nm)	r_{OM} (nm)	σ (nm)	ε (kJ mol^{-1})	q_O (e)	q_M (e)
TIP4P	104.52	0.09572	0.0150	0.315365	0.6480	−1.0400	+0.5200
TIP4P-Ew	104.52	0.09572	0.0125	0.316435	0.6809	−1.0484	+0.5242
TIP4P-FQ	104.52	0.09572	0.0150	0.315365	0.6480	−1.2600	+0.6300
TIP4P/Ice	104.52	0.09572	0.01577	0.316680	0.8822	−1.1794	+0.5897
TIP4P/2005	104.52	0.09572	0.01546	0.315890	0.7749	−1.1128	+0.5564

表 2 本文采用的 Lennard-Jones 势能参数

	ε (kJ mol^{-1})	σ (nm)
CH_4-O	0.89	0.3448
CH_4-CH_4	1.23	0.373

合规则表达交互作用参数. 选用 velocity-Verlet 积分算法求解运动方程. 长程静电力采用 Ewald 加和法计算, 截断半径为模拟盒子尺寸的 1/2.

模拟过程包括 EMD 平衡态模拟和之后的导热系数计算两大部分. EMD 模拟甲烷水合物的平衡态, 获得轨迹文件, 然后利用已获得的轨迹文件, 通过自行编程计算导热系数. 本文 EMD 模拟部分借助著名的分子动力学模拟软件 DL_POLY 在中科院超算中心深腾 7000 实现, 自行编程计算导热系数使用 C 语言编程在单机上完成.

EMD 模拟首先构建 1 × 1 × 1 个 sI 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[23]结果获得, 其构象见图 1. 能量最小化之后在 *X*、*Y*、*Z* 3 个方向采用周期性边界条件, 并向 *X*、*Y*、*Z* 3 个方向扩展获得 2 × 2 × 2 个[24]sI 甲烷水合物晶胞. MD 模拟分两步: 首先在 NVT 系综中模拟, 使系统达到平衡; 然后转到 NPT 系综, 以统计宏观量. 在 NVT 系综模拟共进行 3 000 000 步, 其中 1 000 000 步用于平衡; 在 NPT 系综中进行导热系数计算, 模拟步数 3 000 000, 其中 1 000 000 步用于平衡. 模拟步数的选择主要考虑的是获得有效的统计数据, 详见文献[25], 采用 Nosé-hoover 热浴方法达到系统所模拟的温度. 模拟步长 0.2 fs.

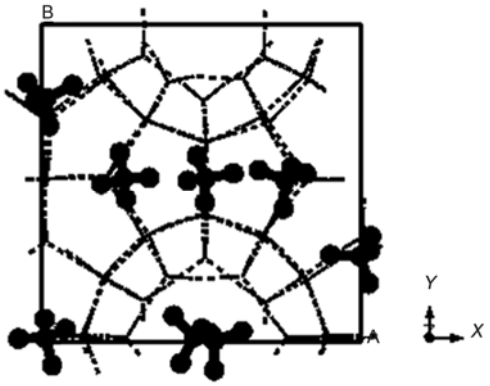

图 1 sI 型甲烷水合物单胞初始构象

3 结果与讨论

3.1 不同水分子势能函数的影响

图 2 示出了不同水分子势能函数计算 sI 甲烷水合物所得热通量自相关函数, 模拟温度 263.15 K, 压力 3 MPa, 满晶穴占有. 图 2 显示采用不同的水分子势能函数所得热通量自相关函数形状相似, 但收敛速度略不同.

表 3 给出了不同水分子势能函数计算温度 263.15 K, 压力 3 MPa, 满晶穴占有的甲烷水合物密度、导热系数. 采用 TIP4P、TIP4P-Ew、TIP4P/2005、TIP4P/Ice 模型计算的平均密度与实验测量值 0.92~0.94 g/cm^3[26]较为接近, 而采用 TIP4P-FQ 模型计算的甲烷水合物平均密度为 1.08 g cm^{-3}, 远大于实验测量值. 而密度与导热系数存在函数关系, 故而认为采用 TIP4P-FQ 模型计算的甲烷水合物导热系数不

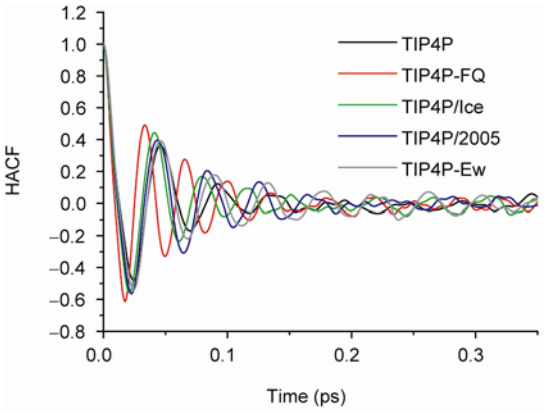

图 2 sI 甲烷水合物所得热通量自相关函数

表 3　sI 甲烷水合物(263.15 K, 3 MPa, 晶穴占有率为 1)、sI 水合物空笼(263.15 K, 100 MPa, 晶穴占有率为 0)导热系数

水分子模型	甲烷水合物密度本文计算值 (g cm^{-3})	λ 甲烷水合物本文计算值(W m^{-1} K^{-1})	λ_w 甲烷水合物 (W m^{-1} K^{-1})	λ_M 甲烷水合物 (W m^{-1} K^{-1})	λ 水合物空笼 (W m^{-1} K^{-1})	λ 甲烷水合物文献测量值[1~4] (W m^{-1} K^{-1})
TIP4P	0.946	0.6612	0.5624	0.0691	0.4704	
TIP4P/2005	0.936	0.6113	0.5870	0.0635	0.5127	
TIP4P-Ew	0.924	0.6655	0.5377	0.0588	0.5106	0.49~0.68 [1~4]
TIP4P/Ice	0.926	0.4708	0.4606	0.0925	0.3766	
TIP4P-FQ	1.08	0.5155	0.4623	0.0733	0.3228	

合适.

采用 TIP4P、TIP4P-Ew、TIP4P/2005 模型计算的甲烷水合物导热系数均大于实验测量值 0.49~0.68 W m^{-1} K^{-1}[1~4], 采用 TIP4P/Ice 模型计算的甲烷水合物导热系数为 0.4708 W m^{-1} K^{-1}, 略小于实验测量值. 由于所有的实验样品的晶穴占有率均不可能达到 100%, 而本文模拟的甲烷水合物为满晶穴, 这样得到的模拟值应该高于实验测量值. 因此认为采用 TIP4P、TIP4P-Ew、TIP4P/2005 模型计算甲烷水合物导热系数较为合适.

3.2　主体分子的影响

表 3 还列出了采用不同水分子势能函数计算的 263.15 K, 100 MPa [4, 27]sI 甲烷水合物空笼的导热系数, 以及甲烷水合物(263.15 K, 3 MPa, 满晶穴占有率)中水分子、甲烷分子对导热的贡献 λ_w、λ_M. sI 甲烷水合物空笼热通量自相关函数由图 3 示出. 表 3 显示水合物空笼具有低导热性能, 且其导热系数比同温度下甲烷水合物导热系数小.

比较表 3 中甲烷水合物导热系数 λ 和其水分子、甲烷分子对导热的贡献 λ_w、λ_M, 可以看出, 主体分子水分子的运动引起的热流对甲烷水合物导热系数的贡献 λ_w 较客体分子甲烷的运动引起的热流对甲烷水合物导热系数的贡献 λ_M 大的多. 此外, 不同水分子势能函数计算所得 sI 水合物空笼热通量自相关函数(见图 3)与 sI 甲烷水合物热通量自相关函数(见图 2)曲线的收敛情况一致. 据以上两点, 推断甲烷水合物的低导热性能由其主体分子构建的 sI 型笼型结构决定.

3.3　客体分子的影响

据表 3 比较水合物空笼的导热系数和水分子、甲烷分子对甲烷水合物导热系数的贡献, 发现虽然由甲烷分子的运动引起的热流对甲烷水合物导热系数

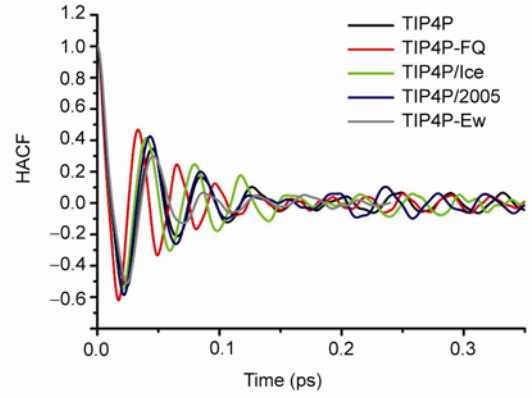

图 3　sI 水合物空笼热通量自相关函数

的贡献并不大, 但客体分子甲烷的引入使得甲烷水合物中的 sI 笼型结构在甲烷分子作用下导热性能明显增强, 从而甲烷水合物导热性能得以增强.

为了进一步说明客体分子进入空穴对甲烷水合物导热性能的影响, 本文分别模拟了 263.15 K 较低压力下(3 MPa)不同晶穴占有率(0.375~1)下的甲烷水合物导热性能和相同温度较高压力下(100 MPa)不同晶穴占有率(0~1)下的甲烷水合物导热性能, 水分子模型采用 TIP4P. 模拟结果见图 4. 由于自然界中的天然气水合物平均约 1/3 晶穴被占据[28, 29], 为使甲烷水合物结构稳定, 3 MPa 下甲烷水合物导热系数模拟计算晶穴占有率最少为 0.33. 因此, 模拟计算较低压力下的甲烷水合物导热系数时在单胞的 8 个空穴中随机填充 3 个甲烷分子, 得到的晶穴占有率为 0.375.

图 4(b)中的 λ、λ_w 分别为甲烷水合物导热系数、甲烷水合物中水分子(甲烷水合物笼)运动引起的导热. 分析图 4, 当模拟压力为 3 MPa, 晶穴占有率为 0.375 时, 其密度为 0.8771 g cm^{-3}, λ 为 0.5113 W m^{-1} K^{-1}, λ_w 为 0.4126 W m^{-1} K^{-1}; 当晶穴占有率增大至 0.75 时, 密度增大, λ 增大至 0.5838 W m^{-1} K^{-1}, 而 λ_w 也增大. 而当晶穴占有率增大至 1 时, λ 进一步增大至 0.6678 W m^{-1} K^{-1}, 而 λ_w 增大至 0.5624 W m^{-1} K^{-1}. 模

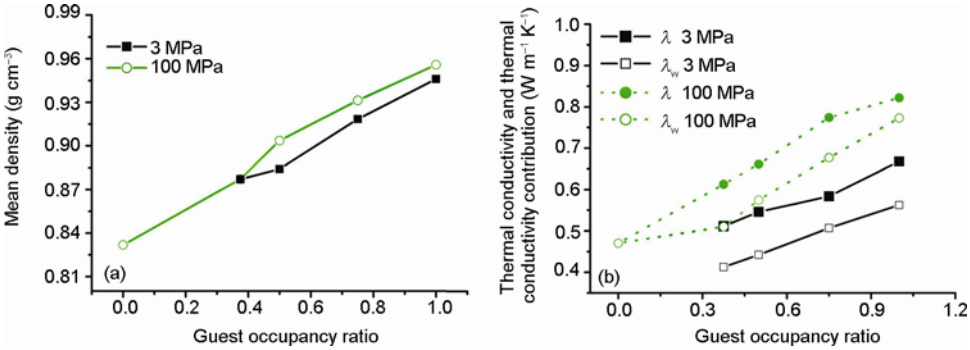

图 4 263.15 K 不同晶穴占有率下的甲烷水合物平均密度(a)和导热(b)

拟压力为 3 和 100 MPa 时, 其密度和 λ、λ_w 的变化规律相似. 无论是在低压下还是在高压下, 当有更多的客体分子进入空穴后, 水合物笼的导热性能增强, 从而甲烷水合物的导热系数增大.

此外, 模拟压力为 3 MPa 下, 晶穴占有率为 0.375~0.75, λ 为 0.5113~0.5838 W m^{-1} K^{-1}, 与实验测量值 0.49~0.56 W m^{-1} K^{-1} [1~3]较为接近, 因此推断文献[1~3]实验样品的晶穴占有率在 0.375~0.75.

模拟压力为 100 MPa 下的 λ、λ_w 曲线全部位于模拟压力为 3 MPa 下的 λ、λ_w 曲线之上, 说明压力对水合物导热性能有一定的影响. 因此, 文献[4]的测量值普遍大于目前所报道的测量值, 与其压缩样品的压力较大有一定的关系.

3.4 温度的影响

为了考察温度对甲烷水合物导热性能的影响, 分别计算了晶穴占有率为 0%、100% sI 甲烷水合物在不同温度条件下的导热系数, 温度范围是 203.15~263.15 K, 是包括 Debye 温度在内的高温区.

图 5 描述的是 sI 水合物空胞(θ = 0%)在 100 MPa 下 203.15~263.15 K 的导热性能, 其中图 5(a)为其密度, 结果表明, 在高温区域内密度随着温度的升高变化不大. 图 5(b)为 sI 水合物空胞在 203.15~263.15 K 的导热系数 λ. 为了分析密度的变化在数值上对导热系数的影响, 导热系数计算时, 各温度下的密度均采用 203.15 K 的密度(0.8187 g cm^{-3}), 从而得到 λ'. 图 5(b)显示, λ 和 λ'曲线可以分为 3 部分: 在 Debye 温度以下和以上的温度区域, 以及 Debye 温度附近区域. 在 Debye 温度以下和以上的温度区域, 导热系数随着温度的升高呈弱线性增长, 而在 Debye 温度附近, 随着温度的升高导热系数增大较明显. 结果还显示, λ 和 λ'几乎重合, 说明在高温区域内, 密度的变化对导热系数几乎无影响.

图 6 为 sI 甲烷水合物(θ = 100%)在 3 MPa 下 203.15~263.15 K 的甲烷水合物导热性能. 图 6(a)为其在高温区域内的密度变化, 结果显示随着温度的升高密度稍变小. 图 6(b)为 sI 甲烷水合物(θ = 100%)在 203.15~263.15 K 的导热系数 λ 及其水分子(甲烷水合物笼)运动对导热的贡献 λ_w. 同样为了分析密度的变化在数值上对导热系数的影响, 计算 λ 和 λ_w 时,

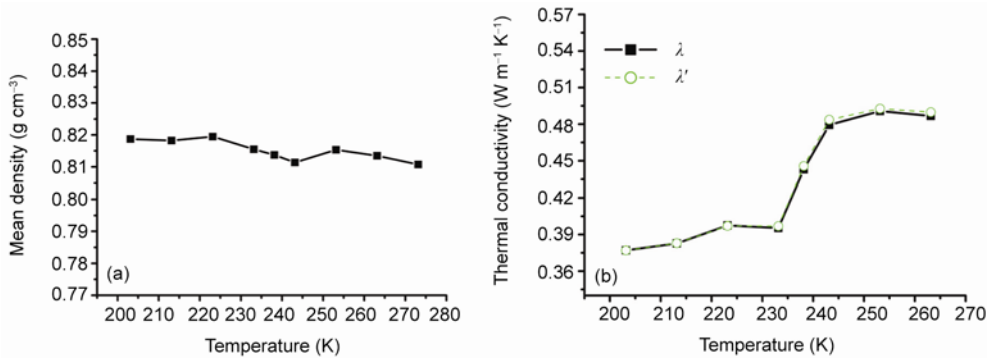

图 5 不同温度作用下甲烷水合物空笼平均密度(a)和导热(b)

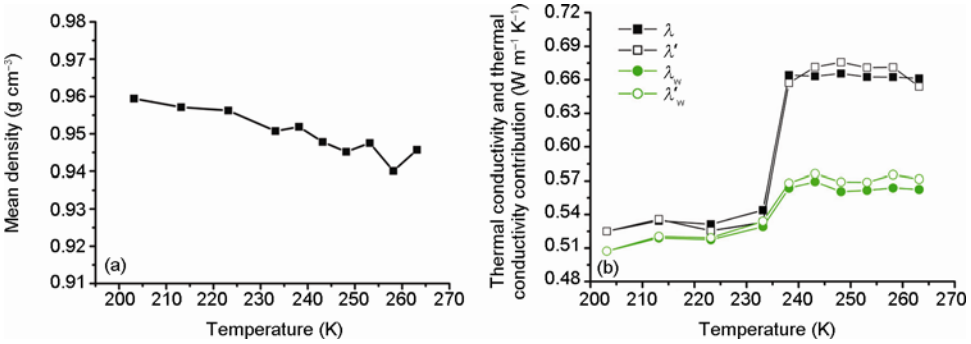

图 6　不同温度作用下的甲烷水合物平均密度(a)和导热(b)

密度均采用 203.15 K 的密度(0.9595 g cm^{-3}), 从而得到 λ'和 λ_w'. 图 6(b)中 λ 和 λ_w 曲线规律相同, 可分为三部分: 在 Debye 温度以下和以上的温度区域, 以及 Debye 温度附近区域. 在 Debye 温度以下和以上的温度区域, 甲烷水合物导热系数 λ 和甲烷水合物笼对导热的贡献 λ_w 随着温度的升高呈弱线性关系, 而在 Debye 温度附近, 随着温度的升高 λ、λ_w 明显增大. 甲烷水合物笼填充客体分子甲烷之后即为甲烷水合物, 而结合图 5(b)分析, 在高温区域内甲烷水合物的导热与甲烷水合物笼的导热在不同温度作用变化规律相同, 因此可以认为客体分子的存在增强了导热性能, 但不改变导热系数在高温区域内的不同温度作用下的变化规律. 由此可以推论所有 sI 水合物在高温区域内, 在温度作用下具有相似的变化规律. 结果还显示, 由于 λ 和 λ'、λ_w 和 λ_w'几乎重合, 说明在高温区域内, 密度的改变对导热系数几乎没有影响.

3.5　压力的影响

图 7 为不同压力(3~100 MPa)作用下的甲烷水合物(温度 263.15 K, θ = 100%)导热性能. 图 7(b)中 λ、λ_w 分别为甲烷水合物导热系数、甲烷水合物中水分子(甲烷水合物笼)运动对导热的贡献. 图 7(b)表明随着压力的增大, 尤其是在较高压力下, 甲烷水合物导热系数和甲烷水合物中水分子(甲烷水合物笼)对导热的贡献随着压力增大而增大.

导热系数积分时, 所有压力下的密度均采用压力 3 MPa 下的密度 0.946 g cm^{-3} 计算 λ、λ_w, 得到 λ'、λ_w'. λ 与 λ'、λ_w 与 λ_w'几乎重合, 说明甲烷水合物导热系数、甲烷水合物中水分子(甲烷水合物笼)运动对导热的贡献随着压力增大而增大, 而这种增大几乎与密度的改变无关.

4　结论

本文采用 EMD 方法 Green-Kubo 理论模拟研究了 sI 甲烷水合物导热性能, 得出以下结论:

(1)甲烷水合物的低导热性能由主体分子构建的 sI 笼型结构决定, 而客体分子进入笼型结构后, 使得笼型结构导热性能增强, 同时进入笼型结构的客体分子越多, 甲烷水合物导热性能越强.

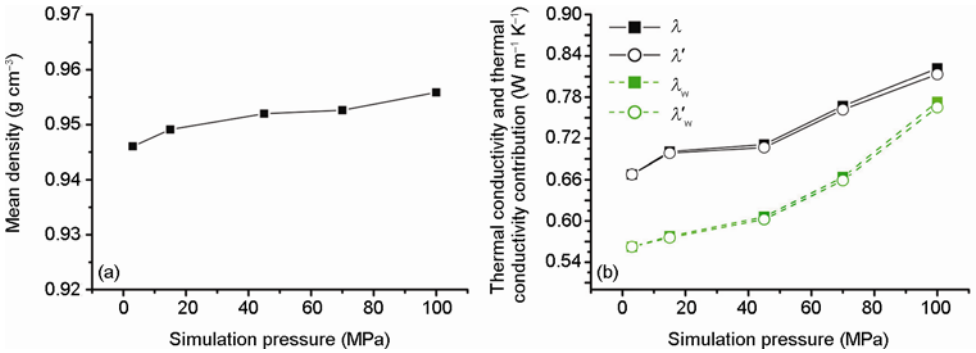

图 7　不同压力下的甲烷水合物(263.15 K、θ = 100%)平均密度(a)和导热(b)

(2)在高温区不同温度作用下, 导热系数曲线可以分为三个部分, 在Debye温度以下和以上的高温区域, 甲烷水合物导热系数和甲烷水合物空笼的导热系数随着温度的升高呈弱线性增长; 而在 Debye 温度附近, 随着温度的升高甲烷水合物导热系数和甲烷水合物空笼的导热系数增大较明显. 推断在高温区域内不同温度作用下, 所有 sI 水合物具有相似的导热规律.

(3)压力对导热系数有一定影响, 尤其是在较高压力条件下, 压力越高, 导热系数越大.

(4)在不同温度和不同压力作用过程中, 过程中密度的改变对导热系数的增大或减小几乎没有影响.

本文的研究结果可为水合物的勘探、开采、储运以及其他应用过程提供基础数据, 同时本文的研究方法和研究过程也为该类问题的进一步研究提供了经验.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(51106163)、国家重点基础研究发展项目(2009CB219504)、国家自然科学基金-广东省联合基金(U0933004)资助, 特此致谢.

参考文献

1 Cook JG, Laubitz MJ. The thermal conductivity of two clathrate hydrates. In: *Proceedings of 17th International Thermal Conductivity Conference*. Gaithersburg: Maryland Plenum, 1981: 13–40
2 Waite WF, Pinkston J, Kirby SH. Preliminary laboratory thermal conductivity measurements in pure methane hydrate and methane hydrate-sediment mixtures. In: *A Progress Report, Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrate*. Yokohama: Yokohama Symposia, 2002a: 728–733
3 Huang DZ, Fan SS. Thermal conductivity of methane hydrate formed from sodium dodecyl sulfate solution. *J Chem Eng Data*, 2004, 49: 1479–1482
4 Rosenbaum EJ, English NJ, Johnson JK, Shaw DW, Warzinski RP. Thermal conductivity of methane hydrate from experiment and molecular simulation. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 13194–13250
5 Stoll RD, Bryan GM. Physical properties of sediments containing gas hydrates. *J Geophys Res*, 1979, 84: 1629–1634
6 岳英洁, 业渝光, 刁少波, 赵广涛. 沉积物中水合物热物理性质测试实验初探. 海洋地质动态, 2007, 23: 35–37
7 李栋梁. 天然气水合物声速和导热性质研究. 博士学位论文, 广州: 广州能源研究所, 2010. 90–93
8 Cook JG, Leaist DG. An exploratory study of the thermal conductivity of methane hydrate. *Geophys Res Lett*, 1983, 10: 397–399
9 Tse JS, White MA. Origin of glassy crystalline behavior in the thermal properties of clathrate hydrates: A thermal conductivity study of tetrahydrofuran hydrate. *J Phys Chem*, 1988, 92: 5006–5011
10 Schober H, Itoh H, Klapproth A, Chihaia V, Kuhs WF. Guest-host coupling and anharmonicity in clathrate hydrates. *Eur Phys J E*, 2003, 12: 41–50
11 Tse JS, Klein ML. Dynamical properties of the structure II hydrate of krypton. *J Phys Chem*, 1987, 91: 5789–5791
12 Dharma-wardana MWC. The thermal conductivity of the ice polymorphs and the ice clathrates. *J Phys Chem*, 1983, 87: 4185–4190
13 Kiefte H, Clouter MJ, Gagnon RE. Determination of acoustic velocities of clathrate hydrates by brillouin spectroscopy. *J Phys Chem*, 1985, 89: 3103–3108
14 English NJ. Effects of electrostatics techniques on the estimation of thermal conductivity via equilibrium molecular dynamics simulation: Application to methane hydrates. *Mol Phys*, 2008, 106: 1887–1898
15 Jiang H, Myshakin EM, Jordan KD, Warzinski RP. Molecular dynamics simulations of the thermal conductivity of methane hydrate. *J Phys Chem B,* 2008, 112: 10207–10216
16 Vogelsang R, Hoheisel C. Thermal conductivity of a binary-liquid mixture studies by molecular dynamics with the use of Lennard-Jones potentials. *Phys Rev A*, 1987, 35: 3487–3491
17 Mahoney MW, Jorgensen WL. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid nonpolarizable potential functions. *J Chem Phys*, 2000, 112: 8910–8922
18 Horn HW, Swope WC, Pitera JW, Madura JD, Dick TJ, Hura GL, Gordon TH. Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew. *J Chem Phys*, 2004, 120: 9665–9678
19 Rick SW. Simulation of ice and liquid water over a range of temperatures using the fluctuating charge model. *J Chem Phys*, 2001, 114: 2276–2283

20 Abascal JL, Sanz E, García Fernández R, Vega C. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice. *J Chem Phys*, 2005, 122: 234511–234519
21 Abascal JL, Vega C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *J Chem Phys*, 2005, 123: 234505–234517
22 Jorgensen WL, Madura JD, Swenson CJ. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 6638–6646
23 Kirchner MT, Boese R, Billups WE, Norman LR. Gas hydrate single-crystal structure analysis. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9407–9412
24 Chelling PK, Phillpot SR, Keblinski P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Phys Rev B*, 2002, 65: 144306–144318
25 Rapaport DC. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2004. 124−128
26 樊栓狮. 天然气水合物储存与运输技术. 北京: 化学工业出版社, 2005. 11
27 Ross RG, Andersson P, Bäckström G. Unusual PT dependence of thermal conductivity for clathrate hydrate. *Nature*, 1981, 290: 322–323
28 Hester KC, Dunk RM, White SN, Brewer PG, Peltzer ET, Sloan ED. Gas hydrate measurements at hydrate ridge using Raman spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007: 2947–2959
29 Stern LA, Kirby SH, Durham WB. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice superheating of water ice. *Science*, 1996, 273: 1843–1848

Molecular dynamics simulation on the mechanisms of thermal conduction in methane hydrates

WAN LiHua, LIANG DeQing*, WU NengYou, GUAN JinAn

Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences; Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
*Corresponding author (email: liangdq@ms.giec.ac.cn)

Abstract: Thermal conductivity of methane hydrate is an important physical parameter serving in processes of methane hydrate exploration, mining, gas hydrate storage and transportation as well as other applications. In this paper, equilibrium molecular dynamics simulation and the Green-Kubo method for the systems of from fully occupied to vacant occupied sI methane hydrate have been performed to estimate their thermal conductivity. The estimation was carried out at temperatures about 203.1−5263.15 K and at pressures around 3−100 MPa. Potential models selected for water were TIP4P, TIP4P-Ew, TIP4P/2005, TIP4P-FQ and TIP4P/Ice. Effects of composition in the host and guest molecules and the outside thermobaric condition on the methane hydrate heat performance were studied. Results indicate that the thermal conduction of methane hydrate is determined by framework of cage which constitutes the hydrate lattices and, in reverse, framework of cage has slightly higher thermal conductivity after the presence of the guest molecules. Further, more guest molecules enclosed the cage improve on the poor thermal conduction of methane hydrate. It is also revealed that all sI hydrate has the similar heat performance with the effect of high temperature($T > T_{\mathrm{Debye}}/3$). Pressure has certain effect on the thermal conductivity, particularly under the higher pressure. As the pressure increases, it encounters slightly higher thermal conductivity. With the effects of temperatures and pressures, density shift has little impact on thermal conductivity from methane hydrate.

Keywords: methane hydrate, thermal conductivity, molecular dynamics simulation