

天然气水合物抑制剂的分子动力学研究进展

王庆毓,李鹏飞,马 尚,董 坚*
(绍兴文理学院 化学化工学院,绍兴 312000)

摘要:大力开发深海天然气资源是发展清洁能源的一种重要手段,但是天然气水合物的形成会给开采作业带来严重的挑战,水合物动力学抑制剂是一类可以解决深海开采技术问题的高分子化合物。分子动力学(MD)模拟对于研究水合物抑制剂具有很好的理论指导作用,文中综述了近年来利用 MD 评判抑制剂性能,分析可能发生的抑制方式和机理,研究影响抑制剂效果的因素及开发新型抑制剂的方法,并对今后 MD 模拟在天然气水合物抑制剂领域的发展方向进行展望。

关键词:能源高分子;天然气水合物;分子动力学;动力学抑制剂;抑制机理

引言

天然气水合物是由于小分子气体(甲烷,乙烷等)和液态水形成的笼状晶体,俗称可燃冰,密度在 0.8~0.9 g/cm³^[1]。天然气水合物中水是主体分子,水分子之间通过氢键构成了笼状框架结构;气体分子作为客体,填充入水分子框架的空隙中^[2]。天然气水合物一般分为三类(见图 1):I 型、II 型和 H 型(后者较为罕见)^[3]。深海天然气的开采中往往会在管道中形成天然气水合物,致使堵塞管道,会引发安全事故,甚至重大的灾难^[4]。因此,抑制天然气开采管道中的气体水合物的形成尤为关键。

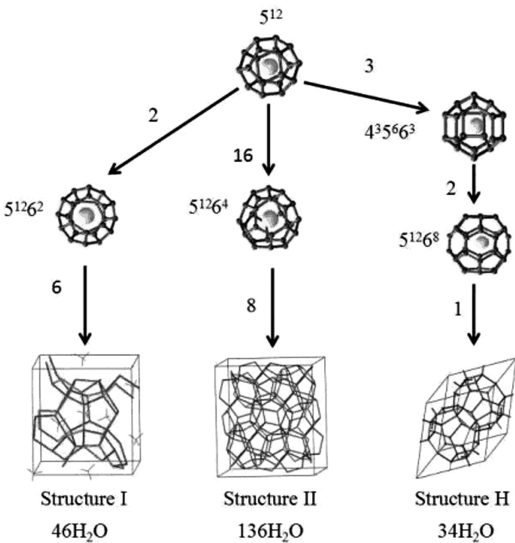


图 1 天然气水合物结构示意图^[3]
Figure 1 Scheme of the structures of gas hydrates^[3]

添加抑制剂可以抑制水合物生成,但水合物在生成和分解过程中机理相对复杂,用实验方法获得相

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.09.003
收稿:2017-11-26;修回:2018-06-06;
基金项目:国家自然科学基金项目(21674063);
作者简介:王庆毓(1993-),女,硕士研究生,研究方向为两性性高分子结构与性能;
* 通讯联系人,E-mail: jiangdong@usx.edu.cn.

关数据存在一定的难度^[5,6]。分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟可以有效地解决这些难题,通过建立水合物与高分子间的作用模型,进而研究抑制机理、水合物稳定性、理化性质估算等^[7~9]。本文对这些研究进展进行综述,着重于讨论微观上对水合物和抑制剂之间的相互作用的认识。

1 分子动力学模拟方法手段及优点

MD 模拟是从原子、分子水平上推导多体问题的一种重要的计算机模拟方法,一般用牛顿运动方程描述,即把每个原子核都看作在其他原子核和场作用下按照牛顿定律运动的粒子。模拟分子一段时间的运动,得到一个系统平均值,通过统计热力学方法建立起微观和宏观世界之间的联系,结果包含整个体系随着时间变化的几何结构、能量、若干物理与化学性质等微观过程^[10]。对于研究水合物而言,在 Materials Studio 平台上可以实现较精确的全原子模拟^[11],结构优化使用最速下降法(Steepest Descent)和共轭梯度法(Conjugate Gradient)。分子结构搭建时,各原子的初始位置根据 X 射线单晶衍射实验的结果确定^[12],采用简单点电荷(Simple Point Charge)力场^[13]控制水分子间的相互作用,再控制水分子键长和键角,确定所要模拟的水合物结构中含有水分子的数量和孔穴数量,将甲烷填充进孔穴中,然后分别进行能量最小化、结构优化,获得初始构象。对体系内的分子进行优化后,得到最优结构;再对体系进行松弛处理,固定水分子中氧原子的位置,使用 Nose-Hoover 热容方法^[14]控制体系温度,采用合适的时间步长进行模拟。

目前研究水合物抑制剂的实验方法主要有气体消耗法、四氢呋喃(THF)法等。相对于传统实验方法,MD 模拟具有以下优点:(1)从微观上观察物质之间相互作用,通过计算机模拟可观测到分子运动和分子结构的细微特性;(2)降低大分子体系的研究成本;(3)减少无效的实验室内以及天然气气田的实验次数,避免可能造成安全风险的气田试验;(4)可研究非常快速的水合物结晶变化^[15]。MD 模拟获得最后稳定构型后,既可以通过比较构象的变化来分析水合物分解机理,还可以分析水合物中水分子的径向分布函数、均方位移、势能函数、速度自相关函数、计算天然气水合物导热系数、水合物储氢模拟等。

2 分子动力学研究水合物抑制剂

水合物抑制剂是能抑制水合物的某一个形成步骤或者分解水合物的结构的一类物质。目前抑制剂主要包括热力学抑制剂、动力学抑制剂和防聚剂三种。

热力学抑制剂(Thermodynamic Hydrate Inhibitors, THI)主要包括醇类和盐类^[16],甲醇和乙二醇是应用最为广泛的热力学抑制剂。热力学抑制剂必须在高浓度(10%~60%)下才发挥作用,低浓度不但不起任何作用,而且还会促进水合物生长,由于它们存在用量大、污染环境等缺点,所以限制了热力学抑制剂的使用及发展。

动力学抑制剂(Kinetic Hydrate Inhibitors, KHI)能在水合物成核和生长的早期,吸附在水合物颗粒的表面,推迟水合物成核或者减缓晶体生长的速度,从而防止水合物堵塞管道^[17]。它以高效率、低剂量、环保等特点受到工业界和学术界的关注。它们主要是酰胺类聚合物和抗冻蛋白等^[18]。过去开发的主要是丙烯酰胺、环内酰胺和 N-乙烯基酰胺类型的聚合物,本文提到及常见的有图 2 所示的几种。

防聚剂(Anti-agglomerates, AA)是一些聚合物和表面活性剂,防聚剂的抑制机理与动力学抑制剂不同,主要是起乳化的作用,当水、石油和天然气同时存在时可使用。防聚剂化合物主要有烷基芳香族磺酸盐及烷基聚苷、烷基乙氧苯基化物、四元季铵盐类表面活性剂、酰胺类化合物等。

MD 模拟对于研究水合物抑制剂主要在于探究抑制机理、评判抑制剂性能、研究影响抑制剂效果的因素及开发新型抑制剂等。

2.1 抑制机理

研究抑制剂与水合物的相互作用最重要的是研究其机理,需要了解它们之间是通过何种基团,何种

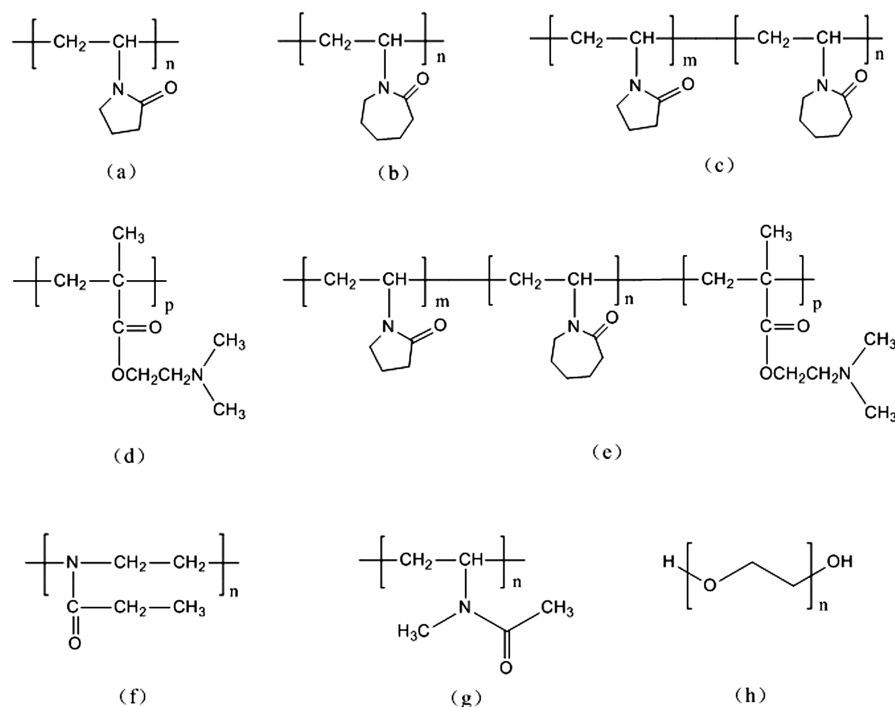


图 2 (a)聚(*N*-乙烯基吡咯烷酮)(PVP);(b)聚(*N*-乙烯基己内酰胺)(PVCap);
(c)*N*-乙烯基吡咯烷酮和 *N*-乙烯基己内酰胺共聚物(VP-VC);(d)聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDMAEMA);
(e)*N*-乙烯基吡咯烷酮、*N*-乙烯基己内酰胺和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯三聚物(VC-713);
(f)聚乙烯唑啉(PEtO)(g)聚 *N*-乙烯基-*N*-甲基乙酰胺(VIMA);(h)聚氧乙烯(PEO)

Figure 2 Structure of (a) poly(*N*-vinyl pyrrolidone) (PVP); (b) poly(*N*-vinyl caprolactam) (PVCap);
(c) copolymers of *N*-vinyl pyrrolidone and *N*-vinyl caprolactam (VP-VC); (d) poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMAEMA); (e) trimers of *N*-vinyl pyrrolidone, *N*-vinyl caprolactam and dimethylaminoethyl methacrylate (VC-713); (f) poly(2-ethyl-2-oxazoline) (PEtO); (g) poly(*N*-vinyl-*N*-methyl acetamide) (VIMA); (h) polyethylene oxide(PEO)

环境才产生的影响,近几年的许多报道都反映或证实了 MD 方法对研究 KHI 的抑制机理具有独特优势。Yagasaki 等^[19]利用 MD 模拟方法研究了吸附在甲烷水合物表面的 KHI,计算水合物表面的抑制剂分子的自由能分布,发现直径约为 0.5 nm 的球状分子显著稳定在水合物的表面,而更小和更大的分子具有较小的吸附亲和力;含有酰胺基团的 KHI 可以通过酰胺基团与水合物中的水分子形成氢键,但是氢键对吸附亲和力没有贡献,吸附主要是由于体系的熵增加而造成的。Bagherzadeh 等^[20]通过模拟研究了自然界中的冬季比目鱼的抗冻蛋白分子(wf-AFP)抑制甲烷水合物生长的机制,wf-AFP 通过水合物/水界面的疏水性甲基协同效应吸附到甲烷水合物表面。采用 MD 模拟比较聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDMAEMA,见图 2d)和 PVP 分子对水合物成核的影响^[21],结果表明这两种抑制剂是通过不同的机制作用的,PVP 可以增加界面区域的表面能,而 PDMAEMA 没有类似的能力,只吸附到水合物晶体上。Gualdron^[22]通过对水和甲烷笼状结构系统进行了分析,运用可视化的轨迹、径向分布函数与均方位移,发现抑制剂可以分为亲水性和疏水性的类型,疏水型的抑制剂可能通过在初始阶段阻断新生的晶体表层,而亲水型的作用主要是破坏水结构。PVCap(结构见图 2b)对水/甲烷界面结构的 MD 研究显示,PVCap 在低浓度时倾向于附着在界面上,而高浓度倾向于改变界面的张力^[23]。通过 MD 模拟探究 PVCap 在水合物 SH 表面的吸附和相互作用^[11],模拟初始观察到 PVCap 吸附在水合物表面,内酰胺上的氧原子与水分子的氢原子形成氢键,一段时间后,抑制剂分子键合到水合物晶体表面,笼状结构被破坏(见图 3)。

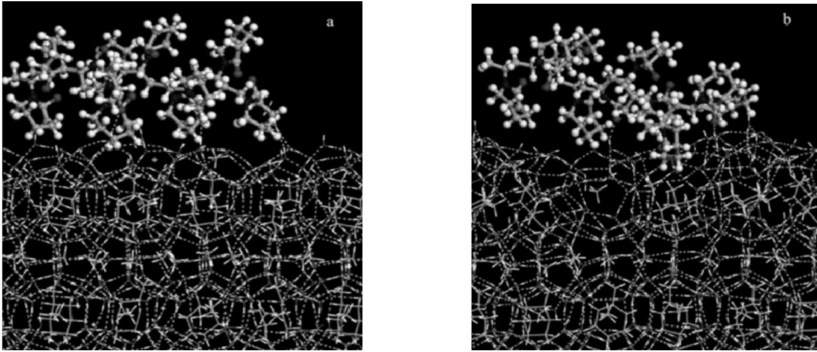


图 3 PVCap 吸附在 SH 水合物表面^[11]
(a)模拟开始(b)模拟平衡

Figure 3 Scheme of PVCap adsorbed on the SH surface of hydrate^[11]
(a) at the beginning and (b) at the equilibrium point of the simulation

2.2 抑制剂性能评判

KHI 合成后,需要通过一定的手段评价抑制效果才能运用到工业中。本课题组^[24,25]制备了基于发酵有机酸的两亲性聚酰胺,发现此类聚酰胺具有优良的抑制性能,其分子结构与性能存在良好的关联性。PVP 分子在水合物/水表面的研究表明^[26],PVP 能改变水合物表面性能并且可以加快水合物的分解速率。温度与 KHI 对水合物含量、氢键数量的影响研究表明^[27],氢键数量和水合物含量随着温度的升高而降低,当存在聚甲基丙烯酸甲氨基乙酯(PMAEMA)抑制剂时,观察到允许水合物可持续生长的温度上限会降低即温度区间变窄,说明抑制剂不利于水合物可持续生长。水合物的生长过程的 MD 模拟研究表明^[28],在不同浓度的果胶分子作用下,果胶的浓度越高,它的抑制作用的效果越好,说明它是良好的抑制剂,且与实验一致。因为果胶的双键氧原子与水的氢原子结合,果胶中羟基的氢原子与水的氧原子结合,干扰了甲烷水合物以理想的笼型结构方式的进一步生长。多种 KHI 在多相水-水合物系统中的行为研究中发现^[29],PVCap 分子比 PVP 分子更能延缓水合物的生长。Oluwunmi 等^[30]通过 MD 模拟发现了天冬酰胺的低聚物比许多合成的抑制剂效果更好。Anderson 等^[31]提出 KHI 的两步作用机制,利用 MD 模拟计算水合物表面四种抑制剂分子(聚氧乙烯 PEO、PVP、PVCap 和聚 N-乙烯基-N-甲基乙酰胺 VIMA)的键能,其重点放在抑制剂与水合物表面的结合能上。四种抑制剂的表面结合能 ΔE 和结合自由能 ΔG 的模拟结果见表 1。具有更大结合自由能的抑制剂分子与实验得到的良好抑制性正好吻合,有效性 $PEO < PVP < PVCap < VIMA$,对应表面结合能 ΔE (放热结合能)为: $-0.2 < -20.6 < -37.5 < -45.8 \text{ kcal/mol}$,结合自由能 ΔG 为 $0.4 \approx 0.5 < -9.4 < -15.1 \text{ kcal/mol}$ ^[31]。

表 1 四种抑制剂的 MD 模拟结果^[31]
Table 1 MD simulation results of four inhibitors^[31]

抑制剂	$\Delta E/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$T\Delta S/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$-q$ 散射/ cm^{-1}	影响
PEO	-0.2 ± 2.8	0.4 ± 3.9	-0.6	0	较差
PVP	-20.6 ± 2.5	0.5 ± 3.7	-21.1	3	一般
PVCap	-37.5 ± 3.4	-9.4 ± 3.8	-28.1	10	良好
VIMA	-45.8 ± 4.5	-15.1 ± 4.6	-30.7	37	优秀

采用定容法进行抑制剂的评价,是基于对温度与压力的变化来监测水合物的形成,但该方法操作既复杂,耗时又较长。分子动力学模拟相对这些不足,将会在抑制剂评价方面有着重要的应用。

2.3 影响抑制剂效果的因素

影响抑制剂效果的因素多种多样,找到主要因素对于新型 KHI 的开发设计和海洋天然气的开采均

有重要意义。MD 模拟可以设定一定条件并研究该条件对抑制剂产生的影响。王新^[32]研究甲烷水合物的生成行为中,发现压力、过冷度和抑制剂浓度变化等都对水合物生成有明显的影响,随着抑制剂浓度的增加,水合物成核和生成的速率有降低的趋势。段小龙等^[33]研究压力对 I 型天然气水合物的影响,发现压力越小,I 型气体水合物的稳定性越差,水合物的笼状结构越容易进行滑移,从而使得水合物的结构遭到破坏。聚乙烯唑啉(PEtO,见图 2f)对甲烷水合物的分解作用研究中^[34],发现氢键构架的水合物笼型结构在 PEtO 的作用下出现扭曲,最终导致水合物笼型结构完全坍塌。PEtO 的浓度在一定范围内增加时,对水合物分解能力会提高。

现已发现有效的 KHI 多为含酰胺基的烯类聚合物,酰胺基所处的位置很大程度决定抑制剂性能。利用 MD 模拟计算抑制剂的结合能和氧原子电负性时,对酰胺基在不同化学环境中的抑制能力的研究发现^[35],环上碳原子数目对酰胺类聚合物抑制能力具有影响,环上的碳原子越多其抑制效果越强;而当环上碳原子数目相同时,分子内含有苯环的抑制效果要优于苯酚环和吡啶环。这是因为水合物成核后,结合能较大的酰胺类聚合物会更容易吸附至水合物表面,氧原子电负性较强的聚合物更易与水分子形成氢键,阻碍水合物的进一步生长。

2.4 开发新型抑制剂

MD 模拟对于开发新型抑制剂也有很大的帮助,可以在分子水平上预测一定化学结构的抑制性能,再通过实验进行验证。Storr 等^[36]在对抑制过程的分析中,发现季铵盐类的两性离子化合物中,疏水端与水合物界面上的水分子有一定的相容性,而带电荷的亲水端有利于较大范围的水分子层保持液态结构,阻止水合物形成。他们依据此分析结果,合成了一种磺酸型的季铵盐,用实验测试了它对 THF 水合物和乙烷水合物的效果,结果发现与模拟的预测符合,抑制效果与 PVP 分子的效果很接近。该工作是用 MD 模拟指导新型抑制剂结构设计与实验的成功案例。

3 前景展望

天然气水合物动力学抑制剂是一种重要的能源高分子,可以为海洋天然气开采提供重要的保障。MD 模拟在研究抑制剂抑制机理、抑制剂评判选择和开发新型抑制剂等方面具有很好的指导作用,模拟所得的结果与实验结果几乎吻合。理论预测得到实验证实的实例也有报道。由于模拟的体系是一个没有任何缺陷的理想水合物晶体,与实际晶体存在一定的区别;有些半经验方法,在计算键能时在可接受范围内会有所偏差,这是现有可用理论方法的局限。今后,研究抑制剂时可以在下列几个方面中开展工作:(1)理论计算得到的参数指标和实验研究相互结合,理论计算可以在分子水平上揭示微观机理,解释实验中观察到的现象,同时预测和指导实验研究;同样通过实验研究反馈的信息也可以用来为理论计算提供依据和约束条件,完善理论模型;(2)用 MD 更加系统地研究抑制剂的多重结构因素和物理化学指标,包含聚合物的等规度、分子量、低临界共溶点、亲水疏水含量比等,比较它们对抑制剂的性质造成的影响,从而更加全面、精密地使理论与实验相贴合,为更好地开发抑制剂提供指导;(3)粒子所处的势场与真实情况符合程度、势函数(原子之间相互作用)决定着计算结果是否可靠,因此提高粒子间的各种物理量的精确性是 MD 模拟发展的一个方面,这也为抑制剂分子与水合物相互作用得到的物理化学参数提高可靠性。有理由相信,MD 模拟在今后研究水合物抑制剂的性质中将发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] Sloan E D, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd ed. New York: CRC Press, 2007.
- [2] Zhang Y, Debenedetti P G, Prudhomme R K, Pethica B A. J Phys Chem B, 2004, 108: 16717~16722.
- [3] Sloan E D. Nature, 2003, 426: 353~363.
- [4] 孙力, 董坚. 高分子通报, 2014, 10: 69~76.
- [5] Sun T J, Davies P L, Walker V K. Biophys J, 2015, 109: 1698~1705.

- [6] Maeda N, Fong C, Sheng Q, da Silveira K C, Tian W, Seeber A, Ganther W, Kelland M A, Mady M F, Wood C D. *Energy Fuels*, 2016, 30:5432~5438.
- [7] Yan K, Li X, Chen Z, Li B, Xu C. *Mol Simulations*, 2013, 39:251~260.
- [8] Baghel V S, Kumar R, Roy S. *J Phys Chem C*, 2013, 117:12172~12182.
- [9] Alavi S, Ripmeester J A. *J Chem Phys*, 2010, 132:144703.
- [10] 苑世领, 张恒, 张冬菊. 分子模拟: 理论与实验. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [11] 颜克凤, 密建国, 仲崇立. 化学学报, 2006, 64(3):223~228.
- [12] Kirchner M T, Boese R, Billups W E, Norman L R. *J Am Chem Soc*, 2004, 126:9407~9412.
- [13] Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P. *J Phys Chem*, 1987, 91:6269~6271.
- [14] Nose S A. *Mol Phys*, 1984, 52:255~268.
- [15] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [16] 樊栓狮, 王燕鸿, 郎雪梅. 天然气工业, 2011, 31(12):99~109.
- [17] Kumar A, Sakpal T, Kumar R. *Energy Technol*, 2015, 3:717~725.
- [18] 胡军. 水合物动力学抑制剂的合成和性能研究及应用. 广东: 华南理工大学, 2012.
- [19] Yagasaki T, Matsumoto M, Tanaka H. *J Am Chem Soc*, 2015, 137:12079~12085.
- [20] Bagherzadeh S A, Alavi S, Ripmeester J A, Englezos P. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17:9984~9990.
- [21] Moon C, Hawtin R W, Rodger P M. *Faraday Discuss*, 2007, 136:367~382.
- [22] Gualdron D A G, Balbuena P B. *J Phys Chem C*, 2007, 111:15554~15564.
- [23] Kuznetsova T, Kvaame B, Parmar A. *AIP Conference Proceedings*, 2012, 1504:776.
- [24] Chi Y, Xu S, Cao Y, Dong J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2017, 55:138~145.
- [25] Reyes F T, Kelland M A, Sun L, Dong J. *Energy Fuels*, 2015, 29:4774~4782.
- [26] Choudhary N, Das S, Roy S, Kumar R. *Fuel*, 2016, 186:613~622.
- [27] Zhang J, Hawtin R W, Yang Y, Nakagawa E, Rivero M, Choi S K, Rodger P M. *J Phys Chem B*, 2008, 112:10608~10618.
- [28] Xu P, Lang X M, Fan S S, Wang Y H, Chen J. *J Phys Chem C*, 2016, 120:5392~5397.
- [29] Kvamme B, Kuznetsova T, Aasoldsen K. *J Mol Graph Model*, 2005, 23:524~536.
- [30] Oluwunmi P A, Finney A R, Rodger P M. *Can J Chem*, 2015, 93:1043~1049.
- [31] Anderson B J, Tester J W, Borghi G P, Trout B L. *J Am Chem Soc*, 2005, 127:17852~17862.
- [32] 王新. 甲烷水合物在含动力学抑制剂体系中的生成动力学研究. 浙江: 浙江工业大学, 2004.
- [33] 段小龙, 任红, 高光海, 许俊良, 仇性启. 石油化工, 2014, 6:657~661.
- [34] 王燕鸿, 陈玉娟, 包玲, 郎雪梅, 樊栓狮. 物理化学学报, 2012, 28(7): 1683~1690.
- [35] 包玲. 酰胺类水合物动力学抑制剂分子模拟研究. 广东: 华南理工大学, 2014.
- [36] Storr M T, Taylor P C, Monfort J P, Rodger P M. *J Am Chem Soc*, 2004, 126:1569~1576.

Progress in Molecular Dynamics Studies of Natural Gas Hydrate Inhibitors

WANG Qing-yu, LI Peng-fei, MA Shang, DONG Jian*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China)

Abstract: Developing the natural gas resources in the deep sea is an important means for the advancement of clean energy. However, formation of natural gas hydrate brings serious challenges to the drilling operations. Hydrate kinetic inhibitor is a kind of polymer compound which can solve the problem of pipeline blockage. Molecular dynamics (MD) simulation can provide a good theoretical guide for studies of hydrate inhibitors. This paper reviewed the methods of evaluating performance of the inhibitors by using MD in recent years, analyzed possible inhibition modes and mechanism, and studied the factors of the effect of inhibitors and developing of new inhibitors. The prospects for the MD simulation research in the field of gas hydrate inhibitors are also put forward.

Key words: Energy polymers; Gas hydrate; Molecular dynamics; Inhibitors; Inhibition mechanism