

文章编号: 1671-6612 (2022) 06-843-07

# 分子模型 SPC/Fw-EPM2 对 CO<sub>2</sub> 水合物动力学及热力学特性表征

苏保照<sup>1</sup> 焦丽君<sup>1,2</sup> 李裕斌<sup>1</sup> 李倩<sup>1</sup>

(1. 青岛职业技术学院海尔学院 青岛 266555;

2. 中国石油大学新能源学院 青岛 266555)

**【摘要】** CO<sub>2</sub> 水合物在碳捕集和封存、空调蓄冷、海水淡化等工程领域均具有潜在的应用价值, 但是受到水合物合成诱导期长、过冷度大和生长速率缓慢等问题的制约。分子动力学模拟能够在微观尺度模拟水合物动力学行为, 描述微观特性, 为解决以上动力学问题提供理论支撑。然而, 分子模型不同, 水合物的宏观性质也有较大差异, 而且不同热力学条件下不同分子模型也表现出不同的特点。为此, 以分子模型 SPC/Fw-EPM2 为例, 通过表征 CO<sub>2</sub> 水合物的微观结构特性, 拟合分解速率与温度的依赖性, 计算活化能以及平衡温度等, 得到 CO<sub>2</sub> 水合物的动力学和热力学性质。通过对比实验结果, 提出分子模型 SPC/Fw-EPM2 能够较好的描述 CO<sub>2</sub> 水合物微观特性, 为微观机理的探索提供理论支撑。

**【关键词】** 分子模型; CO<sub>2</sub> 水合物; 分子动力学模拟; 活化能; 平衡温度

中图分类号 O641 文献标识码 A

## Characterization of Microscopic Properties of CO<sub>2</sub> Hydrate Using Molecular Model SPC/Fw-EPM2

Su Baozhao<sup>1</sup> Jiao Lijun<sup>1,2</sup> Li Yubin<sup>1</sup> Li Qian<sup>1</sup>

(1. Haier College, Qingdao Vocational and Technical College, Qingdao, 266555;

2. School of New Energy, China University of Petroleum, Qingdao, 266555)

**【Abstract】** CO<sub>2</sub> hydrate has potential applications in carbon capture and storage, air conditioning cold storage, and seawater desalination. However, it is restricted by the problems of long induction period, large subcooling degree and slow growth rate of hydrate formation. Molecular dynamics simulation can be used to simulate the dynamic behavior of hydrates at the microscopic scale, describe the microscopic characteristics, and provide theoretical base for solving the above dynamical problems. The macroscopic properties of hydrates are also quite different due to different molecular models, and different molecular models also show different characteristics under different thermodynamic conditions. In this paper, the molecular model SPC/Fw-EPM2 is taken as an example, the characteristics of CO<sub>2</sub> hydrate is obtained by characterizing the microstructure, fitting the dependence of decomposition rate and temperature, calculating activation energy and equilibrium temperature, etc. The characteristics are compared with reported experimental results. It is found that the molecular model SPC/Fw-EPM2 can describe the microscopic properties of CO<sub>2</sub> hydrate well, providing theoretical support for the exploration of the microscopic mechanism.

**【Keywords】** Molecular model; CO<sub>2</sub> hydrate; Molecular dynamics simulations; Activation energy; Equilibrium temperature

## 0 引言

CO<sub>2</sub> 水合物由水和二氧化碳分子组成，水分子之间通过氢键相连形成笼形结构，二氧化碳分子位于笼子中心，依靠范德华力相互作用<sup>[1]</sup>。CO<sub>2</sub> 水合物能够在 0-10℃ 温度条件下生成，与空调运行温度相适宜，而且相变潜热较大，约为 500kJ/kg，远大于冰的分解焓，是一种储能性能良好的相变材料，未来极有可能取代冰蓄冷，解决空调储能需要双工况机组的技术难题<sup>[2,3]</sup>。而且与 N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 等水合物相比，相平衡条件更加温和，用于烟气中二氧化碳捕集，能够解决传统碳捕集技术费用过高的问题<sup>[4-6]</sup>，为碳中和、碳达峰目标的实现提供技术支撑。

然而，由于 CO<sub>2</sub> 水合物合成过程存在诱导期长、过冷度大和生长缓慢等问题，限制了相关技术应用。为此，研究人员通过搅拌、鼓泡等动态强化技术和使用表面活性剂、纳米粒子等静态强化手段促进水合物合成，发现实验条件对动力学促进效果影响较大，已有实验研究中关于 CO<sub>2</sub> 水合物合成的动力学性质差别较大，而且作用机理尚不明确<sup>[7]</sup>。对于水合物分解动力学过程，研究人员发现传热方式、加热温度、降压速度、添加剂种类和浓度等对水合物分解速率影响较大，但是分解过程动力学方程大多只能较好的拟合特定实验，不具有普遍适用性<sup>[8-12]</sup>。由于实验条件的限制，只能观察实验现象和宏观动力学规律，若要洞悉水合物动力学行为背后的非平衡态传热传质规律，还需要从分子水平进一步研究。

分子动力学模拟作为一种微观研究手段，能够从分子尺度表征微观特性，但是对分子模型的依赖性较强<sup>[13]</sup>。水分子模型主要有刚性分子模型 SPC/E、TIP4P/Ice 和 TIP4P/2005，柔性分子模型 SPC/Fw，二氧化碳分子模型包括 TraPPE 和 EPM2<sup>[14]</sup>。其中，柔性分子模型 SPC/Fw 在键长伸缩和键角弯曲两个方面具有自由度，相比于刚性分子模型，对温度的描述更加准确，分子模型作用下的热力学性质或许也更加准确。为此，使用分子模型 SPC/Fw 对 CO<sub>2</sub> 水合物的微观特性进行表征十分有必要。

## 1 模拟方法

### 1.1 模拟体系

为模拟 CO<sub>2</sub> 水合物热力学及动力学特性，运用

Material Studio 软件建立水-水合物-二氧化碳三相体系，如图 1 所示。左侧区域包括 368 个水分子，采用棒状模型，深色表示氧原子，浅色表示氢原子，氢键由虚线表示。右侧区域包括 192 个二氧化碳分子，采用球状模型，深色表示氧原子，浅色表示碳原子。中间区域由 2×2×6 超晶胞二氧化碳水合物组成，包括 192 个二氧化碳分子和 1104 个水分子，其中氧原子和氢原子按照 Takeuchi 等报道的笛卡尔坐标放置，二氧化碳分子随机放置在笼子中心<sup>[15]</sup>。模拟体系沿 x、y 和 z 轴的尺寸为 24.06Å×24.06Å×128.72Å。分子模型选用 SPC/Fw 和 EPM2，具体参数见表 1 和表 2<sup>[16,17]</sup>。分子间作用力包括范德瓦耳力、静电力和键长伸缩、键角弯曲作用力，如公式 (1) 所示，不同原子之间的势能参数采用 Lorentz-Berthelot 规则计算，如公式(2) 所示<sup>[18]</sup>。

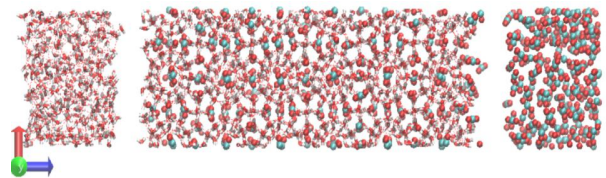


图 1 模拟体系初始时刻构型

Fig.1 Initial configuration of the simulated system

表 1 势能参数

分子模型	原子	电荷	$E$ (kcal/mol)	$\Sigma$ (Å)
SPC/Fw	H	0.4100	0.0000	0.000
	O	-0.8200	0.1554	3.165
EPM2	C	0.6512	0.0559	2.757
	O	-0.3256	0.1560	3.033

表 2 键参数

分子模型	键长 /Å	键角 /°	$k_r$ (kcal/mol/Å <sup>2</sup> )	$k_\theta$ (kcal/mol/rad <sup>2</sup> )
SPC/Fw	1.012	113.2 4	1059.2	75.9
EPM2	1.149	180.0 0	2018.0	108.0

$$U = \sum_{i < j} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 + \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (1)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}), \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (2)$$

式中,  $q$  为电荷,  $\varepsilon_0$  为真空介电常数,  $r$  为原子之间的距离,  $\varepsilon$  和  $\sigma$  为势能参数,  $k$  为弹力常数,  $r$  和  $\theta$  分别为键长和键角。

## 1.2 模拟过程

分子动力学模拟运用开源软件 LAMMPS 进行, 其中 data 文件由模拟体系转化成坐标数据得到, in 文件设置参数为: 采用周期性边界条件; 分子间相互作用力采用长程静电力, 截断半径为 12Å, 计算方法采用 ppm (particle-particle particle-mesh), 计算精度取 10<sup>-6</sup>; 时间步长为 1fs, 使用 velocity-verlet 积分算法求解牛顿运动方程; 温度和压力控制使用 Nose-Hoover 恒温器和恒压器处理, 阻尼系数分别设为 0.1ps 和 1ps。模拟步骤为: 首先使用共轭梯度算法对体系进行能量最小化, 然后将体系置于 NPT 系综下弛豫 100ps, 使体系达到目标压力和温度, 最后将体系置于 NVE 系综下运行约 5ns。

## 2 结果与讨论

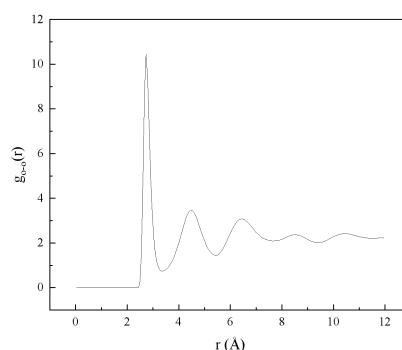
### 2.1 微观结构特性

径向分布函数表示局部密度与体系密度的比值, 可以表征体系的微观结构, 定义如公式 (3) 所示。

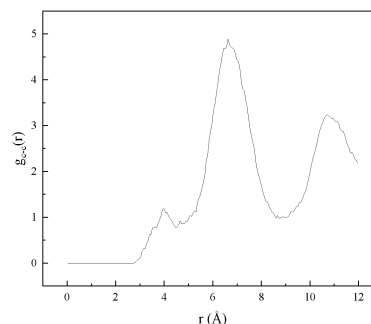
$$g(r) = \frac{1}{\rho 4\pi r^2 \delta_r} \frac{\sum_{i=1}^T \sum_{j=1}^N \Delta N(r \rightarrow r + \delta_r)}{N \times T} \quad (3)$$

式中,  $N$  为分子总数,  $r$  为距离“参考分子”中心的距离,  $\Delta N$  为介于  $r$  到  $r + \delta_r$  之间分子数,  $\rho$  为系统密度,  $\delta_r$  为设置的距离差,  $T$  为计算的总时间。水中氧原子间径向分布函数用  $g_{o-o}(r)$  表示, 二氧化碳中碳原子间径向分布函数用  $g_{c-c}(r)$  表示, 结果如图 2 所示。可以看出, 对于水中氧原子间径向分布函数, 当  $r=2.73\text{\AA}$  时,  $g_{o-o}(r)$  最高, 即处于第一个峰值, 与水合物中氢键形成的氧原子距离一致, 当  $r=4.47\text{\AA}$  和  $6.45\text{\AA}$  时, 处于第二和第三个峰值, 与水合物中四面体网络中氢键结构以及六元环中氧原子间距离相一致。而且与 Kondori 等<sup>[13]</sup>报道的结果基本一致 (三个峰值分别为 2.75、4.5 和 6.53Å)。对于二氧化碳中碳原子间径向分布函数,

当  $r=6.63\text{\AA}$  时,  $g_{c-c}(r)$  最高, 表示笼子中二氧化碳分子之间的距离, 由于分子振动或转动, 峰值在一定范围内波动 (6.45~6.87Å), 与文献报道一致<sup>[19]</sup>。这表明使用分子模型 SPC/Fw-EPM2 能够准确描述 CO<sub>2</sub> 水合物的微观结构特性。不止是径向分布函数, 由 LAMMPS 软件统计输出沿  $z$  轴的分子密度分布也能证明模型的可靠性, 如图 3 所示, 二氧化碳和水分子均有 11 对高低峰, 与图 1 所示体系构型一致, 液态水区 and 二氧化碳集中区域也呈现出质量密度不变的特点。



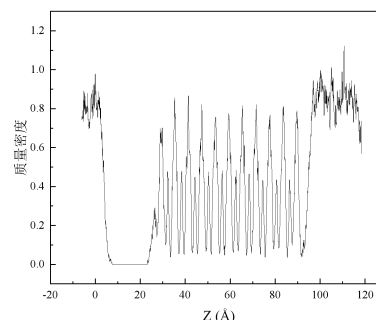
(a) 水中氧原子



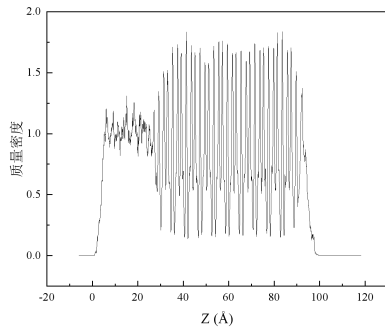
(b) 二氧化碳中碳原子

图 2 初始时刻不同原子间径向分布函数

Fig.2 The radial distribution function between different atoms at the initial moment



(a) 二氧化碳分子



(b) 水分子

图 3 初始时刻不同分子沿 z 轴质量密度分布

Fig.3 Mass density distribution of different molecules along the z-axis at the initial moment

### 2.2 分解动力学特性

本征动力学理论认为水合物在分解过程中存在活化能垒, 可以作为定量描述水合物动力学特性的基本参数。计算方法如公式 (4) 和 (5) 所示<sup>[20]</sup>。

$$k_d = k_d^0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (4)$$

$$-\frac{dn_H}{dt} = k_d (f_{interface} - f_{hydrate}) \quad (5)$$

式中,  $k_d^0$  为本征分解速率常数;  $\Delta E$  为活化能;  $R$  为气体常数, 大小为  $8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $dn_H/dt$  为分解速率;  $k_d$  为分解速率常数;  $f_{interface}$  和  $f_{hydrate}$  分别为水合物分解界面和水合物体相的二氧化碳气体逸度, 由 PR 方程求取<sup>[21]</sup>。

为拟合不同温度条件下  $\text{CO}_2$  水合物分解速率, 运用 SPC/Fw-EPM2 分子模型分别在  $3.5\text{MPa}$ 、 $300\text{--}320\text{K}$  初始热力学条件下模拟, 类水合物二氧化碳分子数目由 Myshakin 等<sup>[22]</sup>报道的判别方法计算, 数目随时间变化如图 4 所示。可以看出, 初始温度越高, 水合物分解速率越快, 这与普遍的实验结果一致。对不同温度条件下, 类水合物二氧化碳分子数目随时间变化作线性拟合, 得到分解速率, 如表 3 所示。将公式 (4) 和 (5) 合并, 得到分解速率与温度的依赖性表达式及活化能计算方法, 如公式 (6) 所示。

$$\ln \frac{-dn_H}{dt} = -\frac{1}{8.314} \Delta E \frac{1}{T} + \ln \Delta f + \ln k_d^0 \quad (6)$$

由此将分解速率自然对数与温度倒数进行拟合, 结果如图 5 所示, 拟合优度为  $0.9790$ , 拟合斜率为  $-6093.82 \pm 514.94$ , 求得活化能  $\Delta E$  为  $50.66 \pm 4.28\text{kJ}/\text{mol}$ , 与实验值在同一数量级

( $73\text{kJ}/\text{mol}$ )<sup>[23]</sup>, 而且比前期使用 SPC/E-EPM2 分子模型计算的活化能 ( $18.48 \pm 0.45\text{kJ}/\text{mol}$ ) 更接近实验值<sup>[14]</sup>, 一方面表明分子模型 SPC/Fw-EPM2 在描述  $\text{CO}_2$  水合物的动力学特性方面的适用性和准确性, 另一方面, 也体现了模拟体系和研究方法的正确性。

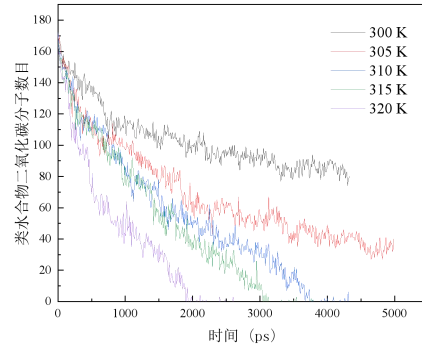


图 4 不同热力学条件下类水合物二氧化碳分子数目随时间变化

Fig.4 Number of hydrate-like carbon dioxide molecules change with time under different thermodynamic conditions

表 3 温度与分解速率数据统计

Table 3 Statistics of temperature and decomposition rate

温度 $T$ (K)	分解速率 ( $-dn_H/dt$ )	$1/T$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\ln$ ( $-dn_H/dt$ )
300	0.0142	0.003333	-4.253809
305	0.0200	0.003279	-3.912023
310	0.0323	0.003226	-3.432688
315	0.0372	0.003175	-3.291447
320	0.0508	0.003125	-2.980056

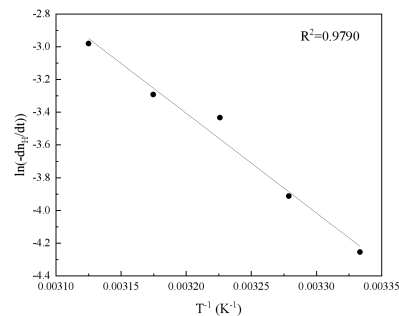


图 5 分解速率对初始温度的依赖性

Fig.5 Dependence of decomposition rate on initial temperature

### 2.3 热力学性质

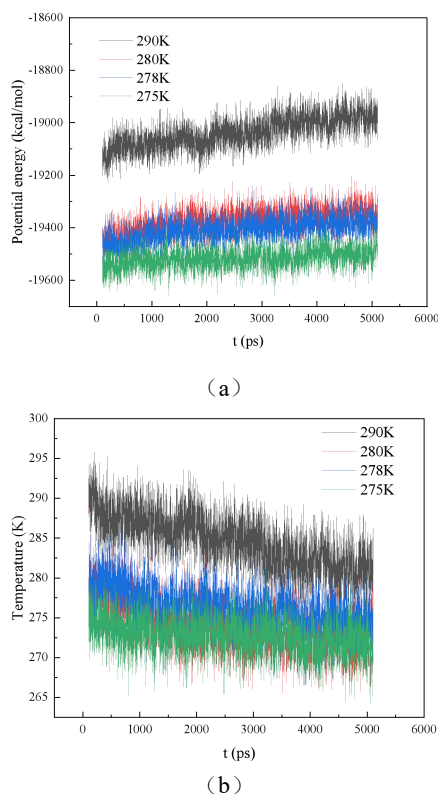


图 6 不同初始条件下 (a) 模拟体系势能和 (b) 温度随时间变化

**Fig.6 (a) Potential energy and (b) temperature of the simulated system change with time under different initial conditions**

尽管水合物的热力学特性已经获得了相对比较精确的研究,但是在模拟过程中由于热力学条件的改变,相变动力学特性差别比较大,这一方面可能与分解界面的性质有关,另一方面也与分子模型的稳定性有关,即不同分子模型表征的水合物相平衡条件差别很大。Costandy 等使用四力点模型水分子模型 TIP4P/Ice 和 TIP4P/2005 及二氧化碳分子模型 TraPPE,对 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡特性进行了模拟和预测,尽管取得了较好的实验一致性,但是由于 TIP4P/Ice 和 TIP4P/2005 均属于刚性分子模型,在需要温度梯度和显热热流描述的模拟研究中并不适用。水合物的相平衡特性可以根据体系势能随时间变化的行为确定,对于图 1 所示三相模拟体系,若保持压力不变,当温度高于相平衡温度时,水合物分解,分子间随着距离的增大相互作用力减小,表现为势能上升,反之,新相水合物合成放热,势能下降。但是由于合成过程成核所需诱导期长,受

到计算资源限制,仅模拟 5ns 时间,故仅针对体系的热力学稳定性作相关说明。以 3.5MPa、275–290K 初始条件为例,模拟体系的势能和温度变化如图 6 所示。可以看出,290K 初始温度下,体系势能显著升高、温度显著下降,说明水合物分解。275K 初始温度下,体系势能和温度均不变,说明水合物处于稳定区。278 和 280K 初始条件下,体系势能在分解前期缓慢上升,随着温度的下降,当降到平衡温度附近时,没有足够的温差为分解过程提供动力,而且随着二氧化碳气体的释放,体系压力增大,水合物分解停止。从图中看,平衡温度约在 275K 左右,比相似压力下测得的实验值略低 (3.395–3.667MPa、280.34–280.79K) [24]。

Baghel 等<sup>[25]</sup>提出平衡温度可以使用公式 (7) 计算<sup>[24]</sup>。

$$T = T_{eq} + (T_0 - T_{eq}) \exp(kt) \quad (7)$$

式中,  $T$  为瞬时温度,  $T_{eq}$  为平衡温度,  $T_0$  为初始温度,  $k$  为拟合系数。以 310K 初始温度条件为例求解平衡温度,拟合结果如图 7 所示,得到平衡温度为  $279.85 \pm 0.33\text{K}$ ,与实验结果比较接近。正是由于柔性分子模型 SPC/Fw 在键长伸缩和键角弯曲两个方面具有自由度,相比于刚性分子模型,对温度的描述更加准确,分子模型作用下的热力学性质也更加准确。这一点在 Li 等<sup>[26]</sup>对甲烷水合物的研究中也得到了证实。对于 310K 初始温度,水合物在 4000ps 时已分解结束,体系压力增大,因此平衡温度也比 275K 略大。

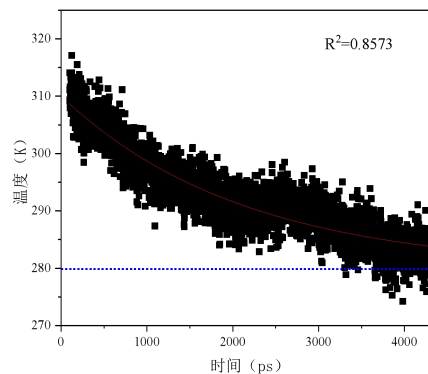


图 7 310K 初始温度条件下模拟体系平衡温度

**Fig.7 Equilibrium temperature of simulated system at the initial temperature of 310K**

使用 Clausius-Clapeyron 方程求解分解热,如公式 (8) 所示,相平衡温度和压力关系取自文献 [24],由公式 (7) 拟合后得到斜率为 -10323。

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H_d}{ZR} \quad (8)$$

式中,  $\Delta H_d$  为分解热;  $R$  为通用气体常数, 大小为  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $p$  为压力, MPa;  $T$  为温度, K;  $Z$  为压缩因子, 利用 PR 方程计算<sup>[27]</sup>, 大小为 0.6954, 分解热为  $59.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在文献报道的数值范围内 ( $54.5\text{--}60.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[28]</sup>。

此外, 建立纯水合物结构体系, 运用平衡分子动力学模拟方法, 借助 Green-Kubo 公式, 编程计算了水合物热导率。计算公式如下:

$$k = \frac{1}{3k_B V T^2} \int_0^\infty \langle J(t) \cdot J(0) \rangle dt \quad (9)$$

式中,  $k_B$  为波尔兹曼常数, 大小为  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ;  $V$  为模拟区域的体积,  $\text{m}^3$ ;  $T$  为模拟区域的温度, K;  $\langle J(t) \cdot J(0) \rangle$  为热流自相关函数 (HCACF)。270K、3.5MPa 条件下, 热导率随时间变化如图 8 所示, 后期热导率趋于稳定, 平均热导率为  $0.84 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 在 Jiang 等<sup>[29]</sup>报道的二氧化碳水合物热导率范围内 ( $0.75\text{--}0.95$ )  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 表明分子模型 SPC/Fw-EPM2 能够较好的描述水合物的热力学性质。

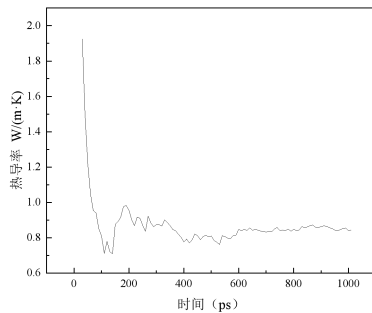


图 8 270K、3.5MPa 条件下热导率随时间变化

Fig.8 Thermal conductivity changes with time at 270K, 3.5Mpa

### 3 结论

考虑到柔性分子模型在温度描述中的精确性, 运用分子模型 SPC/Fw-EPM2, 在不同热力学条件下, 通过分子动力学模拟对  $\text{CO}_2$  水合物相变过程动力学行为和热力学特性进行了微观表征, 从微观结构特性、分解活化能和热力学稳定性三个方面表述了分子模型的适用性, 为基于温度梯度和显热热流统计的涨落耗散分析提供了理论基础, 为水合物动力学行为的微观机理探索提供了理论支撑。具体结

论包括:

(1) 分子模型 SPC/Fw-EPM2 作用下, 水中氧原子间径向分布函数的第一、第二和第三峰值分别为 2.73、4.47 和 6.45Å, 二氧化碳中碳原子间径向分布函数的峰值在 6.45-6.87Å 之间波动。分子模型 SPC/Fw-EPM2 能够准确描述  $\text{CO}_2$  水合物的微观结构。

(2) 3.5MPa、300-320K 初始热力学条件下,  $\text{CO}_2$  水合物分解速率对初始温度的依赖性较强, 活化能  $\Delta E$  为  $50.66 \pm 4.28 \text{ kJ/mol}$ , 分子模型 SPC/Fw-EPM2 能够准确描述  $\text{CO}_2$  水合物的动力学特性。

(3) 3.5MPa、270K 条件下  $\text{CO}_2$  水合物处于热力学稳定区域, 3.5MPa、290K 条件下  $\text{CO}_2$  水合物分解。310K 初始温度条件下, 模拟体系平衡温度为  $279.85 \pm 0.33 \text{ K}$ , 分解焓为  $59.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。3.5MPa、270K 条件下  $\text{CO}_2$  水合物的平均热导率为  $0.84 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 均与实验结果相接近, 表明分子模型 SPC/Fw-EPM2 能够准确描述  $\text{CO}_2$  水合物的热力学性质。

### 参考文献:

- [1] 朱金龙, 赵予生, 靳常青. 水合物研制、结构与性能及其在能源环境中的应用[J]. 物理学报, 2019, 68(1): 0182031-01820316.
- [2] Sun Q, Kang Y T. Review on  $\text{CO}_2$  hydrate formation/dissociation and its cold energy application[J]. Renewable & sustainable energy reviews, 2016, 62: 478-494.
- [3] 谢应明, 谢振兴, 范兴龙, 等. 一种二氧化碳水合物浆蓄冷释冷中央空调装置[P]. CN103245020A, 2013-08-14.
- [4] Adisasmito S, Frank R J, Sloan E D. Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1991, 36(1): 68-71.
- [5] Florusse L J, Peters C J, Schoonman J, et al. Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate[J]. Science, 2004, 306: 469-471.
- [6] Sánchez-Mora M F, Galicia-Luna L A, Pimentel-Rodas A, et al. Experimental Determination of Gas Hydrates Dissociation Conditions in  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ /Ethanol/1-Propanol/TBAB/TBAF + Water Systems[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, 64(2): 763-770.
- [7] 杨亮. 甲烷水合物生成的静态强化技术[D]. 广州: 华南

- 理工大学,2013.
- [8] Adibi N, Mohammadi M, Ehsani M R, et al. Experimental Investigation of Using Combined CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Replacement and Thermal Stimulation Methods for Methane Production from Gas Hydrate in the Presence of SiO<sub>2</sub> and ZnO Nanoparticles[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020,84:103690.
- [9] Pang W X, Xu W Y, Sun C Y, et al. Methane Hydrate Dissociation Experiment in a Middle-sized Quiescent Reactor Using Thermal Method[J]. *Fuel*, 2009,88(3): 497-503.
- [10] Kou X, Wang Y, Li X S, et al. Influence of Heat Conduction and Heat Convection on Hydrate Dissociation by Depressurization in a Pilot-scale Hydrate Simulator[J]. *Applied Energy*, 2019,251:113405.
- [11] Li X Y, Li X S, Wang Y, et al. The Determining Factor of Hydrate Dissociation Rate in the Sediments with Different Water Saturations[J]. *Energy*, 2002,202: 117690.
- [12] Song G, Li Y, Wang W, et al. Experimental Study of Hydrate Dissociation in Oil-dominated Systems Using a High-pressure Visual Cell[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2017,45:26-37.
- [13] 李佳,梁贞菊,王照亮,等.不同分子模型对甲烷水合物分解微观特性表征[J].*化工学报*,2020,71(3):955-964.
- [14] Jiao L, Wang Z, Li J, et al. Stability and dissociation studies of CO<sub>2</sub> hydrate under different systems using molecular dynamic simulations[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021,338:116788.
- [15] Takeuchi F, Hiratsuka H, 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):124504.
- [16] 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 Physical Chemistry*, 1995,99(31):12021-12024.
- [17] Cygan R T, Romanov V N, Myshakin E M. Molecular simulation of carbon dioxide capture by montmorillonite using an accurate and flexible force field[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012,116(24):13079-13091.
- [18] Chen Z L, Xu W R, Tang D L. Theory and Practice of Molecular Simulation [J]. *Chemical Industry Press*, 2007.
- [19] Kondori J, James L, Zendejboudi S. Molecular scale modeling approach to evaluate stability and dissociation of methane and carbon dioxide hydrates[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019,297:111503.
- [20] Alavi S, Ripmeester J A. Nonequilibrium adiabatic molecular dynamics simulations of methane clathrate hydrate decomposition[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2010,132:144703.
- [21] Peng D Y, Robinson D B. A New Two-Constant Equation of State[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1976,15(1):59-64.
- [22] Myshakin E M, Jiang H, Warzinski R P, et al. Molecular dynamics simulations of methane hydrate decomposition [J]. *the Journal of Physical Chemistry a*, 2009,113(10): 1913-1921.
- [23] 孙长宇,马昌峰,陈光进,等.二氧化碳水合物分解动力学研究[J].*中国石油大学学报(自然科学版)*,2001,25(3): 8-10.
- [24] Ohgaki K, Makihara Y, Takano K. Formation of CO<sub>2</sub> hydrate in pure and sea waters[J]. *Journal of chemical engineering of Japan*, 1993,26(5):558-564.
- [25] Baghel V S, Kumar R, Roy S. Heat transfer calculations for decomposition of structure I methane hydrates by molecular dynamics simulation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013,117(23):12172-12182.
- [26] Li J, Wang Z L. Fluctuation-dissipation Analysis of Nonequilibrium Thermal Transport at the Hydrate Dissociation Interface[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019,21:23492-23500.
- [27] Peng D Y, Robinson D B. A New Two-Constant Equation of State[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1976,15(1):59-64.
- [28] Anderson G K. Enthalpy of dissociation and hydration number of carbon dioxide hydrate from the Clapeyron equation[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2003,35(7):1171-1183.
- [29] Jiang H, Jordan K D. Comparison of the Properties of Xenon, Methane, and Carbon Dioxide Hydrates from Equilibrium and Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010,114(12):5555-5564.