

文章编号: 1671-6612 (2022) 01-140-09

# 不同结构二氧化碳水合物热物性的 分子动力学模拟

李元超 焦丽君 尹晓霞 李倩 华泽珍

(青岛职业技术学院海尔学院 青岛 266555)

**【摘要】** 二氧化碳水合物在空调蓄冷、海水淡化、烟气捕集以及置换法开采天然气水合物等领域均有重要应用,热物性是气体水合物技术发展和应用的基础。以I型二氧化碳水合物、II型二氧化碳水合物、II型二氧化碳和环戊烷二元水合物为对象,采用平衡分子动力学模拟手段,研究了20MPa、50-200K条件下二氧化碳水合物的热物性,包括密度、等温压缩系数、声学速度、比热、热导率、热扩散率和声子平均自由程,分析了影响水合物热导率的声子输运模式,发现环戊烷存在下,II型二氧化碳水合物的声子输运模式与I型二氧化碳水合物不同。模拟结果将为二氧化碳水合物在不同热力学添加剂下的应用提供基础数据和理论依据。

**【关键词】** 二氧化碳水合物;热物性;导热特性;分子动力学模拟  
中图分类号 O551.3 文献标识码 A

## Molecular Dynamics Simulation of Thermal Properties of Carbon Dioxide Hydrates with Different Structures

Li Yuanchao Jiao Lijun Yin Xiaoxia Li Qian Hua Zezhen

(Haier College, Qingdao Vocational and Technical College, Qingdao, 266555)

**【Abstract】** Carbon dioxide hydrate has important applications in cold storage of air-conditioning, seawater desalination, flue gas capture, and replacement of natural gas hydrate exploitation. Thermal properties are the basis for the development and application of gas hydrate technology. The thermal properties of carbon dioxide hydrate under the conditions of 20 MPa, 50-200 K are studied for structure I carbon dioxide hydrate, structure II carbon dioxide hydrate and structure II carbon dioxide-cyclopentane binary hydrate using equilibrium molecular dynamics simulation methods. They are density, isothermal compressibility, acoustic velocity, specific heat, thermal conductivity, thermal diffusivity and mean free path of phonons. The phonon transport mode that affects the thermal conductivity of hydrates is analyzed, and it is found that in the presence of cyclopentane, the phonon transport mode of structure II carbon dioxide hydrate is different from that of structure I. The simulation results will provide basic data and theoretical basis for the application of carbon dioxide hydrate under different thermodynamic additives.

**【Keywords】** CO<sub>2</sub> hydrate; Thermal properties; Thermal conductivity; Molecular dynamic simulations

作者简介: 李元超 (1979-), 男, 硕士, 教授, E-mail: 412475262@qq.com  
通讯作者: 焦丽君 (1989-), 女, 硕士, 助教, E-mail: 522927618@qq.com  
收稿日期: 2021-07-02

## 0 引言

气体水合物是在一定的温度和压力条件下形成、由水分子和客体分子组成的包络状固体化合物,水分子之间由氢键相连形成笼形结构,客体分子位于晶穴中心。常见的客体分子有甲烷、乙烷、丙烷

和二氧化碳等。根据客体分子大小,通常分为结构I型、II型和H型水合物。自然界中如天然气水合物、二氧化碳水合物一般是I型水合物,客体分子尺寸为4-5.5 Å;人工合成的水合物如环戊烷水合物、四氢呋喃水合物通常是II型水合物,客体分子尺寸

为 6-7 Å; 构成 H 型水合物的大客体分子尺寸为 8-9 Å, H 型水合物相对较少<sup>[1]</sup>。气体水合物的结构不同, 对应的热力学性质, 如相平衡特性有较大的区别, 相比于二氧化碳水合物的相平衡条件 (276.45-282.05K, 1.81-3.83MPa), 二氧化碳和环戊烷二元水合物的相平衡条件更加温和 (281.55-290.25K, 0.15-1.92MPa)<sup>[2]</sup>, 具体表现在相平衡温度更高、压力更低, 能够克服二氧化碳水合物合成压力高、过冷度大的问题, 使基于二氧化碳水合物的碳捕集、海水淡化以及空调蓄冷的低成本应用成为可能<sup>[3-7]</sup>。因此, 研究不同结构水合物的热物性对于水合物合成和分解的应用具有重要意义。

气体水合物的热物性测量有实验和模拟两种方法, 目前研究较多的是甲烷水合物, 其次是乙烷、丙烷和四氢呋喃水合物, 二氧化碳水合物及二元水合物的热物性报道较少<sup>[8-13]</sup>。实验室人工合成的水合物通常具有晶格缺陷和空穴, Lee 等<sup>[14]</sup>用 X 射线衍射方法测试了二氧化碳和环戊烷 (CP) 二元水合物的晶体结构和晶穴占有率, 发现结构为 II 型水合物, 由于二氧化碳的存在, 晶格常数相比于环戊烷水合物略有增加, 其中环戊烷完全占据了大晶穴, 二氧化碳占据了 62% 的小晶穴。实验测量热物性对于实验设备的要求比较高, 而且很难精确的合成不同结构和不同晶穴占有率的水合物, 因此, 本文采用分子动力学模拟的方法研究不同结构和晶穴占有率下气体水合物的热物性。

## 1 模型与方法

### 1.1 分子模型

利用 Material Studio 建立不同结构的气体水合物, 结构类型和大小晶穴占有率如表 1 所示, 初

始构型如图 1 所示, 分别为 I 型 CO<sub>2</sub> 水合物和 II 型 CO<sub>2</sub>-CP 二元水合物, 其中二氧化碳占据小晶穴, 环戊烷占据大晶穴, 图 1 (b) 是晶穴占有率为 100% 的情况。I 型水合物结构为 2X·6Y·46H<sub>2</sub>O, II 型水合物结构为 8X·16Y·136H<sub>2</sub>O, 其中 X 表示大晶穴, Y 表示小晶穴<sup>[1]</sup>。为了保证体系原子数大致相同, I 型水合物采用 3×3×4 超晶胞结构, II 型水合物采用 2×2×3 超晶胞结构, 水分子数分别为 1565 和 1632, 晶穴数均为 288。按照 Takeuchi 等<sup>[15]</sup>提出的 I 型和 II 型水合物的晶胞常数及绝对坐标, 分别放置氧原子和氢原子, 并将客体分子放在晶穴中心。水分子、二氧化碳分子和环戊烷分子分别选择 SPC/E 模型、EMP2 模型和全原子力场模型, 势能函数见表 2<sup>[16-18]</sup>。分子间相互作用力包括 Lennard-Jones 范德华力和库仑力, 见公式 (1), 不同原子间的 Lennard-Jones 势能作用遵从 Lorentz-Berthelot 作用规则, 见公式 (2) 和 (3)<sup>[19]</sup>。

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

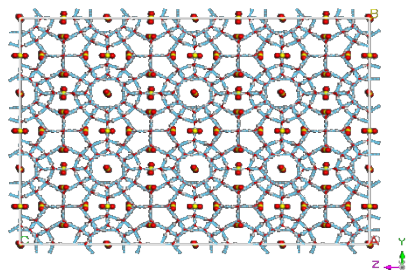
$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (2)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (3)$$

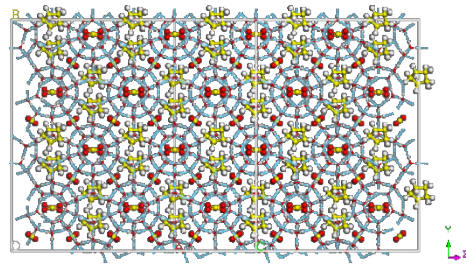
表 1 模拟体系

Table 1 Simulation system

体系编号	客体分子	结构	大晶穴占有率 (%)	小晶穴占有率 (%)	综合占有率 (%)
1	CO <sub>2</sub>	I	100	100	100
2	CO <sub>2</sub>	II	0	100	66.7
3	CO <sub>2</sub> +CP	II	50	50	50
4	CO <sub>2</sub> +CP	II	100	100	100



(a) I 型 CO<sub>2</sub> 水合物



(b) II 型 CO<sub>2</sub>-CP 二元水合物

图 1 初始构型 (蓝线-氢键, 棒状-共价键, 球形-原子, 氧原子-红色, 氢原子-白色, 碳原子-黄色)

Fig.1 Configuration of initial hydrate (The dotted blue line represents hydrogen bonding, the ball represents atom, the

stick represents covalent bond, C-yellow, O-red, H-white)

表2 势函数参数

Table 2 Potential energy parameters

分子	模型	原子	电荷	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
H <sub>2</sub> O	SPC/E	O	-0.8476	0.1553	3.166
		H	0.4328	0.0000	0.000
CO <sub>2</sub>	EPM2	C	0.6512	0.0559	2.757
		O	-0.3256	0.1600	3.033
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	OPLS	C	-0.2000	0.0660	3.500
		H	0.1000	0.0300	2.500

## 1.2 模拟方法

采用开源软件LAMMPS进行分子动力学模拟。三个方向均采用周期性边界条件，时间步长为1fs，分子间相互作用力的截断半径为12Å，采用PPPM (particle-particle particle-mesh)方法计算长程静电力，精度为10<sup>-6</sup>，采用velocity-verlet积分算法求解运动方程，采用shake算法固定水分子的键长和键角。首先进行能量最小化，然后将体系置于NVT系综下运行500ps，采用Noose-Hoover热浴，阻尼系数设为0.1ps，使体系达到恒定温度并保持平衡。接着将体系置于NPT系综下运行500ps，采用Noose-Hoover热浴和压浴，温度阻尼系数设为0.1ps，压力阻尼系数设为1ps，使体系达到设定温度和压力。最后，将体系置于NVE系综下运行1ns。模拟结束后，采用平衡分子动力学模拟(EMD)方法，运用Green-Kubo公式，编程计算热导率，见公式(4) [20]。

$$k = \frac{1}{3k_BVT^2} \int_0^{\infty} \langle J(t) \cdot J(0) \rangle dt \quad (4)$$

其中， $k_B$ 为波尔兹曼常数，J/K； $V$ 为模拟区域的体积，m<sup>3</sup>； $T$ 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)。

声子平均自由程是影响物体内部热运输的重要参数[21]，李佳等[22]通过对甲烷水合物的分子动力学模拟发现，分解过程的固-液界面厚度与甲烷水合物内部的声子平均自由程十分接近，说明水合物的导热特性对水合物分解过程影响较大。根据分子动力学理论，声子平均自由程的计算方法如公式(5)所示[23]。

$$k = \frac{1}{3} \rho c_v v l = \frac{1}{3} c_v l \sqrt{\frac{\rho}{\beta_T}} \quad (5)$$

其中， $k$ 为热导率，W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>； $\rho$ 为密度，kg/m<sup>3</sup>； $\beta_T$ 为等温压缩系数，m<sup>2</sup>/kg； $v$ 为声学速度； $\vartheta = \frac{1}{\sqrt{\rho\beta_T}}$ ，kg/s； $c_v$ 为等容比热，kJ/kg·K。以上参数均可以通过分子动力学模拟求解，密度取NPT系综下的统计平均值，等温压缩系数计算方法如公式(6)所示，在0.5ns的NPT系综下计算系统体积的波动。

$$\beta_T = \frac{(\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2)}{k_B T \langle V \rangle} \quad (6)$$

其中， $V$ 表示体系的体积，m<sup>3</sup>， $T$ 为体系温度，K， $k_B$ 为波尔兹曼常数，大小为1.38×10<sup>-23</sup>J/K。此外，等容比热 $c_v$ 根据NVT系综下能量波动计算，见公式(7)，其中 $E$ 为体系的势能，J/mol。

$$c_v = \frac{(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)}{k_B T^2} \quad (7)$$

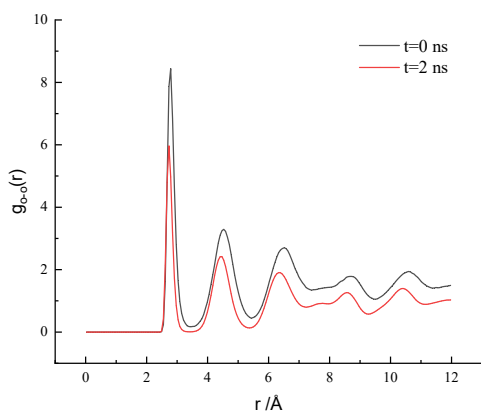
为了验证模拟方法和计算方法的正确性，测试计算了I型CO<sub>2</sub>水合物的热物性，在相似的热力学条件下，模拟值与文献值相接近，具体对比将在结果与讨论部分展开。

## 2 结果与讨论

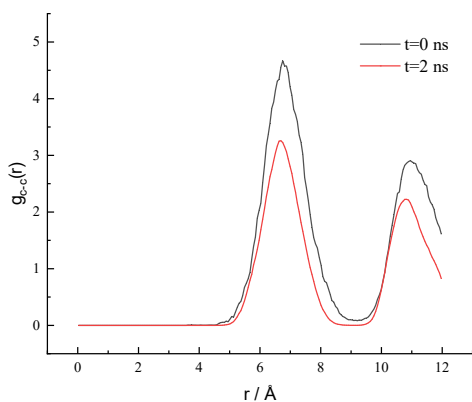
### 2.1 I型CO<sub>2</sub>水合物导热特性

200K、20MPa条件下，CO<sub>2</sub>水合物在模拟初始时刻和结束时刻的径向分布函数如图2所示，可以看出，水分子和二氧化碳分子之间均存在明显的结构分布，水中氧原子之间的径向分布函数峰值依次出现在2.73Å，4.5Å和6.46Å，分别代表了水合物晶格结构五元环边长和多面体笼形结构中水分子与对角水分子之间的距离，二氧化碳分子中碳原子之间的径向分布函数峰值出现在6.76Å，代表了两个晶穴中心的距离，峰值与文献报道一致[24]，证明了水合物结构的正确性。而且在模拟前后，水合物的结构峰值并未发生变化，只是略有下降，这是由于在分子间力的作用下，水分子和二氧化碳分子在初始位置上振动和旋转导致的，水合物结构并未发生变化，证明了二氧化碳水合物在200K、20MPa条件下处于热力学稳定区域，可以使用平衡分子动力学模拟方法(EMD)获得热物性。图3是I型CO<sub>2</sub>水合物在200K、20MPa条件下的热流自相关函数

(HCACF) 和热导率随关联时间变化曲线, 可以看出, 热流在 0.6ps 内快速收敛, 热导率也在 1ps 内趋于稳定, 平均热导率为  $0.8498\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。姚贵策<sup>[25]</sup>通过实验测得的二氧化碳水合物的热导率在  $0.45\text{--}0.53\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (温度范围 257.15K–273.15K), Jiang 等<sup>[26]</sup>通过分子动力学模拟测得的二氧化碳水合物的热导率在  $0.75\text{--}0.95\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (温度范围 0–250K), 热导率与实验和模拟结果均处于同一数量级, 证明了模拟方法的可靠性。



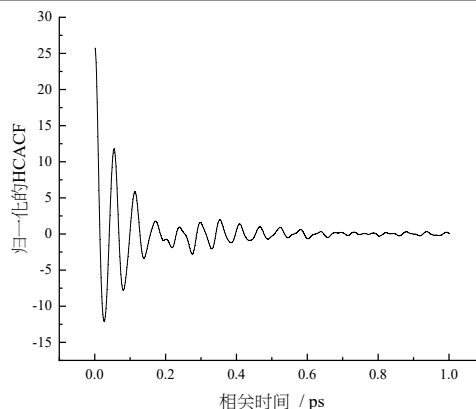
(a) 水分子中氧原子之间



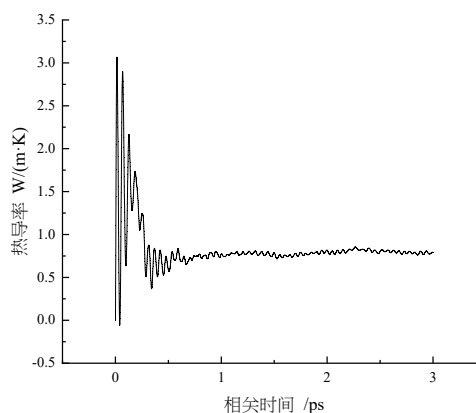
(b) 二氧化碳分子中碳原子之间

图 2 200K, 20MPa 条件下不同时刻径向分布函数图

Fig.2 RDF plots of atoms at different time under 200K, 20MPa



(a)



(b)

图 3 200K, 20MPa 条件下 (a) 热流自相关函数 (b) 热导率随关联时间变化

Fig.3 (a) HCACF and (b) thermal conductivity varies versus time under 200K, 20MPa

图 4 是热流自相关函数能谱, 通过对热流自相关函数作傅里叶变换得到, 能够反映出声子能量的消散。可以看出不同频率的声子对水合物内部热运输的影响不同, 高频成分 ( $>15\text{THz}$ ) 大于低频成分, 说明在水合物导热过程中高频声子 ( $15\text{--}25\text{THz}$ ) 起到主导作用, 而低频声子 ( $<12\text{THz}$ ) 幅值相对较小, 表明在低频区域主客体分子之间充分耦合, 而高频区域的声子更容易消散, 即声学声子的导热对水合物导热起主导作用。I 型二氧化碳水合物的声子作用模式和甲烷水合物相类似<sup>[23]</sup>。

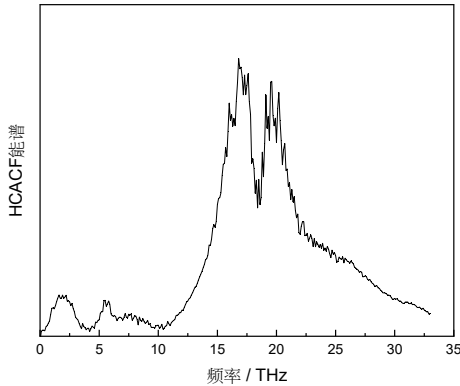


图 4 二氧化碳水合物热流自相关函数能谱

Fig.4 Power spectra of HCACF in CO<sub>2</sub> hydrate

2.2 II型 CO<sub>2</sub>-CP 二元水合物导热特性及对比分析  
 在 200K、20MPa 条件下，计算 II 型 CO<sub>2</sub>-CP 二元水合物在模拟前后的径向分布函数，结果表明，模型正确而且水合物处于热力学稳定区。热流自相关函数和热导率分别在 1ps 和 1.5ps 结束收敛，说明模拟方法对于 II 型 CO<sub>2</sub>-CP 二元水合物同样具有适用性。由于篇幅限制，此处不再展示，主要分析热导率以及影响水合物热导率的声子运输模式。图 5 是不同条件不同结构水合物的热导率，可以看出，对于 I 型水合物，热导率的模拟值均大于实验值<sup>[25-27]</sup>，热导率随温度变化不存在显著的正相关或负相关趋势，对于不同的水合物，表现为在一定的温度范围内热导率随温度升高，而在另一范围热导率随温度降低。

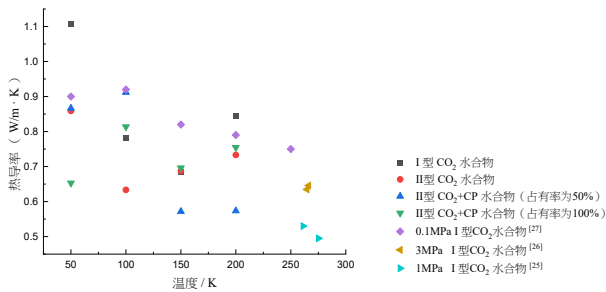
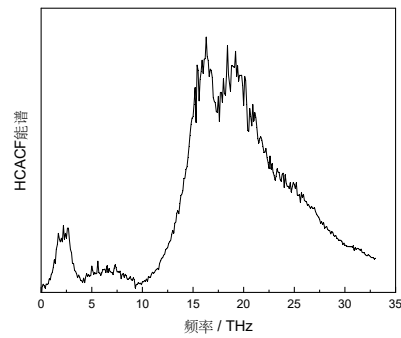


图 5 二氧化碳水合物热导率

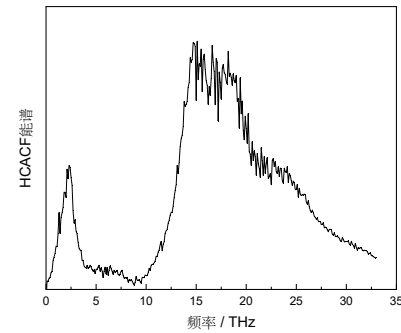
Fig.5 Thermal conductivity of carbon dioxide hydrate

为了分析不同结构二氧化碳水合物的导热特性，图 6 绘制了 20MPa、200K 条件下 II 型 CO<sub>2</sub> 水合物(a)和 II 型 CO<sub>2</sub>-CP 水合物(晶穴占有率为 50% (b)和 100% (c))的热流自相关函数能谱。可以看出，影响 II 型水合物的声子导热模式除了高频声子外，低频声子区域 (<12THz) 也存在明显的峰值，而且当二氧化碳仅占据小晶穴时，低频声子区

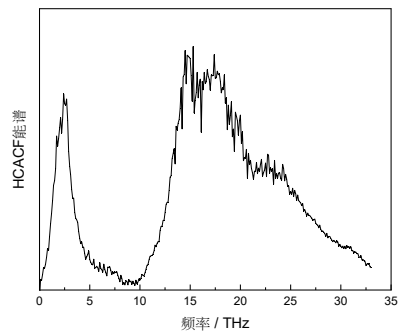
域的能谱峰值较低，随着环戊烷分子占据大晶穴，能谱峰值提高，当二氧化碳和环戊烷完全占据大小晶穴时(晶穴占有率 100%)，低频声子区域的能谱峰值最高，几乎接近于高频声子区域的能谱峰值。说明对于 II 型水合物，随着大晶穴的晶穴占有率的增加，低频声子导热对水合物导热起到的作用也变得显著，高频声子和低频声子导热均对水合物导热起到重要作用。



(a) II 型 CO<sub>2</sub> 水合物 (小晶穴占有率 100%)



(b) II 型 CO<sub>2</sub>+CP 二元水合物 (大小晶穴占有率均为 50%)



(c) II 型 CO<sub>2</sub>+CP 二元水合物 (大小晶穴占有率均为 100%)

图 6 二元水合物热流自相关函数能谱

Fig.6 Power spectra of HCACF in CO<sub>2</sub>-CP hydrate

2.3 不同结构二氧化碳水合物的热物性  
 针对表 1 列出的 4 个不同体系，在 50–200K 温度范围内，计算了不同结构二氧化碳水合物的热

物性, 包括密度、等温压缩系数、声学速度、比热、热导率、热扩散率和声子平均自由程。表 4 是不同结构二氧化碳水合物的密度, 可以看出, 当气体水合物结构一定时, 温度越低, 密度越大, 这是由于温度越低, 分子的势能越低, 分子之间的相互作用力越大, 水合物越稳定, 此时分子热运动缓慢, 客体分子位于晶穴中心, 主客体分子间吸引力较大, 因此体积较小, 密度较大。相同温度下, 不同结构气体水合物的密度排序为: I 型 CO<sub>2</sub> 水合物, II 型 CO<sub>2</sub>+CP 二元水合物 (综合晶穴占有率 100%), II 型 CO<sub>2</sub> 水合物 (综合晶穴占有率 66.7%) 和 II 型 CO<sub>2</sub>+CP 二元水合物 (综合晶穴占有率 50%), 可见晶穴占有率越高, 客体分子对密度的贡献越大, 密度越大。Chialvo 等<sup>[28]</sup>使用水分子 SPC/E 模型计算的 I 型 CO<sub>2</sub> 水合物在 270K、5MPa 下的密度为 1.181g/cm<sup>3</sup>, 与 200K、20MPa 条件下的模拟结果 (1.189g/cm<sup>3</sup>) 相接近, 而且满足温度越低, 密度越大的规律。不同结构不同温度二氧化碳水合物的等温压缩系数如表 5 所示, 可以看出, 相同结构的水合物, 温度越低, 等温压缩系数越低。Ning 等<sup>[29]</sup>在 20MPa、271.15K 条件下模拟了 I 型 CO<sub>2</sub> 水合物的等温压缩系数, 约为  $1.1 \times 10^{-4}$ MPa<sup>-1</sup>, 与表 5 中 20MPa、200K 条件下的模拟结果  $0.8753 \times 10^{-4}$ MPa<sup>-1</sup> 在同一个数量级, 而且满足温度越高, 等温压缩系数越大的规律。

声学速度是影响固体热运输的重要参数, 仅与密度和等温压缩系数有关, 计算结果如表 6 所示。

Jiang 等<sup>[26]</sup>在 0.1MPa、150K 条件下通过分子动力学模拟得到的二氧化碳水合物的声学速度是 3300m/s, 与表 6 所列 20MPa、150K 条件下的声学速度 3321.78m/s 相差不大。可以看出, 温度越低, 声学速度越高, 而且 I 型 CO<sub>2</sub> 水合物 (晶穴占有率 100%) 的声学速度大于 II 型 CO<sub>2</sub>+CP 二元水合物 (晶穴占有率 100%), 这是由于 II 型水合物主客体分子之间耦合增强的缘故, 当晶穴占有率降低时, 主客体之间的耦合作用减弱 (见图 6), 声学速度增大<sup>[30]</sup>。定容比热的计算结果如表 7 所示, 可以看出, 尽管水合物结构不同, 但是随温度的变化趋势是一致的, 温度越高, 比容越大, 这与 Andersson 等<sup>[31]</sup>汇报的 II 型四氢呋喃的比容以及黄文件等<sup>[32]</sup>汇报的天然水合物的比容随温度的变化规律一致, 而且相比于 I 型水合物, II 型水合物的比热较小, 而且随着晶穴占有率的下降而降低。因此, 通过实验室合成的水合物或自然界中的水合物由于晶格结构缺陷, 可能会存在比热低于理论值的情况。模拟得到的热扩散率如表 8 所示, 对于 I 型 CO<sub>2</sub> 水合物, 大小介于  $2.83 \sim 6.40 \times 10^{-7}$ m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> 范围内, 与姚贵策<sup>[25]</sup>测量的实验值 ( $4 \sim 6 \times 10^{-7}$ m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>) 相差不大, 而且可以看出, II 型水合物的热扩散率相对较大, 尤其是晶格有缺陷的情况, 热扩散率更大。声子平均自由程是由上述热物性参数根据公式求解得到的, 计算结果如表 9 所示, 可以看出, II 型二氧化碳水合物的声子平均自由程高于 I 型二氧化碳水合物, 这可能会影响到二者的分解行为, 仍需要进一步研究。

表 4 不同结构二氧化碳水合物的密度 (g/cm<sup>3</sup>)

Table 4 Densities of carbon dioxide hydrates with different structures

模拟条件	体系 1	体系 2	体系 3	体系 4
20MPa 50K	1.2403	1.0884	1.0228	1.2294
20MPa 100K	1.2242	1.0751	1.0102	1.2074
20MPa 150K	1.2060	1.0600	0.9949	1.1827
20MPa 200K	1.1891	1.0435	0.9773	1.1590
5MPa 270K <sup>[28]</sup>	1.181			

表 5 不同结构二氧化碳水合物的等温压缩系数 ( $\times 10^{-4}$  MPa<sup>-1</sup>)

Table 5 Isothermal compressibility of carbon dioxide hydrates with different structures

模拟条件	体系 1	体系 2	体系 3	体系 4
20MPa 50K	0.5009	0.5456	0.4769	0.5942
20MPa 100K	0.5853	0.6911	0.8633	0.7365
20MPa 150K	0.7515	0.7787	0.9760	1.1267
20MPa 200K	0.8753	1.3102	1.4007	1.2011
20MPa 271.15K <sup>[29]</sup>	1.1000			

表 6 不同结构二氧化碳水合物的声学速度 (m/s)

Table 6 Acoustic velocity of carbon dioxide hydrates with different structures

模拟条件	体系 1	体系 2	体系 3	体系 4
20MPa 50K	4011.92	4103.43	4527.74	3699.88
20MPa 100K	3735.88	3668.54	3386.35	3353.35
20MPa 150K	3321.78	3480.81	3209.12	2739.37
20MPa 200K	3099.71	2704.50	2702.83	2680.21
0.1MPa 30K <sup>[26]</sup>	3500±100			
0.1MPa 150K <sup>[26]</sup>	3300±100			
0.1MPa 260K <sup>[26]</sup>	3100±100			

表 7 不同结构二氧化碳水合物的比热容 (kJ/kg·K)

Table 7 Specific heat capacity of carbon dioxide hydrates with different structures

模拟条件	体系 1	体系 2	体系 3	体系 4
20MPa 50K	1.3972	1.0759	1.0954	1.1657
20MPa 100K	1.8168	1.4456	1.2525	1.5294
20MPa 150K	2.0033	1.5077	1.7861	1.8739
20MPa 200K	2.2441	1.6050	1.8995	1.9064
20MPa 153K <sup>[29]</sup>	≈2.36			
20MPa 271.15K <sup>[29]</sup>	≈2.56			

表 8 不同结构二氧化碳水合物的热扩散率 ( $\times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Table 8 Thermal diffusivity of carbon dioxide hydrate with different structures

模拟条件	体系 1	体系 2	体系 3	体系 4
20MPa 50K	6.40	7.34	7.73	4.56
20MPa 100K	3.52	4.08	7.21	4.41
20MPa 150K	2.83	4.30	3.22	3.14
20MPa 200K	3.16	4.38	3.09	3.41

表 9 不同结构二氧化碳水合物的声子平均自由程 (Å)

Table 9 Phonon mean free path of carbon dioxide hydrates with different structures

模拟条件	体系 1	体系 2	体系 3	体系 4
20MPa 50K	4.78	5.36	5.12	3.69
20MPa 100K	2.83	3.33	6.38	3.94
20MPa 150K	2.56	3.71	3.01	3.44
20MPa 200K	3.06	4.86	3.43	3.82

### 3 结论与展望

采用平衡分子动力学模拟手段, 在 20MPa、50-200K 条件下, 测试了 I 型 CO<sub>2</sub> 水合物、II 型 CO<sub>2</sub> 水合物 (小晶穴占有率 100%)、II 型 CO<sub>2</sub>+CP 二元水合物 (大小晶穴占有率均为 50%) 和 II 型 CO<sub>2</sub>+CP 二元水合物 (大小晶穴占有率均为 100%) 的热物性, 包括密度、等温压缩系数、声学速度、比热、热导率、热扩散率和声子平均自由程。得到

以下结论: (1) 在环戊烷占据大晶穴条件下, II 型二氧化碳水合物的声子运输模式与 I 型二氧化碳水合物不同, 对于 II 型水合物, 随着大晶穴的晶穴占有率的增加, 低频声子导热对水合物导热起到的作用也变得显著, 高频声子和低频声子导热均对水合物导热起到重要作用。(2) 当气体水合物结构一定时, 温度越低, 密度越大, 等温压缩系数越低, 声学速度越高, 比热容越小。晶穴占有率均为 100%



时, 与 II 型二元水合物相比, 在相同的温度和压力条件下, I 型 CO<sub>2</sub> 水合物密度更大, 等温压缩系数更小, 声学速度更大, 比热容更大。密度和比热容均随着晶穴占有率的降低而降低。

II 型 CO<sub>2</sub> 水合物及多组晶穴占有率下 II 型 CO<sub>2</sub>+CP 二元水合物热物性的测试和导热机理的分析, 为热力学促进剂环戊烷作用下二氧化碳水合物在空调蓄冷等领域的应用提供了基础数据, 对于蓄冷量等参数的计算提供了依据。但是, 本文对导热机理部分的研究尚不够深入。接下来, 需要从声子输运的角度进一步研究不同结构下水合物的导热机理。另外, 量子效应对分子动力学模拟的结果也需要进一步探讨。

#### 参考文献:

- [1] ED Sloan. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates[J]. Nature, 2003,426:353-363.
- [2] Wang M, Sun Z G, Li C H, et al. Equilibrium Hydrate Dissociation Conditions of CO<sub>2</sub>+ HCFC141b or Cyclopentane[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016,61:3250-3253.
- [3] J Li, Z Mi, YM Wei, et al. Flexible options to provide energy for capturing carbon dioxide in coal-fired power plants under the clean development mechanism[J]. MITIG ADAPT STRAT GL, 2019,24:1483.
- [4] H Yang, Z Xu, M Fan, et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: a review[J]. J Environ Sci (China), 2008,20:14-27.
- [5] S Hong, S Moon, Y Lee, et al. Investigation of thermodynamic and kinetic effects of cyclopentane derivatives on CO<sub>2</sub> hydrates for potential application to seawater desalination[J]. CHEM ENG J, 2019,363:99.
- [6] X Wang, M Dennis. Phase equilibrium and formation behavior of CO<sub>2</sub>-TBAB semi-clathrate hydrate at low pressures for cold storage air conditioning applications[J]. CHEM ENG SCI, 2016,155: 294-305.
- [7] H Zhou, IEE de Sera, CA Infante Ferreira. Modelling and experimental validation of a fluidized bed based CO<sub>2</sub> hydrate cold storage system[J]. APPL ENERG, 2015,158:433-445.
- [8] English N J, Tse J S. Perspectives on Hydrate Thermal Conductivity[J]. Energies, 2010,3(12):1934-1942.
- [9] W F Waite, L A Stern, S H Kirby, et al. Simultaneous determination of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat in sI methane hydrate[J]. Geophysical Journal International, 2007,169:767-774.
- [10] Y P Handa. Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1986,18:915-921.
- [11] Nakagawa, A Hachikubo, H Shoji. Dissociation and specific heats of gas hydrates under submarine and sublacustrine environments[J]. In Proceedings of 6th International Conference on Gas Hydrate, Vancouver, 2008.
- [12] D G Leaist, J J Murray, M L Post, et al. Enthalpies of decomposition and heat capacities of ethylene oxide and tetrahydrofuran hydrates[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1982,86:4175-4178.
- [13] O Yamamuro, M Oguni, T Matsuo, et al. Calorimetric study of pure and KOH-doped tetrahydrofuran clathrate hydrate[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1988,49:425-434.
- [14] Lee J, Kim K S, Seo Y. Thermodynamic, structural, and kinetic studies of cyclopentane+ CO<sub>2</sub> hydrates: Applications for desalination and CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2019,375:121974.
- [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):124504.
- [16] J Costandy, VK Michalis, IN Tsimpanogiannis, et al. The role of intermolecular interactions in the prediction of the phase equilibria of carbon dioxide hydrates[J]. J CHEM PHYS, 2015,143:094506.
- [17] JG Harris, KH Yung. Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model[J]. JOURNAL OF



- PHYSICAL CHEMISTRY, 1995,99:12021-12024.
- [18] Wolfgang, Damm, Antonio, et al. OPLS all-atom force field for carbohydrates[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1997.
- [19] 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):61-70.
- [20] Wang Z L, Yuan K P, Tang D W. Thermal Transport in Methane Hydrate by Molecular Dynamics and Phonon Inelastic Scattering[J]. *中国物理快报: 英文版*, 2015, 32(10):72-75.
- [21] 王新伟, 张中印, 孙方远, 等. 基于 TDTR 法测量单晶硅的声子平均自由程[J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2019,(3):145-150.
- [22] J Li, ZL Wang. Fluctuation-dissipation analysis of nonequilibrium thermal transport at the hydrate dissociation interface, *PHYS CHEM CHEM PHYS*, 2019,21:23492.
- [23] 徐哲. 天然气水合物内部热输运分子动力学研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- [24] 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.
- [25] 姚贵策. 水合物热物理特性研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2015.
- [26] 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.
- [27] 万丽华, 梁德青, 李栋梁, 等. 二氧化碳水合物导热和热扩散特性[J]. *化工学报*, 2016,67(10):4169-4175.
- [28] A A Chialvo, Mohammed Houssa, P T Cummings. Molecular Dynamics Study of the Structure and Thermophysical Properties of Model sI Clathrate Hydrates[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002,106(2):442-451.
- [29] Ning F L, Glavatskiy K, Ji Z, et al. Compressibility, thermal expansion coefficient and heat capacity of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> hydrate mixtures using molecular dynamics simulations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015,17(4):2869-2883.
- [30] Jiang H, Myshakin E M, Jordan K D, et al. Molecular dynamics simulations of the thermal conductivity of methane hydrate[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008,112(33):10207-16.
- [31] Andersson P, Ross R G. Effect of guest molecule size on the thermal conductivity and heat capacity of clathrate hydrates [J]. *Journal of Physics C Solid State Physics*, 1983,16(8):1423-1432.
- [32] 黄文件, 刘道平, 周文铸, 等. 天然气水合物的热物理性质[J]. *天然气化工: C1 化学与化工*, 2004,29(4):66-71.