

整体煤气化联合循环合成气水合物法 分离 CO₂ 的分子动力学模拟*

颜克凤 李小森[†] 陈朝阳 徐纯钢

(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)

(中国科学院广州天然气水合物研究中心,广州 510640)

(2009 年 8 月 27 日收到;2009 年 10 月 26 日收到修改稿)

利用分子动力学(MD)模拟方法研究整体煤气化联合循环(IGCC)合成气(CO₂/H₂)水合物法分离 CO₂ 的分离机理,系统研究了 CO₂ 水合物、H₂ 水合物以及合成气水合物法一级分离所得 CO₂/H₂ 混合气体水合物的微观结构及性质.模拟分析 n 个 CO₂ 或 H₂ 与水合物笼状结构的整体结合能 ΔE_n ,得出 CO₂ 比 H₂ 与笼状结构结合更稳定,易形成水合物.因此,CO₂/H₂ 混合气体中 CO₂ 更易进入水合物中,从而达到 IGCC 合成气中 CO₂ 分离效果.模拟分析气体水合物(GH)中 CO₂,H₂ 与单胞腔的结合能 ΔE_{GH} ,得出采用合成气水合物法分离 CO₂ 形成结构 I 型(SI)水合物,CO₂ 首先占据大胞腔,其次占据小胞腔,H₂ 只能占据小胞腔.同时模拟温度为 273.7 K 和压力为 8.5 MPa 条件下一级分离所得 CO₂/H₂ 混合气体水合物构象,分析 H₂ 单占据和双占据 SI 水合物小胞腔的 ΔE_n 和 ΔE_{GH} ,结果表明 H₂ 单占据稳定.通过 MD 模拟得出一级分离稳定水合物构象,为 IGCC 合成气水合物法分离 CO₂ 提供了理论指导.

关键词: 水合物法分离, 分子动力学模拟, 整体煤气化联合循环合成气, CO₂ 分离

PACC: 8230L, 6185

1. 引 言

整体煤气化联合循环(IGCC)发电作为绿色煤电技术被广泛应用,其产出合成气中 CO₂ 的捕集,对节能减排具有重要意义^[1].传统上分离含 CO₂ 气体混合物的方法主要有化学吸收、深冷分离、变压吸附与膜分离等,这些方法普遍存在 CO₂ 分离能耗高、成本高的缺点^[2].新的低能耗分离方法正在实验研究中^[3,4].

水合物法分离混合物气体是利用易生成水合物的气体组分发生相态转移,实现混合气体的分离,具有方法简单、操作条件低等特点,是 IGCC 合成气中新的 CO₂ 分离方法^[5].1966 年,Glew^[6]首次对结构 II 型(SII)水合物中丙烷和丙烯进行分离.Elliot 等^[7]于 1997 年通过控制操作条件稍高于某种气体的水合物生成突变点,在 20 °C 时利用水溶液吸

收特定的气体组分,实现从天然气中分离特定的烃类组分.Happel 等^[8]于 1994 年提出了一种新型分离气体的装置,这种装置可利用生成水合物将 N₂ 从 CH₄ 中分离出来.Kang 等^[9]研究了以四氢呋喃为促进剂的 CO₂/N₂ 混合气体分离实验,基于相平衡条件提出水合物法气体分离工艺,回收超过 99% 烟气中的 CO₂.Park 等^[10]研究硅胶中水合物法分离 CO₂/N₂ 混合气体,通过三级分离后 CO₂ 为 96mol%.Linga 等^[5]通过水合物法分离烟气中的 CO₂ 和 IGCC 合成气中的 CO₂.在国内,文献[11, 12]均提出基于水合物分离技术从含 H₂ 的混合气体中分离浓缩氢的方法,并研究了含 H₂ 的混合气体水合物法分离技术.李栋梁等^[13]在混合气体 CO₂/N₂ 中添加四丁基溴化铵作为促进剂,利用水合物法分离回收得到 45% CO₂.李小森等^[14]研究促进剂浓度、温度、压力等对水合物法分离烟气(CO₂/N₂)中 CO₂ 的影响,通过二级分离后 CO₂ 为

* 国家自然科学基金(批准号:20773133, 20676133)、广东省科技计划(批准号:2009B050600006)、中国科学院知识创新工程重要方向性项目(批准号:KGXC2-YW-3X6)、国家高技术研究发展计划(批准号:2006AA05Z319)、广东省自然科学基金(批准号:07301638)和中国科学院重大科研装备研制计划(批准号:YZ200717)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn

95 mol% . 目前对于水合物法分离混合气体技术的研究还处于探索阶段, 这些实验还不足以解释水合物法分离的机理以及分离后的构象变化.

分子模拟是研究微观结构和机理的一种强有力工具^[15-17]. Alavi 等^[18]通过分子动力学(MD)研究 H₂ 在 SII 水合物中占据情况, 得出 H₂ 单占据小胞腔, 四占据大胞腔结构最稳定. 文献^[19]通过分子模拟研究了 CH₄ 水合物、CO₂ 水合物、CO₂/CH₄ 混合气体水合物的稳定结构, 通过稳定能计算解释了实验 CO₂ 水合物法置换 CH₄ 时, CH₄ 再次进入小胞腔的机理. 目前, 水合物法分离混合气体的模拟研究还未见文献报道. 本文将通过 MD 模拟 CO₂ 水合物、H₂ 水合物, 分析水合物法分离机理以及分离后 CO₂、H₂ 占据情况, 得到一级分离 CO₂/H₂ 稳定构象.

2. 模拟方法及过程

CO₂ 形成结构 I 型(SI)水合物^[20], H₂ 形成 SII 水合物^[21], 采用文献^[22, 23]的方法分别搭建 SI 和 SII 笼状结构. O 原子初始位置来源于 X 射线单晶衍射实验^[24], 晶格中的 H 原子排列无序. 因 SI 水合物单晶胞腔较少(2 个小胞腔, 6 个大胞腔), 模拟使用 $2 \times 2 \times 2 (x \times y \times z)$ 超晶胞, 各胞腔中填入一个 CO₂ 分子, 得到含有 552 个 H₂O 和 96 个 CO₂ 分子的 $2.379 \text{ nm} \times 2.379 \text{ nm} \times 3.568 \text{ nm} (x \times y \times z)$ 正交超晶胞. SII 水合物单晶胞含 16 个小胞腔和 8 个大胞腔, 直接模拟单晶胞结构, 在每个大胞腔填入 4 个 H₂ 分子, 每个小胞腔填入 1 个 H₂ 分子, 得到含有 369 个 H₂O 分子和 48 个 H₂ 分子的 $2.379 \text{ nm} \times 2.379 \text{ nm} \times 3.568 \text{ nm} (x \times y \times z)$ 正交单晶胞.

模拟采用 NPT 系综, 有 DL_POLY^[25] 软件进行 MD 模拟. 模拟 H₂O 使用单点电荷 (simple point charge) 势能模型^[26] 控制水的相互作用, 满足 Bernal-Fowler 规则^[27]. 控制 H₂O 的 H—O 键长为 0.1 nm, H—O—H 键角为 109.47°^[26]. CO₂ 分子和 H₂ 分子采用相容化合价力场 (consistent valence force field)^[28], 分子对间的非键结 van der Waals 作用力采用 Lennard-Jones 势能计算. 采用 Ewald 方法^[29] 处理长程静电相互作用. 各分子起始速度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机产生, 在周期性边界条件和时间平均等效于系综平均等假设基础上, 运用 Velocity Verlet 算法^[30] 求解牛顿运动方程. 使用 Nose-Hoover 热浴方法^[31] 控制温度和压力, H₂ 的 SII

水合物模拟温度为 234 K, 压力为 220 MPa^[21]. 为模拟相同温度和压力条件下 H₂ 和 CO₂ 的水合物构象, CO₂ 的 SI 水合物模拟温度和压力也选为 234 K 和 220 MPa (低于 CO₂ 的 SI 水合物相平衡条件能形成稳定水合物). 模拟时间步长为 1 fs, 模拟时间为 1 ns, 其中 500 ps 平衡结构, 水合物体系 1 ns 模拟时间足够达到模拟稳定^[18, 20].

3. 结果及讨论

3.1. 模拟力场参数的验证

MD 模拟是应用力场并根据牛顿运动学原理发展的计算方法^[32], 适合的分子(原子)力场对 MD 模拟的可靠性具有决定的作用. 文献^[19, 33, 34]用 MD 模拟水合物结构和性质时, 采用与本文相同的力场并获得较好的结果. 本文 MD 模拟得到稳定时 H₂ 的 SII 水合物单晶胞长度为 17.034 nm, 与实验结果^[21]相符; CO₂ 的 SI 水合物单晶胞长度为 11.857 nm, 由于温度和压力条件不同, 因而略高于文献^[35]的实验值. 由此可知, 本文使用力场适用于 CO₂、H₂ 以及 CO₂/H₂ 的水合物 MD 模拟. 同时通过水合物的径向分布函数(RDF)的模拟, 所得结果与文献一致, 这进一步表明本文模拟力场具有可靠性.

3.2. 纯气体水合物结构分析

模拟得到 CO₂ 的 SI 水合物 [001] 晶向和 H₂ 的 SII 水合物 [111] 晶向在 1 ns 的瞬时稳定构象(图 1), 该晶向构象能清晰地表现客体分子在笼子中的分布情况. 从图 1 可以看出: H₂O 之间形成氢键, 构成笼状结构. SI 水合物中 CO₂ 分布于笼子中央. SII 水合物的小胞腔中 H₂ 分布于笼子中央, 大胞腔中 4 个 H₂ 分子围绕笼子中央均匀分布.

质心分布 (center of mass probability distributions) 是通过模拟大量构象中客体分子质心位置的统计, 能表示客体分子在笼子中的运动情况^[36-38], 与瞬时构象 (仅表示该模拟时刻客体分子在笼子中的分布) 相比, 质心分布图更为直观、准确. 因此, 我们分析 CO₂ 在 SI 水合物和 H₂ 在 SII 水合物中的质心分布图. 模拟平衡阶段每 2000 步保存一个构象, 统计叠加 CO₂ 和 H₂ 的质心分布, 结果如图 2 所示. 从图 2(a) 能清晰地看出, CO₂ 分布于笼子中央, 并在笼子中央运动. 从图 2(b) 可以看出, 小胞腔内 H₂ 分布于笼子中央, 大胞

腔中 H_2 围绕笼子中央分布. 图 2(c) 为大胞腔放大后的图像, 可以看出胞腔中央出现空洞, 表明 H_2 在大胞腔中没有分布于中央, 而是围绕中央分布. 同时还可以看出, 大胞腔中 H_2 在有的方向分布较多, 在有的方向分布较少甚至出现分布空洞. 这是因为 SII 水合物大

胞腔并不是规整球形, 有的笼子表面与笼子中心距离较近且空间较小, 有的表面则离笼子中心较远且空间较大. 因此, H_2 倾向在较大空间运动, 在该方向分布较多; 相反, 在空间较小处分布较少, 甚至不会运动到该区域.

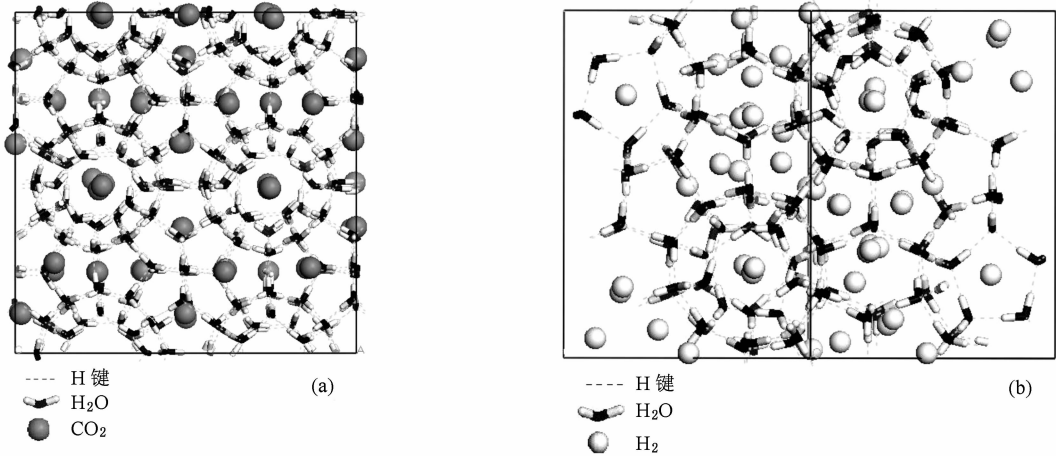


图 1 模拟 CO_2 和 H_2 水合物瞬时构象 (a) CO_2 的 SII 水合物 [001] 晶向, (b) H_2 的 SII 水合物 [111] 晶向

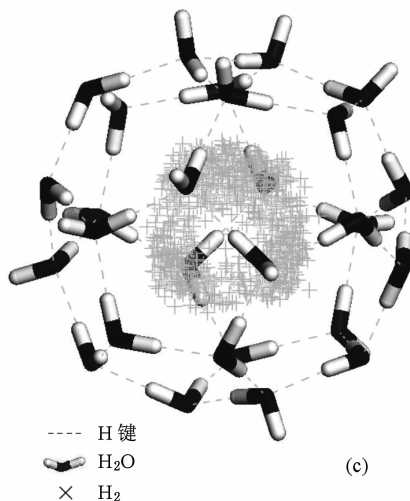
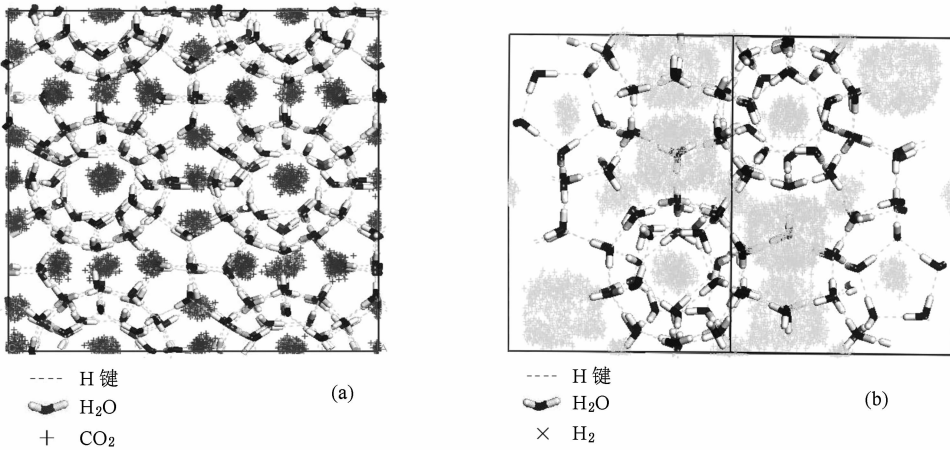


图 2 CO_2 和 H_2 在水合物中的质心分布 (a) CO_2 , (b) H_2 , (c) 放大后 SII 水合物在大胞腔中的 H_2

3.3. 纯气体水合物性质分析

RDF 是系统的区域密度与平均密度之比,表示分子或原子的分布状况. 为了研究 CO_2 的 SI 水合物和 H_2 的 SII 水合物稳定构象, 分别对模拟稳定构象的 RDF 进行分析, 结果如图 3 所示. 图 3(a) 表示 CO_2 的 SI 水合物和 H_2 的 SII 水合物的 H_2O 中 O 原子之间的 RDF ($g_{\text{O-O}}(r)$). 从图 3(a) 可以看出, 第一个峰表示相邻 O 原子的分布距离, 即为笼状结构各顶点距离. SI 与 SII 笼状结构大多是五边形, 因此第一个峰出现位置相同, $r \approx 0.278 \text{ nm}$, 与文献[20]所得结果一致. 由于 H_2O 分子数不同,

因此统计分布的峰高有所不同. 图 3(b) 表示在 SI 水合物中 CO_2 的 C 原子之间 RDF ($g_{\text{C-C}}(r)$). 从图 3(b) 可以看出, 第一个峰表示相邻 C 原子之间分布, 相邻笼子中心的距离大约为 0.683 nm , 与文献[39]所得结果一致. 图 3(c) 所示为 SII 水合物中 H_2 的 H 原子 RDF ($g_{\text{H-H}}(r)$), 其中第一个峰表示相邻 H_2 的 H 原子之间距离分布, 即为同一个笼子(大胞腔)中 H 原子的分布距离为 0.300 nm , 与文献[40]中 N_2 双占据大胞腔之间距离相似, 第二个峰表示相邻笼子中心距离大约为 0.620 nm , 表明 SII 水合物的胞腔间距离比 SI 水合物胞腔间距离略小.

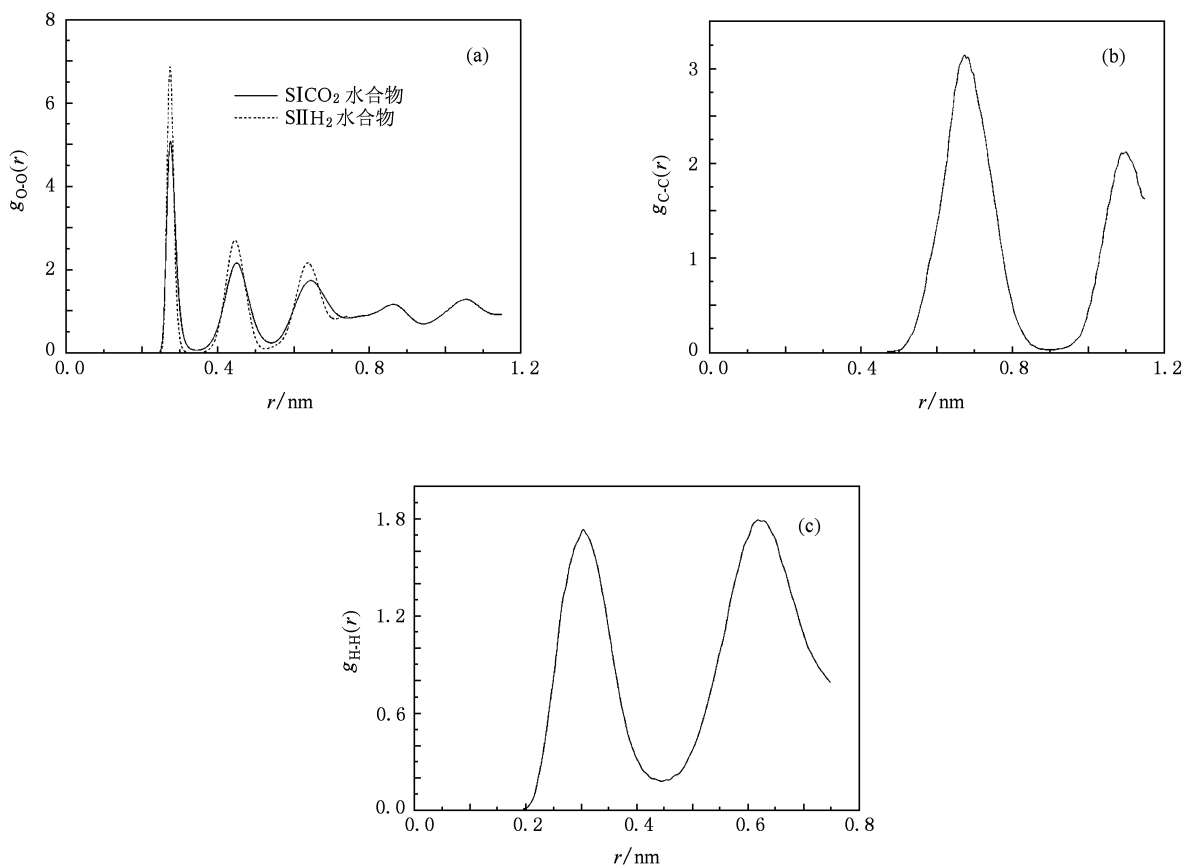


图 3 稳定构象的 RDF (a) CO_2 的 SI 水合物与 H_2 的 SII 水合物的 $g_{\text{O-O}}(r)$, (b) CO_2 的 SI 水合物的 $g_{\text{C-C}}(r)$, (c) H_2 的 SII 水合物的 $g_{\text{H-H}}(r)$

原子 i ($i = \text{O}, \text{H}, \text{C}$) 在 z 方向的密度分布 ρ_i 是指在整个模拟期间模拟体系中原子 i 沿 z 方向的统计平均. 其表达式为

$$L_x L_y \int_{-L_z/2}^{L_z/2} \rho_i(z) dz = N_i, \quad (1)$$

式中 L_x, L_y, L_z 分别为模拟晶胞在 x, y, z 方向的长度, N_i 为体系中 i 种原子的总数. 分析模拟得到稳定

构象的 ρ_i 如图 4 所示. 图 4(a) 表示 CO_2 的 SI 水合物中 H_2O 的 O 原子和 CO_2 的 C 原子的密度分布, 图中实线峰表示 O 原子分布较多, 即沿 z 轴方向笼子表面 H_2O 分布较多, 峰谷则表示笼子间空隙 H_2O 分布较少. 图 4(a) 中虚线峰表示 C 原子分布较多, 即笼子中央 C 原子分布较多. 图 4(a) 中沿 z 轴方向 r 为 $0.3, 0.9, 1.5, 2.1 \text{ nm}$ 处 CO_2 只出现在大胞腔

中央, r 为 0.6, 1.2, 1.8 nm 处 CO₂ 出现在大胞腔和小胞腔中央, 因此分布较多, 峰较高. 同理, 在 H₂ 的 SII 水合物中, 曲线峰表明笼子表面 H₂O 的 O 原子

分布较多, 而笼子空隙 H₂O 分布较少处出现峰谷; H₂ 则围绕笼子中央分布, H 原子的峰高出现在 H₂O 分布较少的峰谷处, 如图 4(b) 所示.

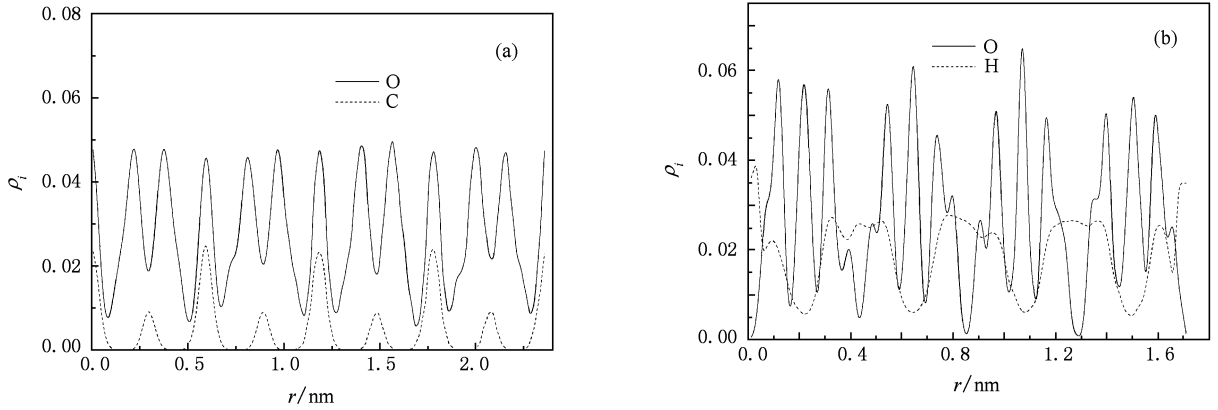


图4 稳定构象的浓度分布 (a) CO₂ 的SI水合物, (b) H₂ 的SII水合物

综上所述, 通过 MD 模拟体系瞬时稳定构象、客体分子质心分布、RDF 和 ρ_i 分析, 得出 CO₂ 和 H₂ 在形成水合物时的分布与微观构象.

3.4. 纯气体水合物结合能

客体分子与水合物笼子之间的结合能 ΔE_n 定义^[18]如下:

$$\Delta E_n = E[S(nX)] - E[S(OX)] - 5nRT/2, \quad (2)$$

式中 X 表示客体分子 H₂, CO₂, n 为客体分子数, $E[S(nX)]$ 和 $E[S(OX)]$ 分别表示水合物晶胞被 n 个客体分子和无客体分子占据的能量. 模拟得到两个体系的 ΔE_n 如表 1 所列. 从表 1 可知, 每个 CO₂ 与水合物笼子的 $\Delta E_n/n$ 值比每个 H₂ 与水合物笼子的 $\Delta E_n/n$ 值更小, 表明 CO₂ 与水合物笼子结合更稳定. 水合物形成中客体分子被 H₂O 包裹, CO₂ 比 H₂ 更易于与 H₂O 结合形成稳定构象, 即 CO₂ 水合物生成条件低于 H₂ 水合物生成条件, 该结果与文献[20,21]中 CO₂ 和 H₂ 水合物形成条件一致. 因此, 由 CO₂ 与 H₂ 的结合能 $\Delta E_n/n$ 可知, CO₂/H₂ 混合气体与 H₂O 反应, CO₂ 易与 H₂O 较稳定结合形成 CO₂ 水合物, 而与 H₂ 分离, 达到水合物法分离 CO₂ 的效果.

表1 纯水合物客体分子与水合物笼子之间的结合能

	n	T/K	P/MPa	$\Delta E_n/kJ \cdot mol^{-1}$	$\frac{\Delta E_n}{n}/kJ \cdot mol^{-1}$
SI-CO ₂	64	234	220	-3002.731	-46.918
SII-H ₂	48	234	220	-468.822	-9.767

合情况, 在与表 1 相同温度和压力条件下分别分析了客体分子与各个胞腔的结合能, 即气体水合物 (GH) 中气体分子占据胞腔的稳定能 ΔE_{GH} ^[19],

$$\Delta E_{GH} = E_{GH-cavity} - \sum_i (E_{H_2O})_i - E_{gas}, \quad (3)$$

式中 $E_{GH-cavity}$ 为胞腔与客体分子总能量, E_{H_2O} 和 E_{gas} 分别为气体分子占据的胞腔内 H₂O 和气体分子的能量. CO₂ 和 H₂ 与大胞腔、小胞腔的结合能 ΔE_{GH} 如表 2 所列. 对比客体分子与大胞腔、小胞腔的 $\Delta E_{GH}/n$ 可知, CO₂ 的结合能比 H₂ 的结合能更小, 表明 CO₂ 与 H₂O 结合更稳定, 易形成水合物. 同时得出 CO₂/H₂ 混合气体形成水合物时, 形成 SI 水合物比 SII 水合物结构稳定, 因此 IGCC 合成气分离 CO₂ 时形成 SI 水合物. 这与 X 射线衍射实验所得结果^[41]一致.

表2 纯水合物客体分子与大胞腔、小胞腔的结合能

	SI-CO ₂ (大胞腔)	SI-CO ₂ (小胞腔)	SII-4H ₂ (大胞腔)	SII-1H ₂ (小胞腔)
$\Delta E_{GH}/kJ \cdot mol^{-1}$	-32.809	-29.241	-18.098	-6.824
$\frac{\Delta E_{GH}}{n}/kJ \cdot mol^{-1}$	-32.809	-29.241	-4.525	-6.824

对比表 2 中 CO₂ 与 SI 水合物大胞腔和小胞腔的 $\Delta E_{GH}/n$ 可知, CO₂ 在大胞腔比小胞腔稳定, 即形成水合物时, CO₂ 优先与 H₂O 形成大胞腔, 然后再形成小胞腔. 该模拟结果从微观机理解释了文献[41]通过核磁共振得出的实验结果: CO₂/H₂ 混合水合物中 CO₂ 存在于 SI 大胞腔中, H₂ 存在于小胞腔中.

综上所述, 通过 MD 模拟研究得出, CO₂ 与 H₂

为了更深入地了解客体分子与水合物笼子的结

相比更易与 H_2O 结合,形成稳定水合物,因此 CO_2/H_2 混合气体可通过水合物生成分离 CO_2 ,解释 IGCC 合成气的水合物法分离 CO_2 的分离机理.同时得出合成气水合物法分离 CO_2 时形成 SI 水合物, CO_2 首先占据大胞腔,其次占据小胞腔, H_2 只能占据小胞腔,从微观机理解释了实验现象.

3.5. CO_2/H_2 混合气体一级分离稳定构象

H_2 单占据和双占据小胞腔对水合物的储氢能力影响较大^[18],同时也会影响水合物分离 CO_2 的能力,因此有必要模拟研究单占据和双占据小胞腔对 CO_2/H_2 混合气体一级分离所得水合物构象的影

响.根据文献[5]搭建一级分离后的混合气体水合物构象,首先搭建 SI 水合物 $2 \times 2 \times 2 (x \times y \times z)$ 超晶胞,48 个 CO_2 分子填入大胞腔. H_2 分子双占据小胞腔,因此将 11 个 CO_2 分子填入小胞腔,10 个 H_2 分子填入 5 个小胞腔中,得到含 85mol% CO_2 的 CO_2/H_2 混合水合物. H_2 单占据小胞腔,因此将 7 个 CO_2 分子填入小胞腔,9 个 H_2 分子填入 9 个小胞腔中,得到含 86mol% CO_2 的 CO_2/H_2 混合水合物.采用 *NPT* 系综,模拟温度为 273.7 K,压力为 8.5 MPa^[5],模拟时间步长为 1 fs,模拟时间为 1 ns,其中 500 ps 平衡结构.

图 5 为模拟 1 ns 瞬时体系构象,图 5(a)和(b)

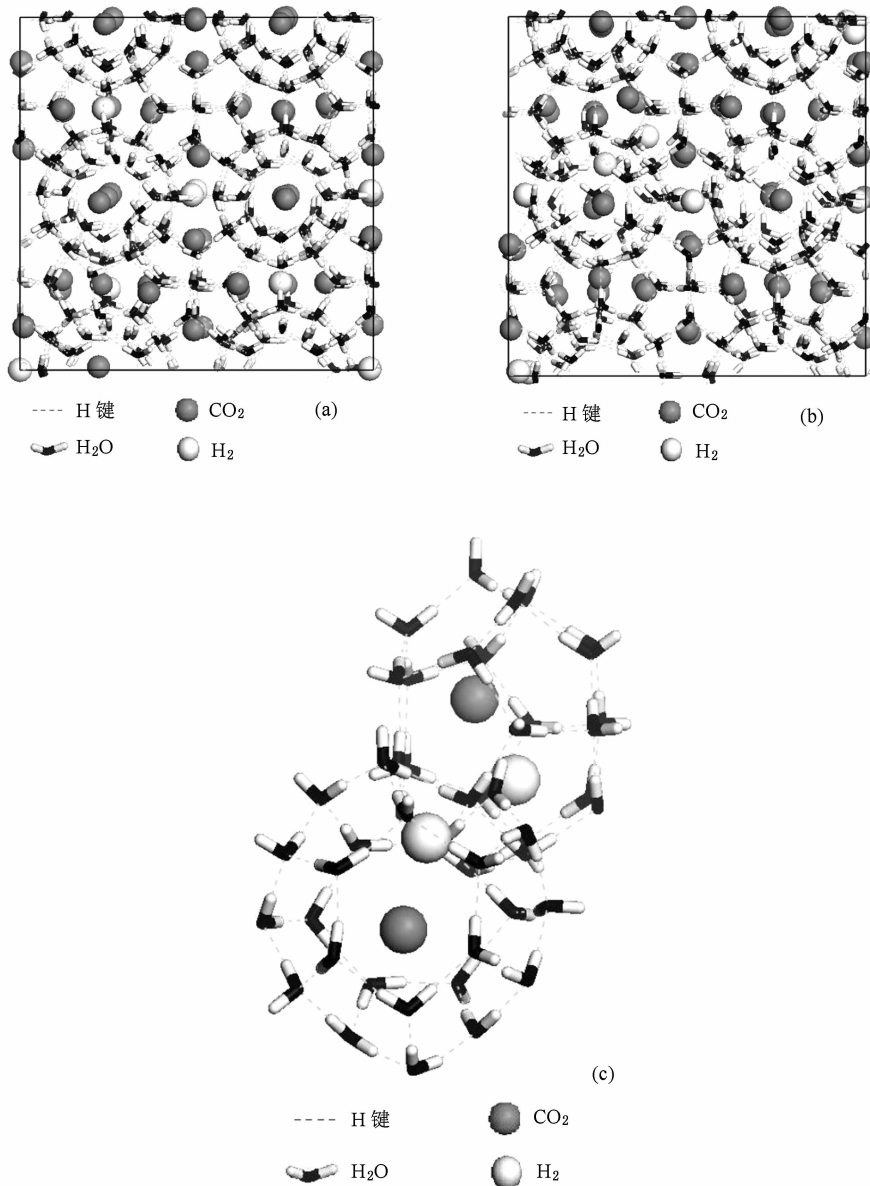


图 5 IGCC 合成气一级分离后稳定瞬时构象 (a) H_2 单占据小胞腔, (b) H_2 双占据小胞腔, (c) H_2 双占据小胞腔中部分胞腔放大后的构象

分别表示 H₂ 单占据和双占据小胞腔的混合气体水合物体系瞬时构象. 从图 5(a) 可以看出, 模拟 1 ns 时体系笼状结构规整, 而图 5(b) 中笼状结构出现部分扭曲. H₂ 双占据小胞腔的情形下, 会出现部分 H₂ 从小胞腔中逃出, 运动到相邻的大胞腔中, 与 CO₂ 共同占据大胞腔. 原来 CO₂ 占据大胞腔中心, 由于 H₂ 的进入而偏离中心, 同时使得胞腔发生一定的扭曲. 图 5(c) 为 (b) 图中部分胞腔放大后的构象, 由此可以看出 H₂ 进入大胞腔并使 CO₂ 偏离胞腔中心

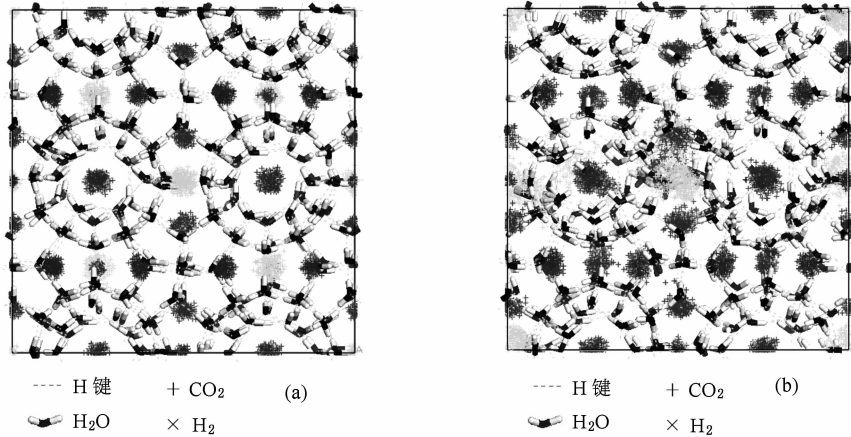


图 6 IGCC 合成气一级分离后 CO₂ 和 H₂ 在水合物中的质心分布 (a) H₂ 单占据小胞腔, (b) H₂ 双占据小胞腔

表 3 列出了 H₂ 单占据和双占据小胞腔的混合气体水合物体系的 ΔE_n . 从表 3 中可知, H₂ 单占据小胞腔时混合气体水合物体系中每个 H₂ 与笼子之间的 $\Delta E_n/n$ 值比双占据时 $\Delta E_n/n$ 值更小, 表明单占据比双占据稳定. 表 4 是在与表 3 相同温度和压力条件下得到的混合气体水合物中 H₂ 与小胞腔的结合能 ΔE_{CH} . 从表 4 可知, 1 个 H₂ 与小胞腔之间的 $\Delta E_{CH}/n$ 比双占据中每个 H₂ 与小胞腔的 $\Delta E_{CH}/n$ 更小, 这说明单占据小胞腔结构更稳定.

表 3 混合气体水合物中客体分子与水合物笼子的结合能

	n	T/K	P/MPa	$\Delta E_n/kJ \cdot mol^{-1}$	$\frac{\Delta E_n}{n}/kJ \cdot mol^{-1}$
SI-CO ₂ -2H ₂	69	273.7	8.5	-2781.610	-40.313
SI-CO ₂ -1H ₂	64	273.7	8.5	-2683.476	-41.929

表 4 混合气体水合物中 H₂ 与小胞腔的结合能

	SI-2H ₂ (小胞腔)	SI-1H ₂ (小胞腔)
$\Delta E_{CH}/kJ \cdot mol^{-1}$	-10.332	-6.351
$\frac{\Delta E_{CH}}{n}/kJ \cdot mol^{-1}$	-5.166	-6.351

位置.

图 6 为 CO₂ 和 H₂ 在混合水合物中的质心分布图. 从图 6(a) 可以看出, CO₂ 和 H₂ 分布于笼子中央, 而图 6(b) 中的 H₂ 分布出现混乱, 部分进入 CO₂ 占据的胞腔, 使得 CO₂ 分布也出现混乱. 由上述分析得出: H₂ 单占据小胞腔时, CO₂ 和 H₂ 分布规律, 笼子规整; H₂ 双占据小胞腔时, 出现 CO₂ 和 H₂ 分布混乱, 笼子部分变形. 分析表明, CO₂/H₂ 混合气体水合物中 H₂ 单占据水合物结构稳定.

气体水合物中 H₂ 双占据小胞腔会出现部分笼状结构变形, 气体分子分布混乱, 而 H₂ 单占据小胞腔结构稳定. 因此, IGCC 合成气水合物法一级分离后 H₂ 以单分子占据 SI 水合物小胞腔.

4. 结 论

通过 MD 从微观角度研究了 CO₂ 的 SI 水合物和 H₂ 的 SII 水合物稳定构象和客体分子的质心分布. 模拟得出 H₂O 之间形成 H 键, 构成笼状结构; SI 水合物中 CO₂ 分布于笼子中央; SII 水合物小胞腔中 H₂ 分布于笼子中央, 大胞腔中 4 个 H₂ 分子围绕笼子中央均匀分布. 模拟分析稳定构象中 H₂O 分子和气体分子的 ρ_i 和 RDF, 得到 CO₂ 和 H₂ 气体水合物微观性质. 同时, 模拟分析了 CO₂ 或 H₂ 与水合物笼状结构的整体结合能 $\Delta E_n/n$, 结果表明 CO₂ 比 H₂ 与笼状结构结合稳定, 易形成水合物, 使得 CO₂ 从 CO₂/H₂ 混合气体中分离出来, 从而解释了 IGCC 合成气水合物法分离 CO₂ 的分离机理. 采用 MD 模拟分析了 CO₂, H₂ 与单胞腔结合能 ΔE_{CH} , 得出采用

综上所述, CO₂/H₂ 混合气体分离后形成混合

合成气水合物法分离 CO_2 形成SI水合物, CO_2 首先占据大胞腔, 其次占据小胞腔, H_2 只能占据小胞腔, 从微观机理解释了实验结果. 分析温度为 273.7 K 和压力为 8.5 MPa 条件下一级分离所得 CO_2/H_2 混

合气体水合物构象, 模拟得出 H_2 单占据小胞腔比双占据更为稳定, 从而得到一级分离稳定水合物构象, 这可为 IGCC 合成气水合物法分离 CO_2 提供理论指导.

- [1] Perinline H W, Luebke D R, Jones K L, Myers C R, Morsi B I, Heintz Y J, Ilconich J B 2008 *Fuel. Process. Technol.* **89** 897
- [2] Aaron D, Tsouris C 2005 *Sep. Sci. Technol.* **40** 321
- [3] Ishida M, Zheng D, Akehata T 1987 *Energy* **12** 147
- [4] Winnick J, Toghiani H, Quattrone P 1982 *AIChE J.* **28** 103
- [5] Linga P, Kumar R, Englezos P 2007 *J. Hazard. Mater.* **149** 625
- [6] Glew D N 1966 *U. S. Patent* 3231630
- [7] Elliot D G, Chen J J 1977 *U. S. Patent* 5660603
- [8] Happel J, Hnato M A, Meyer H 1994 *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **715** 412
- [9] Kang S P, Lee H, Lee C S, Sung W M 2001 *Fluid Phase Equilib.* **185** 101
- [10] Park J, Seo Y T, Lee J W, Lee H 2006 *Catal. Today.* **115** 279
- [11] Ma C F, Chen G J, Zhang S X, Wang F, Guo T M 2001 *J. Chem. Ind. Eng.* **52** 1113 (in Chinese) [马昌峰、陈光进、张世喜、王峰、郭天民 2001 化工学报 **52** 1113]
- [12] Zhang S X, Chen G J, Guo T M 2004 *J. Univ. Petrol.* **28** 95 (in Chinese) [张世喜、陈光进、郭天民 2004 石油大学学报 **28** 95]
- [13] Li D L, Du J W, Fan S S, Liang D Q, Li X S, Huang N S 2007 *J. Chem. Eng. Data* **52** 1916
- [14] Li X S, Lu T, Chen Z Y, Yan K F, Li G 2009 *Mod. Chem. Ind.* **29**(10) 37 (in Chinese) [李小森、鲁涛、陈朝阳、颜克凤、李刚 2009 现代化工 **29**(10) 37]
- [15] Zhu C Z, Zhang P X, Xu Q M, Liu J H, Ren X Z, Zhang Q L, Hong W L, Li L L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4795 (in Chinese) [朱才镇、张培新、许启明、刘剑洪、任祥忠、张黔玲、洪伟良、李琳琳 2006 物理学报 **55** 4795]
- [16] Geng C Y, Wang C Y, Zhu T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1320 (in Chinese) [耿翠玉、王崇愚、朱澔 2005 物理学报 **54** 1320]
- [17] Chen M J, Liang Y C, Li H Z, Li D 2006 *Chin. Phys.* **15** 2087
- [18] Alavi S, Ripmeester J A, Klug D D 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 024507
- [19] Geng C Y, Wen H, Zhou H 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 5463
- [20] Chialvo A A, Houssa M, Cummings P T 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 442
- [21] Mao W L, Mao H K, Goncharov A F, Struzhkin V V, Guo Q Z, Hu J Z, Shu J F, Hemley R J, Somayazulu M, Zhao Y S 2002 *Science* **297** 2247
- [22] Storr M T, Taylor P C, Monfort J P, Eodger P M 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1569
- [23] Yan K F, Li X S, Chen Z Y, Li G, Tang L G, Fan S S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4994 (in Chinese) [颜克凤、李小森、陈朝阳、李刚、唐良广、樊栓狮 2007 物理学报 **56** 4994]
- [24] Kirchner M T, Boese R, Billups W E, Norman L R 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 9407
- [25] Smith W, Yong C W, Rodger P M 2002 *Mol. Simul.* **28** 385
- [26] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, Hermans J 1981 *In Intermolecular Forces: Proceedings of the Fourteenth Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry* (Dordrecht: D. Reidel Publishing Co.) p331
- [27] Bernal J D, Fowler R H 1933 *J. Chem. Phys.* **1** 515
- [28] Dauber O P, Roberts V A, Osguthorpe D J, Wolff J, Genest M, Hagler A T 1988 *Proteins; Struct. Funct. Genet.* **4** 31
- [29] Ewald P P 1921 *Ann. Phys.* **64** 253
- [30] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press) p156
- [31] Nose S A 1984 *Mol. Phys.* **52** 255
- [32] Chen Z L, Xu W R, Tang L D 2007 *Practice and Theory of Molecular Simulation* (Beijing: Chemical Industry Press) p4 (in Chinese) [陈正隆、徐为人、汤立达 2007 分子模拟的理论与实践 (北京: 化学工业出版社) 第4页]
- [33] Cygan R T, Guggenheim S, van Groos A F K 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 15141
- [34] Greathouse J A, Cygan R T 2008 *The 6th International Conference on Gas Hydrates* (Vancouver: British Columbia) p5529
- [35] Udachin K A, Ratcliffe C I, Ripmeester J A 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 4200
- [36] Zhou Z E, Xue C Y, Yang Q Y, Zhong C L 2009 *Acta Chim. Sin.* **67** 477 (in Chinese) [周子娥、薛春瑜、阳庆元、仲崇立 2009 化学学报 **67** 477]
- [37] Zhang L, Wang Q, Liu Y 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 4291
- [38] Babarao R, Jiang J W 2008 *Langmuir* **24** 6270
- [39] Ota M, Ferdows M 2005 *JSME Int. J.* **48** 802
- [40] Van Klaveren E P, Michels J P J, Schouten J A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10500
- [41] Kim D Y, Lee H 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 9996

Molecular dynamics simulation of CO₂ separation from integrated gasification combined cycle syngas via the hydrate formation *

Yan Ke-Feng Li Xiao-Sen[†] Chen Zhao-Yang Xu Chun-Gang

(Key Laboratory of Renewable Energy and Natural Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

(Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

(Received 27 August 2009; revised manuscript received 26 October 2009)

Abstract

Molecular dynamics (MD) simulation is used to study the microscopic mechanism of CO₂ separation from integrated gasification combined cycle (IGCC) syngas (CO₂/H₂) via the hydrate formation. The stable structures and microscopic properties of CO₂ hydrate, H₂ hydrate, and CO₂/H₂ hydrate from one stage separation for IGCC syngas are investigated systematically. The binding energy for loading the hydrate structure with the guest molecules, ΔE_n , was analyzed. It was shown that the binding between CO₂ and water is more stable than that between H₂ and water. That is, CO₂ can more easily form the hydrate. Therefore, CO₂ in the CO₂/H₂ gas mixture more easily transfers into the hydrate phase. Based on this, CO₂ can be separated from the IGCC syngas. The binding energy for loading the single cavity with the guest molecules, ΔE_{CH} , was analyzed. It was found that the gas mixture can form structure I (SI) hydrate, in which CO₂ molecules preferably occupy the big cavity and then occupy the small cavity, and H₂ molecules only occupy the small cavity. The simulation was carried out at pressure of 8.5 MPa and temperature of 273.7 K for the stable structure of the CO₂/H₂ hydrate in one stage separation for IGCC syngas. From the ΔE_n and ΔE_{CH} of the systems with H₂ single and double occupancy in the small cavity, it is concluded that the configurations with the single occupancy is most stable. The stable structure of the hydrate in one stage separation is attained by MD. It provides a theoretical evidence of CO₂ separation for formation hydrate in IGCC syngas.

Keywords: separation by forming hydrate, molecular dynamics simulation, integrated gasification combined cycle syngas, CO₂ separation

PACC: 8230L, 6185

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20773133, 20676133), the Science and Technology Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2009B050600006), the Main Direction Program of the Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KGCX2-YW-3X6), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA05Z319), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 07301638) and the Major Program for the Scientific Research Equipment of Chinese Academy of Sciences (Grant No. YZ200717).

[†] Corresponding author. E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn