



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2021-1275

二氧化碳水合物稳定储存的影响因素研究进展

王英梅^{1, 2, 3, 4}, 张兆慧^{1, 2, 3}, 牛爱丽^{1, 2, 3}, 刘生浩^{1, 2, 3}, 焦雯泽^{1, 2, 3}, 张鹏⁴

(¹兰州理工大学能源与动力工程学院, 甘肃 兰州 730050; ²甘肃省生物质能与太阳能互补供能系统重点实验室, 甘肃 兰州 730050; ³兰州理工大学西部能源与环境研究中心, 甘肃 兰州 730050; ⁴中国科学院西北生态环境资源研究院冻土工程国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: CO₂置换开采天然气水合物以及水合物法气体储运技术是当前科学家们研究的热点, 而水合物的稳定性对其长时间储存和长距离运输至关重要。因此必须提高二氧化碳水合物储存能力和寻求水合物高效稳定的储存条件, 然而科学家们发现一些促进剂可以使水合物在温和的条件下长时间存储。本文从“自保护”效应的3种机制、温度、压力以及粒径、促进剂和水合物形态这些因素分析了其对二氧化碳水合物稳定性的影响, 证明气体水合物普遍在260~270K和0.1~0.4MPa的条件下稳定性较好, 并且同种促进剂在冰点上下对水合物稳定性的影响不同, 最后指出了水合物稳定性方面今后的研究方向。

关键词: 二氧化碳水合物; 可控分解; 稳定储存; 促进剂

中图分类号: O643.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2021) S2-0364-09

Research progress on influencing factors of stable storage of carbon dioxide hydrate

WANG Yingmei^{1, 2, 3, 4}, ZHANG Zhaohui^{1, 2, 3}, NIU Aili^{1, 2, 3}, LIU Shenghao^{1, 2, 3},
JIAO Wenzze^{1, 2, 3}, ZHANG Peng⁴

(¹ School of Energy and Power Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; ² Key Lab of Complementary Energy System of Biomass and Solar Energy Gansu Province, Lanzhou 730050, Gansu, China; ³ Western China Energy & Environment Research Center, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; ⁴ Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract: Gas hydrate extraction by CO₂ replacement and gas storage and transportation by gas hydrate method are the focus of research by scientists at present, and the stability of gas hydrate is very important for its long-term storage and long-distance transportation. Therefore, it is necessary to improve the storage capacity of carbon dioxide hydrate and to seek the high efficient and stable storage conditions of hydrate. However, scientists have found that some accelerators can make hydrate stored for a long time under mild conditions. This paper analyzes the influence of the “self-protection” effect on the stability of carbon dioxide hydrate from the three mechanisms, temperature, pressure, particle size, accelerator and hydrate form, and proves that gas hydrate generally has good stability under the conditions of 260~270K

收稿日期: 2021-06-17; 修改稿日期: 2021-06-28。

基金项目: 国家自然科学基金 (41661103); 中国科学院冻土工程国家重点实验室开放基金 (SKLFSE201406); 国家重点研发计划 (2017YFC0307303)。

第一作者及通信作者: 王英梅 (1987—), 女, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事多年冻土区天然气水合物方面的研究工作。E-mail: wymch@lab.ac。

引用本文: 王英梅, 张兆慧, 牛爱丽, 等. 二氧化碳水合物稳定储存的影响因素研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(S2): 364-372.

Citation: WANG Yingmei, ZHANG Zhaohui, NIU Aili, et al. Research progress on influencing factors of stable storage of carbon dioxide hydrate[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(S2): 364-372.

and 0.1~0.4MPa. In addition, the same accelerators have different effects on the stability of hydrate above and below freezing point. Finally, the research direction of hydrate stability in the future is pointed out.

Keywords: carbon dioxide hydrate; controlled decomposition; stable storage; accelerator

二氧化碳水合物是水和二氧化碳气体在低温、高压条件下形成的一种非化学计量关系的包络形化合物。在二氧化碳水合物中,水分子(主体分子)借助较强的氢键形成主体包络骨架,二氧化碳分子(客体分子)随机填充在孔穴中,孔穴的填满程度取决于体系的温压条件以及过冷度,且主客体分子间的作用力属于范德华力,目前发现的水合物晶体有I、II、H和T型4种^[1],二氧化碳水合物主要以I结构存在。水合物结构与气体分子种类和大小密切相关,只有当笼中空间的大小与客体分子匹配时,才能形成结构稳定的水合物。一般来说,当客体分子与笼直径比在0.9左右时,形成的水合物结构比较稳定^[2]。在标准状况下,1m³的二氧化碳水合物可储存160~180m³的二氧化碳气体,是储存二氧化碳气体的理想介质^[3]。

近年来,各国除了面临严重的能源危机以外,“温室效应”也成为困扰人们的一大环境问题,根据气候数据显示,目前全球二氧化碳体积分数为385×10⁻⁶,已处于十分危险的境地^[4]。因此二氧化碳气体应当作为温室气体削减与控制的重点,这也是可持续发展的必然要求。然而作为替代能源天然气传统的开采方法(降压法、热激发和化学试剂法)极易造成水合物赋存区地层失稳,造成海底滑坡等自然灾害。用CO₂置换法开采天然气水合物的新方法不但可以实现天然气稳定供应,缓解能源危机,还可以将温室气体CO₂以水合物的形式埋藏于海底,降低大气中CO₂气体浓度^[5],但由于水合物长期稳定储存条件苛刻,分解会造成海底地层不稳,气体的突然释放可能会造成管道破裂,甚至会引起钻井平台的燃烧或爆炸,威胁生命及财产安全^[6]。且水合物的稳定性对长距离运输和长时间储存至关重要,因此不少科学家对水合物稳定储存条件进行了研究。发现一些促进剂、界面条件、温度、压力、多孔介质粒径、客体分子扩散以及水合物形状和“自保护”效应等因素都会影响水合物的稳定性^[7-10]。其中促进剂对水合物稳定性的影响机理尚不明确,需要更深入的研究。要使水合物能够长时间稳定储存,就需要提高水合物储气量并减小水合物分解速率,防止水合物因外界因素失稳^[11]。

综上,本文主要从分解过程中的分解机理、

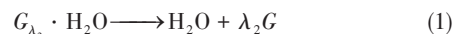
“自保护”效应机制及影响稳定性的因素这3个角度出发,来阐述气体水合物稳定性储存的条件,并在前人研究的基础上提出气体水合物稳定储存的发展方向。

1 二氧化碳水合物分解机理

1.1 水合物分解机理

气体水合物(CH₄、CO₂)的分解涉及气、液、固三相界面问题,是一种复杂物理化学过程。水合物分解机理的研究对于水合物稳定储存条件具有重大意义。水合物的初始厚度、温度驱动力、压力、时间、气液界面、促进剂和水合物表面积是影响其分解速率的主要因素。水合物分解由下面两个过程来完成^[12-13]。

水合物表面笼形结构破裂,晶格破坏,通过式(1)的化学反应来描述这一过程。



式中, G 为气体; λ_2 为水合物中每个水分子骨架中所包络的客体分子数。

气体分子从水合物表面析出,水合物分解发生在水合物固体表面而不是内部。随着分解反应的进行,水合物颗粒减小,气体从固体表面释放出来,产生的气体随后进入气相主体,满足式(2)。

$$v = \frac{d(n^0 - n^H)}{dt} = -\frac{dn^H}{dt} \quad (2)$$

式中, n^0 为初始时刻水合物气体的物质的量, mol; n^H 为分解后残余水合物中气体的物质的量, mol; t 为分解时间, min。

假定忽略质量传递的影响和主体水相与粒子表面的传热阻力,粒子温度实际上等于水的温度。因此,水合物的分解速率可以表示为式(3)。

$$-\frac{dn^H}{dt} = K' n^H \quad (3)$$

当 $t=0$ 时, $n^H = n_0^H$,其中 n_0^H 表示水合物总储气量, mol; K' 为表观分解速率常数, min⁻¹。

对式(3)积分有式(4)。

$$n^H = n_0^H \exp(-K't) \quad (4)$$

其中分解速率正比于推动力(逸度差),表示为式(5)。

$$K' = K |f_c - f| \quad (5)$$

式中, K 为速率常数, min^{-1} ; f_g 为气体在三相平衡压力下的逸度, Pa; f 为固体表面气体的逸度, Pa。逸度 f 可通过实验压力和逸度系数来计算, 而逸度系数可根据实验数据温度和压力由PT状态方程求出^[14], 逸度 f_g 则由平衡压力来计算。由此可以得出水合物分解速率由实验温度和压力共同决定。

1.2 水合物储气量

水合物储气量是评价以水合物储存方式经济性优劣的重要指标, 并且相应水合物在初始含气量(气相气体+溶解部分)较低的情况下可以降低水合物的解离速率。目前, 水合物储气量有3种表示方法^[2]: ①用形成水合物时水的转化率来表示; ②用水合物的质量含气率来表示(g/g); ③用标准状况下水合物储存的气体体积来表示(L/L)。

在形成水合物时由于不能保证水能够百分之百的转化为水合物, 并且水合物稳定保存的条件比较苛刻, 导致水合物储气量测量起来比较困难。

2 气体水合物分解过程中“自保护”的3种机制

2.1 “冰壳”理论

经许多研究者证实, 气体水合物(如 CH_4 、 CO_2)在高于其平衡解离温度但低于冰点以下时, 具有一种异常稳定的现象, 分解速度极慢, 该现象被称为“自保护”效应^[15-16]。明确“自保护”效应产生的机制, 对水合物稳定储存具有重要的指导意义。目前, 关于“自保护”效应存在“冰壳”、“过冷水”和“微型气泡”3种控制理论, 而对于“自保护”现象产生的原因还没有明确的解释理论。Takeya等^[17]利用时间分辨X射线衍射技术对 CH_4 水合物晶体的解离过程进行了原位观察, 发现没有冰覆盖的水合物表面更容易分解, 并提出在冰点以下冰的形成是水合物“自保护”效应产生的根本原因。Misyura等^[18]对天然和人工甲烷水合物的解离动力学进行了实验和理论研究, 发现冰壳强度破坏

后, 水合物分解速率加快。Rehder等^[19]利用低温场发射电子扫描显微镜, 观察到在240K、0.1MPa水合物分解过程中有冰层的形成, 最后随着分解过程的继续冰层融化。过程示意图如图1所示, 其中每张图片的左边为扫描电镜图, 右边为水合物/冰层结构示意图。展静等^[20]研究了不同粒径的冰颗粒对冰点以下甲烷水合物“自保护”效应的影响, 发现粒径较大的冰颗粒形成的甲烷水合物“自保护”效应现象更明显。Stern等^[21-22]通过甲烷水合物在0.1MPa、190~290K时的分解实验, 分析了冰对“自保护”效应的影响, 得出在略低于冰点的温度下, 通过减小压力可以进入异常保存区域, 但研究解离过程中扫描电子显微镜成像发现水合物解离提供的冰“屏蔽”效应并不是“自保护”效应产生的主要机制, 认为水合物分解过程的“自我封存”现象是一种未知的分解机理在起作用, 可能与甲烷气体的性质有关。同时Duo等^[23]研究了二氧化碳水合物样品在冰点下的保存实验, 发现在 $\text{CO}_2+\text{C}_2\text{H}_6$ 混合气体水合物中, 由于样品中冰的质量分数较大, 水合物分解时通常不表现“自保护”效应这一现象, 这与提出的“冰壳”理论相矛盾。

2.2 “过冷水”理论

Takeya等^[24]又在250K左右观察甲烷水合物的“自保护”效应, 通过气体水合物吸收系数发现水合物分解时存在过冷水, 并提出“自保护”效应现象产生的另一个原因: 分解时过冷水的存在使得水合物所处环境温度非常低, 进而维持水合物稳定所需气体压力达到常压, 使得气体水合物处于“自保护”状态。雷旭^[25]对二氧化碳水合物膜的生成和分解过程进行了实验研究, 发现水合物膜降压分解过程中会出现过冷水而产生亚稳态结构的冰, 降低水合物膜分解速率。但“过冷水”理论在“自保护”效应中研究较少, 影响机理尚不明确。

2.3 “微型气泡”控制理论

Uchida等^[26]发现甲烷水合物在分解后, 会产生

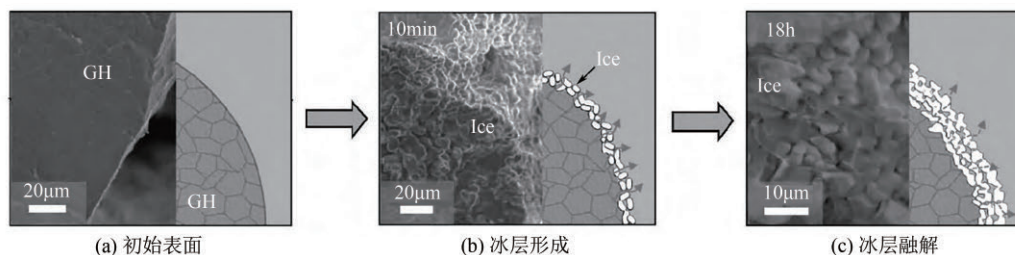


图1 240K下水合物降压至0.1MPa时表面冰层的形成和融解过程示意图

大量的纳米泡和微型气泡。并且较小的气泡具有较大的内压，会在水合物分解过程中更快破裂并溶于溶液中^[27]，使得溶液中气体浓度显著升高，导致处于“自保护”态的水合物初步分解后晶体周围气体浓度明显增大且这种状态可长时间持续，进而抑制水合物晶体进一步分解。陈雪萍等^[15]通过测量不同条件下的“自保护”态水合物分解释放气体规律，从实验现象分析“冰壳”以及“过冷水”对“自保护”效应的影响，提出二氧化碳水合物“自保护”效应的主控因素为“过冷水”，但不是唯一因素，还与“微型气泡”有关。关于“微型气泡”的研究较少，“微型气泡”控制理论还不成熟。

大多数学者认为，水合物在负温条件下产生的“冰壳”是“自保护”效应产生的主要原因，抑制水合物进一步分解，使水合物长时间储存。可并不是所有种类的水合物在负温下都存在自保护效应^[28]，“冰壳”理论也不能很好地解释水合物“自保护”效应随温度的非线性变化。而有学者更倾向于“过冷水”和“微型气泡”控制理论。但目前这一效应产生的机制还不太明确，为了得到稳定储存水合物的条件还需要更深入的研究。

3 不同因素对气体水合物的影响

3.1 温度、压力对水合物稳定性的影响

气体水合物(CH₄、CO₂)一般在高压常温和常压低温两种方式下储存。综合各因素考虑，常温低压储存较多。王英梅等^[29]利用等压分解方法在不同温度和压力下研究了温度驱动力对自保护效应的影响，发现在冰点以下，“自保护”效应对应着最佳的温度和压力。陈光进等^[30]研究了甲烷水合物在冰点以下的常压分解规律，发现随着温度的降低，水合物分解速率受“自保护”效应影响分解速度减慢，并且在260.1K时甲烷水合物完全分解需要21天。并且在266.1~269.1K之间，甲烷水合物分解速度存在突变，认为水合物的分解由自然分解起主导作用逐渐变化为自我保存性质占主导地位。Giavarini等^[31]以二氧化碳水合物在不同温度和压力下的解离速率为例，研究发现二氧化碳水合物的最佳储存温度和压力分别为-3℃、0.3MPa。Gudmundsson等^[32]通过实验研究发现在一个大气压下，甲烷水合物在-5℃以下稳定存在的时间约为7~10d。温永刚等^[33]用快速降压法对甲烷水合物在冰点以下的稳定性进行了实验研究，发现分解速度与温度变化不成线性关系，其中268K时日分解率

最低，为0.31%/d且生成的水合物完全分解所需的时间分别265K时283天、268K时311天，提出水合物最佳储存条件为268K、0.2MPa。Lin等^[34]研究了冰点以下甲烷水合物解离动力学行为，发现在266K、压力为0.4MPa左右的条件下储存甲烷水合物可能比在大气压和温度远低于266K下储存甲烷水合物的稳定性要强，提出降低温度并不是提高水合物稳定性的有效途径。后期Lin等^[35]还探讨了水合物生成条件和方式对其解离动力学行为的影响，发现268K下的解离速率最低，并且延长水合物在冷却前保持地层温度和压力下的时间，或延长水合物减压到大气压前在解离温度和地层压力下的停留时间，可以提高水合物的稳定性。综合学者们的研究发现，气体水合物(CO₂、CH₄)普遍在冰点下260~270K和0.1~0.4MPa条件下分解速率低，能够长时间稳定储存。

3.2 促进剂对二氧化碳水合物稳定性的影响

3.2.1 不同种类的促进剂

气体水合物合成过程中存在着诱导期过长、生成速率缓慢等问题，严重阻碍其工业应用，科学家们研究发现一些促进剂可以有效地促进水合物生成^[36-37]。可用于气体水合物生成的促进剂有热力学促进剂^[38-39]、动力学促进剂（大多为表面活性剂）^[40-41]和其他类型的促进剂（离子液体^[42-44]、多孔介质^[45-46]、纳米粒子和生物促进剂^[47-48]），如表1所示。研究发现，一些促进剂的加入会改变液体的微观结构，降低气液两相界面表面张力，增大气体在溶液中的溶解度，强化传热传质，从而提高气体水合物生成速率^[57-58]。

表1 常见的促进剂类型

名称	种类
热力学	THF、TBAB、CP、TBAF、MCH
动力学	SDS、SDBS、LABS、CTAB ^[49] 、STS
离子型	NaCl、KCl、CaCl ₂ 、MgCl ₂ 等 ^[50]
多孔介质	石英砂、分子筛 ^[51] 、玻璃珠、硅胶 ^[52]
纳米颗粒	石墨烯、纳米流体 ^[53] 、氧化铝粒子等
生物促进剂	氨基酸 ^[54-55] （亮氨酸、组氨酸、色氨酸、精氨酸）、茶叶 ^[47] 、淀粉 ^[56]

注：THF为四氢呋喃；TBAB为四丁基溴化铵；CP为环戊烷；TBAF为四丁基氟化铵；MCH为甲基环己烷；SDS为十二烷基硫酸钠；SDBS为十二烷基苯磺酸钠；LABS为线性烷基磺酸钠；CTAB为溴代十六烷基三甲胺；STS为十四烷基硫酸钠。

3.2.2 不同种类促进剂对二氧化碳水合物稳定性影响

学者们在不同种类促进剂对水合物生成速率的

影响方面研究较多, 促进机理成熟, 但对CO₂水合物储存能力和水合物稳定性研究较少。研究促进剂对二氧化碳储存能力和水合物稳定性的影响可以为减缓温室效应、水合物气体储存和运输问题提供理论参考。而一些促进剂使水合物分解率较低的具体原因无法根据目前的工作和现有理论分析, 这需要在以后进行更深入的研究。

Fakharian^[56]研究了马铃薯淀粉在263.2K、268.2K和1bar、10 bar温压条件下甲烷水合物的稳定性, 结果发现水合物的最佳储存条件压力为10bar, 温度为268.2K。在300 μ L/L和200 μ L/L淀粉溶液浓度下, 所形成水合物的稳定性与纯水相似。并且在淀粉溶液存在下水合物的稳定性要高于SDS, 这是因为在SDS溶液中生成的水合物颗粒粒径较小, 比表面积大, 解离速率快, 所以淀粉溶液能够提高水合物的稳定性极大可能与水合物颗粒粒径较大有关。

Jiang等^[59]考察了SDS和SDBS对CO₂气体储气量和稳定性的影响, 发现SDS和SDBS都能提高CO₂水合物的储存能力和稳定性, 但SDS的作用更为显著。陈雪萍等^[15]通过实验研究发现在SDS存在、最低温度为0.5 $^{\circ}$ C以下的情况下, 气体水合物分解速率显著降低。Zhang等^[60]提出在一个大气压和268.2K表面活性剂液体溶液在Al和Cu管或固体铜的存在下由于其较高的导电性起到屏蔽作用, 所以在表面活性剂溶液生成的小水合物颗粒稳定的机理。Cheng等^[61]研究了1,1,1,2-四氟乙烷水合物在不同SDS溶液体系中的解离特性, 发现多孔介质可以改善循环水合物的形成过程, 并能提高其稳定性。但Lin等^[34]实验研究了SDS对甲烷水合物储存容量的影响和解离动力学行为, 结果表明在冰点以下SDS的存在提高了水合物的解离速率, 而在较高温度下, 自保存作用增强, 甲烷水合物稳定存在。Zeng等^[62]提出一种在SDS干溶液体系防止甲烷水合物分解的覆盖液法, CP、THF在266.0K时有效地

阻止了甲烷水合物的解离, 水合物表现出较高的稳定性。除此之外, 还对近年来促进剂对气体水合物稳定性的影响进行了总结, 如表2所示。

综合学者们关于促进剂对水合物稳定性的研究, 一些促进剂在冰点以上或冰点以下能够提高水合物的稳定性, 是由于其在促进剂存在的情况下生成的水合物颗粒尺寸较大, 比表面积较小, 分解速率较小。但促进剂对二氧化碳水合物稳定性的影响机理几乎很少有科学家们研究。研究促进剂对水合物分解速率的影响, 寻找二氧化碳水合物长期稳定储存条件, 为减缓“温室效应”以及为促进剂应用于二氧化碳水合物储运技术提供理论和数据基础。

3.3 其他因素对二氧化碳水合物稳定性的影响

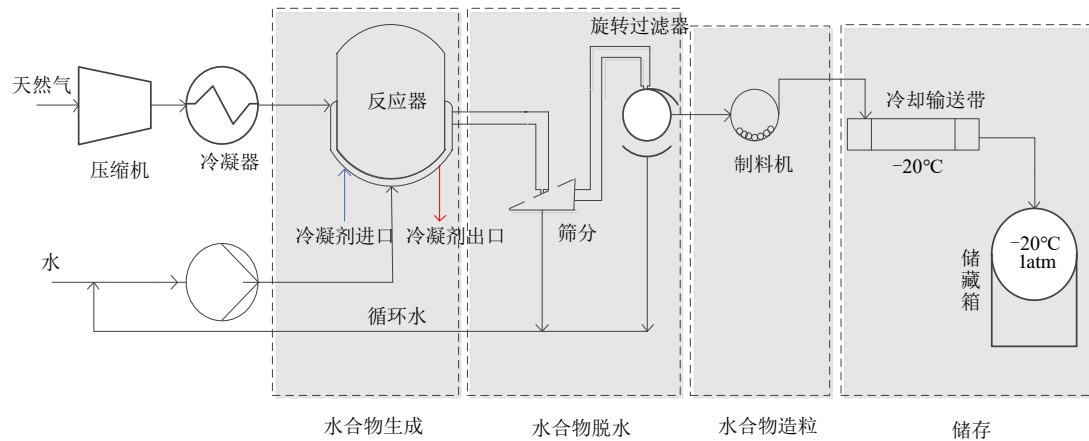
气体水合物在分解过程中的“粒径效应”^[69]以及气体水合物形态, 还有冰层厚度^[70]、溶液浓度^[71]和水合物压实处理^[72]都会影响水合物的稳定性。Takeya等^[73]使用X射线衍射来研究不同粒径甲烷水合物的解离, 发现较大粒径的水合物更能有效地储存气体, 因此提出了一种更好储存甲烷气体的方法, 即增加水合物粒径。彭效明等^[73]探讨了温度、压力、粒径对二氧化碳水合物稳定性的影响。发现在恒温初始压力固定的条件下, 随着粒径的减小, 二氧化碳水合物分解加快。雷旭^[29]在二氧化碳水合物生成和分解过程的核磁共振研究中也提出了相同的观点, 即较大的粒径能够增加二氧化碳水合物的稳定性。Duo等^[23]也发现较大粒径、低温储存的二氧化碳水合物有较好的稳定性。但陈强等^[74]采用了等容升温分解和不同粒径多孔介质体系常压分解方法来研究水合物分解特征。发现水合物分解速率并没有随粒径的大小发生规律性的变化。这与大多数学者的观点不一致, 而造成这种现象的原因可能是实验所用的多孔介质粒径较粗或沉积物过于松散。因此, 还需要进一步研究粒径效应对水合物稳定性的影响。

Veluswamy^[75]提出了一种水合物大型储存系统, 它具有非爆炸性、温和的储存条件、高容量以及对

表2 近年来促进剂对气体水合物稳定性的影响

年份	作者	种类	条件	结果
2006	Gan等 ^[63]	CTAB	1000mg \cdot L ⁻¹ 和4.24%水合物存在时	268.2K条件甲烷稳定性较好, 最大储气量为165V/V(体积比)
2020	Ko等 ^[64]	SDS+AAC	SDS:AAC=1:0.5	SF ₆ 水合物分解中无泡沫出现, AAC抑制水合物解离
2014	Mohammadi ^[65]	SDS+纳米银粒子	Ag(0.000045mol \cdot L ⁻¹) SDS(500mg \cdot L ⁻¹)	显著提高CO ₂ 水合物储存能力
2017	Yu等 ^[66]	NG+SDBS	0.4%GN, 0.04% SDBS	CO ₂ 水合物储气量为91V/V
2013	Lirio等 ^[67]	SDS+THF	SDS500mg \cdot L ⁻¹ , THF5%	提高CO ₂ 储存能力
2008	Lin等 ^[68]	TBAB	279~283K	CO ₂ 水合物有很好的稳定性

注: AAC为消泡剂; GN为石墨纳米颗粒。

图2 水合物储存天然气工艺流程图^[76]

环境无害等优点，并首次提出了以 THF 为促进剂促进水合物生成，在 248K 和 1atm 的条件下保持稳定。水合物储存天然气工艺流程如图 2 所示，为二氧化碳水合物储存提供理论知识和技术参考。且在近几年天然气水合物生产中，可以注意到天然气水合物球团在没有任何添加剂的情况下表现出非凡的保存效果。Mimachi 等^[77]连续生产了含有 CH₄、C₂H₆ 和 C₃H₈ 的天然气水合物球团，在 253K 的大气压下成功地储存了 3 个月，对其解离过程进行了定性和定量分析。发现解离后水合物质量分数为 70%，有良好的稳定性。Misyura 等^[78]研究了不同直径的压榨颗粒形式的气体水合物解离，提出了提高天然气水合物储存和利用效率的方法，即以大压片形式存在的气体水合物要比较小尺寸的水合物稳定性好^[79]。发现气体水合物的形态如果是比较规则的立方体或球体，体积与比表面积之比较大，都会提高水合物的稳定性。但生产工艺复杂、大规模储运有时会发生机械或热事故引起的分解、破碎、崩塌和烧结^[80]。不同形态水合物的储存效果见表 3。

表 3 不同水合物工艺下储存效果

技术	条件	储存特性
球团	253K、常压	比粉末状稳定性好，每天分解 0.05%
大尺寸压片	低温、常压	比小尺寸水合物稳定性好
压实成型	258K、常压	完全分解 21 天
	258K、密闭	完全分解 90 天

4 结语

关于二氧化碳水合物分解过程中存在的自保护效应，目前存在“冰壳”、“过冷水”和“气泡”控制这 3 种理论，大多数学者认为“冰壳”理论是产

生自保护效应的主控因素，但这对于没有自保护效应的水合物在分解过程中产生的冰层现象无法解释。同时也有学者提出自保护效应更倾向于“过冷水”和“气泡”控制理论，因此对“自保护”效应的认识还存在争议。

在温度、压力和粒径对二氧化碳水合物稳定性的影响方面，学者们发现在冰点以下 260~271K 和 0.1~0.4MPa 的条件下，二氧化碳水合物分解速率小，能够稳定储存。关于粒径对气体水合物稳定性的影响，大多数学者们认为大粒径能显著地提高水合物稳定性，也有学者发现粒径对水合物分解速率没有规律性的变化。

目前科学家们发现对二氧化碳水合物稳定性较好的热力学和动力学促进剂有 SDS、CP、CTAB、SDBS、TBAB，其中 SDS 和 TBAB 在冰点以上和适宜的浓度下能显著地提高二氧化碳水合物的稳定性，但 CP 和 THF 在冰点下 266.0K 时水合物稳定性较好。而一些促进剂能提高水合物稳定性可能是由于在促进剂存在的条件下生成的水合物颗粒粒径尺寸较大，水合物总比表面积较小，传热传质和扩散较慢，使得分解速率减小。也可能与促进剂的浓度有关，其水合物反应速率存在一个临界浓度。但现有在促进剂对水合物稳定性方面的研究理论较少，对二氧化碳水合物分解速率影响的机理还不清楚，还需要大量的工作来研究分析。

为了解决能源短缺和温室效应这两大难题，将二氧化碳以固态水合物的形式长期储存在地下，水合物稳定性对长距离运输和长时间储存至关重要。为了加大水合物工业应用，各国科学家们正在积极探索如何使其长时间稳定储存。因此基于水合物长时间储存的未来发展方向有以下几点。

(1) 在现有自保护效应的理论基础上, 将二氧化碳水合物解离实验与动力模型相结合来进一步分析自保护效应的内在作用机理, 为气体水合物稳定储存条件提供理论基础。

(2) 对于二氧化碳水合物在冰点以上的解离研究相对较少, 在后期的工作中研究高温条件下二氧化碳水合物的解离现象, 寻找水合物稳定储存的条件。

(3) 将水合物分解分子动力学模拟与实验研究相结合, 加强促进剂在二氧化碳储存能力和水合物稳定性方面的研究, 从宏观和微观了解促进剂对水合物分解的作用机理, 寻求使二氧化碳水合物稳定性良好, 兼具热力学和动力学促进剂优点且绿色的促进剂。

参考文献

- [1] 宋琦. 多元复杂体系水合物生成的实验及热动力学模型研究[D]. 常州: 常州大学, 2010.
SONG Qi. Experimental study and thermodynamic model of hydrate formation in multi-complex system[D]. Changzhou: Changzhou University, 2010.
- [2] 李旭光. 天然气水合物生成影响因素及稳定性研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2008.
LI Xuguang. Study on the influencing factors and stability of natural gas hydrate generation[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2008.
- [3] 王林军, 张学民, 张东, 等. 水合物法储存温室气体二氧化碳的可行性分析[J]. 中国沼气, 2011, 29(6): 28-32.
WANG Linjun, ZHANG Xuemin, ZHANG Dong, et al. Feasibility analysis of greenhouse gas carbon dioxide storage by hydrate method [J]. China Biogas, 2011, 29(6): 28-32.
- [4] 孙玉景, 周立发, 李越. CO₂海洋封存的发展现状[J]. 地质科技情报, 2018, 37(4): 212-218.
SUN Yujing, ZHOU Lifa, LI Yue. Current situation of CO₂ sequestration in ocean[J]. Geological Science and Technology Information, 2018, 37(4): 212-218.
- [5] 王菲菲. 二氧化碳置换甲烷水合物微观实验研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2015.
WANG Feifei. Microscopic experimental study on carbon dioxide replacement of methane hydrate[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2015.
- [6] 刘锋. 南海北部陆坡天然气水合物分解引起的海底滑坡与环境风险评估[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2010.
LIU Feng. Geochemical characteristics and environmental risk assessment of natural gas hydrate decomposition in the Northern Slope of South China Sea[D]. Qingdao: Graduate University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Oceanology), 2010.
- [7] 郭彪, 侯吉瑞, 于春磊, 等. CO₂在多孔介质中扩散系数的测定[J]. 石油化工高等学校学报, 2009, 22(4): 38-40.
GUO Biao, HOU Jirui, YU Chunlei, et al. Determination of diffusion coefficient of CO₂ in porous media[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2009, 22(4): 38-40.
- [8] ZHONG D L, HE S Y, SUN D J, et al. Comparison of methane hydrate formation in stirred reactor and porous media in the presence of SDS[J]. Energy Procedia, 2014, 61(3): 1573-1576.
- [9] PENG X M, HU Y F, YANG L Y, et al. Decomposition kinetics for formation of CO₂ hydrates in natural silica sands[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010, 18(1): 61-65.
- [10] 陶向磊. 基于天然气水合物奇异自保护效应研究发展及其应用[J]. 化工管理, 2014(27): 22-22.
TAO Xianglei. Research development and application based on the singular self-protection effect of natural gas hydrate[J]. Chemical Enterprise Management, 2014(27): 22-22.
- [11] 张军. 二氧化碳水合物结构及其稳定性的分子动力学研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2016.
ZHANG Jun. Molecular dynamics study on the structure and stability of carbon dioxide hydrate[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016.
- [12] 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]. 石油大学学报(自然科学版), 2001, 25(3): 8-10.
SUN Changyu, MA Changfeng, CHEN Guangjin, et al. Study on decomposition kinetics of carbon dioxide hydrate[J]. Journal of the University of Petroleum, China, 2001, 25(3): 8-10.
- [13] 田龙, 樊栓狮, 郝文峰. 甲烷水合物常压分解[J]. 武汉理工大学学报, 2006, 28(7): 23-26.
TIAN Long, FAN Shuanshi, HAO Wenfeng. Methane hydrate is decomposed by constant pressure[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2006, 28(7): 23-26.
- [14] PATEL N C, TEJA A S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures[J]. Chemical Engineering Science, 1982, 37(3): 463-473.
- [15] 陈雪萍, 张鹏, 吴青柏. “自保护”态CO₂水合物分解动力及影响因素[J]. 天然气地球科学, 2020, 31(2): 184-193.
CHEN Xueping, ZHANG Peng, WU Qingbai. Decomposition dynamics and influencing factors of "self-protecting" CO₂ hydrate[J]. Natural Gas Geoscience, 2020, 31(2): 184-193.
- [16] 展静, 吴青柏, 杨玉忠. 冰点以下甲烷水合物分解实验对天然气储运的影响[J]. 天然气地球科学, 2012, 23(2): 348-352.
ZHAN Jing, WU Qingbai, YANG Yuzhong. Effect of methane hydrate decomposition experiment below freezing point on natural gas storage and transportation[J]. Natural Gas Geoscience, 2012, 23(2): 348-352.
- [17] TAKEYA S, SHIMADA W, KAMATA Y, et al. *In situ* X-ray diffraction measurements of the self-preservation effect of CH₄ hydrate[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(42): 9756-9759.
- [18] MISYURA S Y, DONSKOY I G. Dissociation of natural and artificial gas hydrate[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 148(8): 65-77.
- [19] REHDER G, ECKL R, ELFGEN M, et al. Methane hydrate pellet transport using the self-preservation effect: a techno-economic analysis[J]. Energies, 2012, 5(7): 2499-2523.
- [20] 展静, 吴青柏, 蒋观利. 冰颗粒粒径对冰点以下甲烷水合物自保护效应的影响[J]. 天然气地球科学, 2008, 19(4): 577-580.
ZHAN Jing, WU Qingbai, JIANG Guanli. Effect of ice particle size on self-protection of methane hydrate below freezing point[J]. Natural Gas Geoscience, 2008, 19(4): 577-580.
- [21] STERN L A, CIRCONI S, KIRBY S H, et al. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(9): 1756-1762.
- [22] STERN L A, CIRCONI S, KIRBY S H, et al. Temperature, pressure, and compositional effects on anomalous or "self" preservation of gas hydrates[J]. Canadian Journal of Physics, 2003, 81(1): 271-283.
- [23] DUO S, YUSUKE, et al. Preservation of carbon dioxide clathrate hydrate at temperatures below the water freezing point under atmospheric pressure[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(24): 13854-13858.
- [24] TAKEYA K, TAKAHASHI R, KAWASE K. Terahertz time domain

- spectroscopy on methane hydrate[C]/2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz). IEEE, 2016.
- [25] 雷旭. CO₂水合物生成和分解过程的核磁共振研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
LEI Xu. NMR study on the formation and decomposition of CO₂ hydrate [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [26] UCHIDA T, YAMAZAKI K, GOHARA K. Generation of micro- and nano-bubbles in water by dissociation of gas hydrates[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(5): 1749-1755.
- [27] YAGASAKI T, MATSUMOTO M, ANDOH Y, et al. Effect of bubble formation on the dissociation of methane hydrate in water: a molecular dynamics study[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2014, 118(7): 1900-1906.
- [28] 苏凯. 多元体系水合物降压分解实验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
SU Kai. Experimental study on decompression of hydrate in multi-component system[D]. Changchun: Jilin University, 2017.
- [29] 王英梅, 吴青柏, 张鹏, 等. 冰点以下甲烷水合物等压分解实验研究[J]. 天然气地球科学, 2009, 20(2): 244-248.
WANG Yingmei, WU Qingbai, ZHANG Peng, et al. Experimental study on isobaric decomposition of methane hydrate below freezing point[J]. Natural Gas Geoscience, 2009, 20(2): 244-248.
- [30] 林薇, 陈光进, 吴志恺, 等. 甲烷水合物热稳定性的研究[J]. 天然气工业, 2005, 25(2): 169-171, 221.
LIN Wei, CHEN Guangjin, WU Zhikai, et al. Study on thermal stability of methane hydrate[J]. Natural Gas Industry, 2005, 25(2): 169-171, 221.
- [31] GIAVARINI C, MACCIONI F, POLITI M, et al. CO₂ Hydrate: formation and dissociation compared to methane hydrate[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(6): 3284-3291.
- [32] GUDMUNDSSON J S, PARLAKTUNA M, LEVIK O I, et al. Laboratory for continuous production of natural gas hydrates[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2000, 912(1): 851-858.
- [33] 温永刚, 陈秋雄, 陈运文, 等. 冰点以下甲烷水合物密闭分解特性实验研究[J]. 低温工程, 2013(6): 10-14.
WEN Yonggang, CHEN Qiuxiong, CHEN Yunwen, et al. Experimental study on closed decomposition characteristics of methane hydrate below freezing point[J]. Cryogenic Engineering, 2013(6): 10-14.
- [34] LIN W, CHEN G J, SUN C Y, et al. Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(21): 4449-4455.
- [35] LIN W, CHEN W D, CHEN G J, et al. The dependence of the dissociation rate of methane SDS hydrate below ice point on its manners of forming and processing[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(1): 128-135.
- [36] QIANG W, ZHANG B. Effect of surfactant on the induction time of gas hydrate formation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 18(1): 18-21.
- [37] ZHOU S D, WANG S L, ZHANG G Z. Effect of different surfactants on gas hydrate formation[J]. Advanced Materials Research, 2013, 645(15): 146-149.
- [38] 赵光华. CO₂-N₂-TBAB-H₂体系水合物生成实验和模型研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2016, 29(6): 11-17.
ZHAO Guanghua. Experimental study on hydrate formation in CO₂-N₂-TBAB-H₂ system [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2016, 29(6): 11-17.
- [39] 何京玲, 诸林. SD和THF对水合物法捕集模拟烟气中CO₂的影响[J]. 石油与天然气化工, 2019, 48(2): 63-69.
HE Jingling, ZHU Lin. Effect of SDS and THF on CO₂ in simulated flue gas trapping by hydrate process [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2019, 48(2): 63-69.
- [40] 王素莹. 天然产物促进甲烷水合物形成动力学研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
WANG Suying. Study on the kinetics of methane hydrate formation by natural products[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [41] 杜建伟, 梁德青, 戴兴学, 等. Span80促进甲烷水合物生成动力学研究[J]. 工程热物理学报, 2011, 32(2): 197-200.
DU Jianwei, LIANG Deqing, DAI Xingxue, et al. Span80 promotes the kinetics of methane hydrate generation[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2011, 32(2): 197-200.
- [42] 李建敏, 王树立, 饶永超, 等. 离子液体强化二氧化碳水合物生成实验研究[J]. 现代化工, 2014, 34(12): 124-127.
LI Jianmin, WANG Shuli, RAO Yongchao, et al. Experimental study on the formation of carbon dioxide hydrate enhanced by ionic liquid[J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(12): 124-127.
- [43] 张琳, 徐小军, 周诗崇, 等. 1-甲基咪唑离子液体促进CO₂水合物生成实验探究[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2013, 38(5): 1-4, 46.
ZHANG Lin, XU Xiaojun, ZHOU Shidong, et al. Experimental study on the formation of CO₂ hydrate by 1-methylimidazole ionic liquid[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2013, 38(5): 1-4, 46.
- [44] 于永涛, 徐恒, 王树立, 等. 几类新型添加剂对气体水合物生成促进的研究[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2011, 36(6): 15-20.
YU Yongtao, XU Heng, WANG Shuli, et al. Study on the promotion of gas hydrate by several new additives[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2011, 36(6): 15-20.
- [45] LI Z, YAN S, ZHOU Y. Enhancement of the methane storage on activated carbon by preadsorbed water[J]. Aiche Journal, 2002, 48(10): 2412-2416.
- [46] LI Z, MING L, YAN S, et al. Effect of moisture in microporous activated carbon on the adsorption of methane[J]. Carbon, 2001, 39(5): 773-776.
- [47] WANG W X, ZENG P Y. Methane storage in tea clathrates[J]. Chemical communications, 2014, 50(10): 1244-1246.
- [48] SUN Q, CHEN B, LI Y, et al. Promotion effects of mung starch on methane hydrate formation equilibria/rate and gas storage capacity[J]. Fluid Phase Equilibria, 2018, 475(4): 95-99.
- [49] 李凌乾. 撞击流反应器内二氧化碳水合物生成动力学研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
LI Lingqian. Research on the kinetics of carbon dioxide hydrate formation in impingement flow reactor[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.
- [50] 刘妮, 由龙涛, 余宏毅. 含盐体系二氧化碳水合物的生成与分解特性[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(2): 295-299.
LIU Ni, YOU Longtao, HONG Yuyi. Formation and decomposition characteristics of carbon dioxide hydrate in saline system[J]. Proceedings of the CSEE, 2014, 34(2): 295-299.
- [51] ZANG X Y, DU J W, LIANG D P, et al. Influence of A-type zeolite on methane hydrate formation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(5): 854-859.
- [52] KANG S P, LEE J W. Formation characteristics of synthesized natural gas hydrates in meso and macroporous silica gels[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2010, 114(20): 6973-6978.
- [53] 周诗崇, 余益松, 张锦, 等. 纳米流体强化气体水合物生成研究进展[J]. 现代化工, 2014, 34(4): 51-56.
ZHOU Shidong, YU Yisong, ZHANG Jin, et al. Research progress in enhancing gas hydrate generation by nanofluids[J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(4): 51-56.
- [54] 陈玉龙. 氨基酸促进甲烷水合物形成的机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
CHEN Yulong. Study on the mechanism of amino acids promoting the formation of methane hydrate[D]. Guangzhou: South China University

- of Technology, 2016.
- [55] VELUSWAMY H P, KUMAR A, KUMAR R, et al. An innovative approach to enhance methane hydrate formation kinetics with leucine for energy storage application[J]. *Applied Energy*, 2017, 188(7): 356–360.
- [56] FAKHARIAN H, GAN J H, FAR A N, et al. Potato starch as methane hydrate promoter[J]. *Fuel*, 2012, 94(16): 356–360.
- [57] 李金平, 马涛, 王建森, 等. 表面活性剂对水合物生长过程的定量影响[J]. *工程热物理学报*, 2010, 31(5): 793–796.
LI Jinping, MA Tao, WANG Jiansen, et al. Quantitative effect of surfactant on hydrate growth process[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2010, 31(5): 793–796.
- [58] 章春笋, 樊栓狮, 郭彦坤, 等. 不同类型表面活性剂对天然气水合物形成过程的影响[J]. *天然气工业*, 2003(1): 91–95.
ZHANG Chunsun, FAN Shuanshi, GUO Yankun, et al. Effects of different types of surfactants on the formation of natural gas hydrates [J]. *Natural Gas Industry*, 2003(1): 91–95.
- [59] JIANG L L, LI A R, XU J F, et al. Effects of SDS and SDBS on CO₂ hydrate formation, induction time, storage capacity and stability at 274.15K and 5.0MPa[J]. *Chemistry Select*, 2016, 1(19): 6111–6114.
- [60] ZHANG G, ROGERS R E. Ultra-stability of gas hydrates at 1atm and 268.2K[J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(8): 2066–2074.
- [61] CHENG C X, WANG F, ZHANG J, et al. Cyclic formation stability of 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane hydrate in different SDS solution systems and dissociation characteristics using thermal stimulation combined with depressurization[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(7): 11397–11407.
- [62] ZENG Y, CHEN J, YU X, et al. Suppression of methane hydrate dissociation from SDS-dry solution hydrate formation system by a covering liquid method[J]. *Fuel*, 2020, 277(12): 118222.
- [63] GAN J H, MANTEGHIAN M, ZADEH K S, et al. Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity[J]. *Fuel*, 2007, 86(3): 434–441.
- [64] KO G, SEO Y. Formation and dissociation behaviors of SF₆ hydrates in the presence of a surfactant and an antifoaming agent for hydrate-based greenhouse gas (SF₆) separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400(3): 38–52.
- [65] MOHAMMADI A. Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 237(21): 387–395.
- [66] YU Y S, XU C G, LI X S. Evaluation of CO₂ hydrate formation from mixture of graphite nanoparticle and sodium dodecyl benzene sulfonate[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 59(8): 64–69.
- [67] LIRIO C, PESSOA F, ULLER A. Storage capacity of carbon dioxide hydrates in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS) and tetrahydrofuran (THF)[J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 96(12): 118–123.
- [68] LIN W, DELAHAYE A, FOURNAISON L. Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO₂+TBAB[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2008, 264(1): 220–227.
- [69] WU Q, WANG Y, JING Z. Effect of rapidly depressurizing and rising temperature on methane hydrate dissociation[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012, 21(1): 91–97.
- [70] SUN C Y, CHEN G J. Methane hydrate dissociation above 0°C and below 0°C[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 242(2): 123–128.
- [71] LI K H, CHEN B B, SONG Y C, et al. Molecular dynamics simulation of the effects of different thermodynamic parameters on methane hydrate dissociation: an analysis of temperature, pressure and gas concentrations[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2020, 516(25): 83–87.
- [72] TAKEYA S. Particle size effect of CH₄ hydrate for self-preservation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2004, 60(9): 1383–1387.
- [73] 彭效明, 胡玉峰, 杨兰英, 等. 天然石英砂中CO₂水合物的分解动力学[J]. *中国化学工程学报*, 2010, 18(1): 61–65.
PENG Xiaoming, HU Yufeng, YANG Lanying, et al. Decomposition kinetics of CO₂ hydrate in natural quartz sand[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, 18(1): 61–65.
- [74] 陈强, 业渝光, 孟庆国, 等. 甲烷水合物分解过程模拟实验研究[J]. *现代地质*, 2008, 16(3): 475–479.
CHEN Qiang, YE Yuguang, MENG Qingguo, et al. Simulation experiment on decomposition process of methane hydrate[J]. *Geoscience*, 2008, 16(3): 475–479.
- [75] VELUSWAMY H P. Rapid methane hydrate formation to develop a cost effective large scale energy storage system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290(23): 161–173.
- [76] 薛倩, 王晓霖, 李遵照, 等. 水合物利用技术应用进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(2): 722–735.
XUE Qian, WANG Xiaolin, LI Zunzhao, et al. Research progresses in hydrate based technologies and processes[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(2): 722–735.
- [77] MIMACHI H, TAKAHASHI M, TAKEYA S, et al. Effect of long-term storage and thermal history on the gas content of natural gas hydrate pellets under ambient pressure[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(8): 4827–4834.
- [78] MISYURA S Y, DONSKOY I G. Ways to improve the efficiency of carbon dioxide utilization and gas hydrate storage at low temperatures [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 34(13): 313–324.
- [79] KIDA M, WATANABE M, JIN Y, et al. Pressurization effects on methane hydrate dissociation[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, 53(1): 83–90.
- [80] KIDA M, JIN Y, NARITA H, et al. Effective control of gas hydrate dissociation above the melting point of ice[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(41): 18481–18484.