

基于量子化学理论的油气净炼化安全技术教学改革研究

杨圆鉴¹, 张俊¹, 冯泽民¹, 戚律², 杨傲^{1*}

¹重庆科技大学安全科学与工程学院, 重庆

²常州大学石油化工学院, 江苏 常州

收稿日期: 2026年9月23日; 录用日期: 2026年10月20日; 发布日期: 2026年10月27日

摘要

本模拟仿真实验将计算化学方法、分子热力学理论及化工流程模拟与油气净炼化安全技术课程有效融合, 构建了使用低共熔溶剂(DES)进行天然气脱除酸性组分工艺过程设计的计算型实验教学案例。通过真实溶剂类导体屏蔽模型(COSMO-RS)综合计算, 基于溶解性、无限稀释选择性等指标, 对4种氢键受体(HBA)和5种氢键供体(HBD)组成的40种DES进行评估对比; 同时结合蒸气压约束条件, 筛选出性能适宜的DES。在此基础上, 利用Aspen Plus V14软件对天然气脱酸工艺进行流程模拟, 帮助学生建立宏观的工程概念。此外, 教学内容进一步融入量子化学计算, 从微观层面解析DES在天然气脱酸中的作用机理。该教学设计立足于化工及安全工程前沿理论, 充分融合化工热力学、化工原理及油气净炼化安全技术等课程知识, 完整的教学流程既加强了学生对专业知识理解, 同时也激发学生对本学科前沿理论及技术应用的兴趣, 为培养具有创新能力的油气安全技术人才提供了课程革新思路。

关键词

量子化学理论, 低共熔溶剂, 天然气脱酸, 模拟设计, 教学设计

Study on Teaching Reform of Safe Oil-Gas Purification and Refining Technologies Based on Quantum Chemistry Theory

Yuanjian Yang¹, Jun Zhang¹, Zemin Feng¹, Lv Qi², Ao Yang^{1*}

¹School of Safety Science and Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

²School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou Jiangsu

Received: September 23, 2026; accepted: October 20, 2026; published: October 27, 2026

*通讯作者。

文章引用: 杨圆鉴, 张俊, 冯泽民, 戚律, 杨傲. 基于量子化学理论的油气净炼化安全技术教学改革研究[J]. 教育进展, 2026, 16(10): 1941-1953. DOI: 10.12677/ae.2026.16102305

Abstract

This simulated experimental teaching case effectively integrates computational chemistry methods, molecular thermodynamics theory, and chemical process simulation with the curriculum of oil and gas purification, refining, and safety technology. It constructs a computational experimental teaching case for the process design of natural gas acid gas removal using deep eutectic solvents (DES). Through comprehensive calculations using the conductor-like screening model for real solvent (COSMO-RS), 40 DES comprising of 4 hydrogen bond acceptors (HBA) and 5 hydrogen bond donors (HBD) are evaluated and compared based on indicators such as solubility and infinite dilution selectivity. Simultaneously, DES with suitable performance is screened out by combining with vapor pressure constraints. On this basis, Aspen Plus V14 software is utilized to conduct process simulation of the natural gas acid gas removal process, helping students establish macroscopic engineering concepts. Furthermore, this teaching content introduces computational chemistry theory to analyze the microscopic mechanism of DES in natural gas acid gas removal in the molecular level. Grounded in frontier theories of chemical engineering and safety engineering, this instructional design fully integrates knowledge from courses such as chemical engineering thermodynamics, principles of chemical engineering, and oil and gas purification, refining, and safety technology. The complete teaching process not only strengthens professional knowledge of students but also stimulates their interest in the front along theories and technological applications of this discipline, providing a curriculum innovation example for cultivating creative oil and gas safety technology talents.

Keywords

Quantum-Chemical Theory, Deep Eutectic Solvents, Natural Gas Deacidification, Simulation Design, Teaching Design

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

油气净炼化安全技术作为安全工程专业一门专业课程,由化工热力学、化工原理、安全系统工程等专业课程交叉而成,该课程聚焦前沿的油气净炼化技术发展和应对实际工程需求。例如,在前沿技术领域,最近有研究人员基于热力学溶液理论中的 COSMO-RS 模型,结合亨利定律和气液平衡计算原理,通过热力学性质预测及过程模拟构建多维度筛选体系,最终确定性能适配的离子液体吸收剂,实现天然气中 CO₂ 和 H₂S 高效脱除[1][2]。在应对实际工业需求方面,Rezakazemi 等[3]为降低天然气脱酸工艺成本,探讨了天然气处理中膜法与醇胺法组合工艺优势,首先采用膜工艺脱除天然气中酸气,再通过醇胺法进行深度净化,大幅降低能耗与烃类损失,同时满足脱酸天然气中 H₂S < 4 ppm、CO₂ < 20 ppm 的工业标准。

作为安全工程专业的专业课程,油气净炼化安全技术教学中存在以下问题:1) 当前课程内容仍基于化工分离工程中的相平衡理论,未将前沿的新溶剂介质设计引入课堂教学。2) 学生对于天然气脱酸效果大多通过工艺流程模拟软件,从热力学平衡角度分析结果,未深入学习微观机理分析。3) 课程传统教学

内容缺乏将理论知识学习与解决复杂工程问题的方案进行有效整合[4]。针对上述教学问题,油气净炼化安全技术课程教学应积极变革和创新,立足专业基础知识与前沿学术理论的深度融合,构建系统化的新型专业知识体系,探寻契合新工科发展需求的工程教育路径[5]。通过引入前沿的计算化学方法、溶液热力学理论及过程仿真模拟实践,引导学生建立从过程宏观性到微观机理分析的多尺度、系统化的工程实践思维,培养具有跨学科整合能力与创新实践能力的高素质人才。因此,本文以天然气脱酸为研究对象建立项目式教学模式,具体为给定不同的天然气进料组成与流量参数作任务导向,以不同的 DES 代替传统的胺类、砒类等脱酸溶剂,实现更加节能高效的工艺工程为任务目标[6],引导学生自主选择并组建团队开展模拟实践。该模式将天然气脱酸领域的前沿学科知识有机融入教学环节,突破传统被动接受式教学的局限,驱动学生主动检索文献资料、研习专业教程以完成模拟任务,在强化知识应用能力的同时,有效锻炼其自主探究、团队协作与问题解决能力[7]。通过利用 COSMO-RS 溶剂化模型计算筛选出适宜 DES,并结合量子化学计算研究 DES 与 CH_4 、 CO_2 和 H_2S 的微观相互作用,探究其促进物系分离的机理。同时,基于优选的 DES,运用 Aspen Plus V14 软件模拟天然气脱酸工艺,使用 Gaussian 16、Multiwfn [8] 与 VMD [9] 进行量子化学计算和分子相互作用机理可视化。本研究期望通过融合前沿理论及技术应用的的教学模式革新,提升学生计算工具解决实际工程问题的能力,激发学生学习前沿技术理论的兴趣,以及培养学生的创新与应用能力。

2. 课程设计基础

天然气作为一种储量丰富的清洁化石能源,当前天然气已成为全球第二大能源,有望在 2040 年前后成为第一大能源[10]。随着我国“双碳”目标的提出与深入推进,天然气作为一种清洁和高效的能源被广泛应用[11]。然而,未经处理的天然气中通常含有多种杂质,其中酸性组分主要包括 H_2S 和 CO_2 等,会对管道设备、周边环境、生产安全以及经济效益等产生较大影响[12]。现有的几种净化技术包括吸收(物理和化学吸收)、膜分离和低温分离技术,其中化学吸收法去除酸性气体的效率更高,但存在能耗高、污染大、投资大的缺点,物理吸收法虽能有效地从低 CO_2 浓度的天然气流中回收 CO_2 ,但气体压缩过程会大幅提升系统整体能耗需求[13]。上述两种净化技术因成熟度高在工业上广泛应用,但所用醇胺类、砒胺等溶剂,存在易降解、腐蚀设备、再生能耗高等缺点,而胺类排放后降解为亚硝胺和硝胺,对人类健康和环境构成威胁[13]。因此,筛选更绿色环保、安全经济的溶剂对脱酸工艺至关重要[14]。DES 是由 HBD 与 HBA 通过分子间作用力形成的低熔点共混物[15],凭借其结构可调性、绿色环保等优点,可有效缓解设备腐蚀、溶剂消耗大以及对环境污染等问题。

鉴于此,本文通过 COSMO-RS 模型,结合热力学性质筛选出合适的 DES,为天然气酸性气体的脱除提供更优的解决方案。将天然气脱酸工艺及 DES 筛选相关内容融入教学,契合“双碳”目标下专业教改方向。这不仅使学生了解到学科的发展前沿,同时学习了天然气脱酸工艺的过程,帮助学生强化工程实践与创新思维,坚持可持续发展理念以及夯实跨学科融合能力[16]。

2.1. COSMO-RS 模型计算原理

COSMO-RS 通过将统计热力学与量子化学结果相结合的方式,为纯组分液体和液体混合物中的分子相互作用提供了所需的基本信息,由于该方法无需实验数据拟合使其具有普遍适用性[17]。该模型对 DES 的具体预测步骤为:1) 通过密度泛函理论(DFT)计算 DES 和天然气组分的屏蔽电荷密度 σ ,然后将分子表面屏蔽电荷密度的分布转化为表面组成的函数,即分子表面屏蔽电荷密度分布(σ -profile);2) 再根据量子化学程序计算屏蔽电荷密度 σ 得到的 COSMO 文件,应用统计热力学原理计算由静电错配能、氢键和范德华相互作用引起的分子能量[18]。

2.2. 量子化学计算方法

首先通过 TmoleX 软件完成分子的三维建模,将所得到的模型文件导入 COSMOthermX 计算无限稀释状态下的活度系数、溶解能力及相对挥发度,结合热力学性质进行 DES 筛选。利用 Aspen Plus V14 软件进行 DES 脱除天然气酸性气体的工艺流程模拟,选用 COSMO-SAC 模型作为热力学基础方法,探究其对天然气中酸性气体的吸收性能。由于该软件内数据库不包括 DES 的相关热力学参数,需采用基团贡献法计算 HBA 和 HBD 的临界性质[19],利用混合规则[20]估算 DES 的临界性质,进而计算 DES 热容[21]。

在此基础上,采用量化计算软件 Gaussian 16 的 B3LYP 杂化泛函,选择 6-311++G(d, p)基组对 DES 进行构型优化,结合 Multiwfn 与 VMD 探究 DES 与天然气组分的微观作用机制,实现 DES 分离天然气酸性组分的可视化分析。

3. 教学过程设计

本课程教学知识点设计框架如表 1 所示,同时和传统教学内容进行了详细比较。新旧教学内容均涉及工艺技术的介绍、溶剂筛选的方法以及安全工艺模拟,有区别的是传统教学内容更注重天然气脱酸工艺方法理论内容的讲解,而本文在酸性气体脱除溶剂的选取上跳出传统框架,采用 DES 替代常规溶剂开展天然气净化工艺模拟。构建了多软件协同的技术教学体系,通过 COSMO-RS 先验性模型完成溶剂筛选,基于 Aspen Plus V14 软件实现工艺流程模拟,借助 Gaussian 16 开展量化计算,并采用 Multiwfn 与 VMD 联用的方式进行微观作用机理分析。

Table 1. Comparison between the simulation experiment and existing teaching content knowledge points
表 1. 本模拟仿真实验和现有教学内容知识点比较

知识要点	现有教学内容	本模拟仿真实验内容
	基于实际工况的工艺模拟驱动: 围绕净化达标、能耗、成本开展筛选	基于现有溶剂筛选内容, 增加了 COSMO-RS 模型的筛选方法(先验性)
溶剂筛选	1) 确定筛选边界条件 √需要明确原料气组成、净化标准并固定总胺浓度 2) 候选配方初筛 √选定复配方向,对比复配体系的适配程度 √设定浓度梯度试验对比 3) 逐项评估配方性能,对每个浓度配方,在基准工况下运行模拟,对比关键指标确定最终方案。 √关键指标包括溶剂补充量、净化气 CO ₂ 、H ₂ S 含量、再生塔热负荷以及综合装置投资、能耗、运行费用等方面。	1) 密度泛函理论计算屏蔽电荷密度曲线 $\rho_i(\sigma)$ $\rho_i(\sigma) = \frac{A_i(\sigma)}{A_i} = \frac{n_i(\sigma)}{n_i} \quad (1)$ 2) 计算溶质分子表面片段化学位 $\mu_s(\sigma)$ $\mu_s(\sigma) = -kT \ln \int \rho_s(\sigma) \exp\left(\frac{\mu_s(\sigma) - E_{int}(\sigma, \sigma')}{kT}\right) d\sigma' \quad (2)$ 3) 预测溶质分子在所加溶剂中的活度系数 $\ln \gamma_i = \frac{A_i}{a_{eff}} \sum \rho_i(\sigma_m) [\ln \Gamma_s(\sigma_m) - \ln \Gamma_i(\sigma_m)] + \ln \gamma_i^{sg} \quad (3)$ 4) 通过活度系数测定溶剂对萃取组分的无限稀释溶解度 $C_i^\infty = \frac{1}{\gamma_i^\infty} \quad (4)$ 5) 计算无限稀释状态下的选择性,评价溶剂的分离效果 $S_{i-j}^\infty = \frac{C_i^\infty}{C_j^\infty} \quad (5)$

续表

热力学方法	NRTL 活度系数模型 1) 成对能量因子 $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (6)$ 2) 二元相互作用能参数 $\tau_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (7)$ 3) 非随机参数 $\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15 \text{ K}) \quad (8)$ 4) NRTL 模型公式 $\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{ki}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (9)$	COSMO-SAC 热力学模型 公式(3)是对于该模型公式的描述, 其中 1) 溶剂混合物中 σ_m 片段的活度系数 $\ln \Gamma_s(\sigma_m) = -\ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{kT} \right] \right\} \quad (10)$ 2) 组分中 σ_m 片段的活度系数 $\ln \Gamma_i(\sigma_m) = -\ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_i(\sigma_n) \Gamma_i(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{kT} \right] \right\} \quad (11)$ 3) 溶剂混合物的屏蔽电荷密度曲线 $p_s(\sigma)$ $p_s(\sigma) = \frac{\sum_i x_i A_i p_i(\sigma)}{\sum_i x_i A_i} \quad (12)$
微观作用机理分析	传统教学内容未涉及到关于微观层面的分析	增加了通过 Gaussian、Multiwfn 与 VMD 进行分子相互作用的机理可视化分析 1) Gaussian 对 DES 进行结构和频率优化 2) Multiwfn 中分析电荷密度, VMD 中分析表面静电势 (ESP)极值点的数值特征与空间分布

本模拟仿真实验溶剂筛选以 COSMO-RS 先验性模型为核心内容, 计算分为 4 个步骤, 所用公式如(1)~(3)所示。方程(1)中 $A_i(\sigma)$ 、 A_i 为电荷密度为 σ 的片段总表面积、总空穴表面积, $n_i(\sigma)$ 、 n_i 为电荷密度为 σ 的片段数量、总片段数量。公式(2)中 $\mu_s(\sigma)$ 为电荷密度为 σ 片段的化学位, $p_s(\sigma)$ 为溶质分子表面屏蔽电荷密度, $E_{int}(\sigma, \sigma')$ 为电荷密度为 σ 和 σ' 两片段间的相互作用能, k 、 T 为玻尔兹曼常数和温度。

借助 COSMOthermX 软件系统开展了 CH_4 - CO_2 和 CH_4 - H_2S 体系在 2 种不同摩尔比例下, 共 40 种 DES 的溶解度(Capacity)与选择性计算。其中溶解度可通过活度系数计算得到, 如公式(3)、(10)、(11)和(12)所示, a_{eff} 为标准片段表面积($7.50 \text{ \AA}^2$), $\Gamma_s(\sigma_m)$ 为溶剂混合物中 σ_m 片段的活度系数, $\Gamma_i(\sigma_m)$ 为组分 i 中 σ_m 片段的活度系数, γ_i^{SG} 为 Staverman-Guggenheim 对于 γ_i 的整体贡献, 由此导出的活度系数可用于测定溶剂对萃取组分的无限稀释选择性。以 CH_4 、 CO_2 和 H_2S 为例, 其无限稀释浓度($C_{\text{CH}_4}^\infty$ 、 $C_{\text{CO}_2}^\infty$ 和 $C_{\text{H}_2\text{S}}^\infty$)由公式(4)计算得出, 其中 C_i^∞ 和 C_j^∞ 为溶剂对组分 i 和 j 在对的无限稀释溶解度。此外测定 DES 对各组分的分离性能时, CH_4 、 CO_2 和 H_2S 间的相对溶解度是另一项核心指标, 通过组分间($S_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}^\infty$ 和 $S_{\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_4}^\infty$)的无限稀释选择性来实现, 如由公式(5)所示。需注意的是 $S_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}^\infty$ 和 $S_{\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_4}^\infty$ 的数值越大越为理想, 这表明该溶剂对天然气中酸性组分的分离效果更显著。

现有的教学内容选择 NRTL 活度系数模型作为天然气脱除酸性组分工艺流程的热力学方法, 涉及到的公式如(6)~(9)所示, 其中 γ_i 是活度系数, α_{ij} 、 b_{ij} 、 c_{ij} 、 d_{ij} 、 e_{ij} 、 f_{ij} 是 i 和 j 组份的二元参数, 可通过气液平衡(VLE)或液液平衡(LLE)数据回归确定, G 和 τ 是 m 、 i 、 j 和 k 组份的常数, T 是温度。而本模拟仿真实验的热力学方法选择 COSMO-SAC 热力学模型, 该模型对液相非理想性的计算量仅略高于 NRTL 或 UNIQUAC 等活度系数模型, 是 UNIFAC 基团贡献法的补充, 几乎适用于所有混合物体系, 涉及到的公式包括(3)、(10)、(11)和(12), 其具体解释见上段。

3.1. 课前预习

学生在进行天然气脱酸工艺流程模拟前, 要求学生查阅该工艺的基本资料, 学习使用 COSMO-RS 筛

选 DES 的操作步骤, 以及熟悉 GaussView 6.0 绘制天然气组分以及 DES 的三维分子结构流程, 同时初步了解 Gaussian 16 进行 DFT 计算的原理。此外, 还需要提前了解如何将 CH₄、CO₂、H₂S 信息和 DES 相关的热力性质输入 Aspen Plus V14 中, 以及工艺流程中设备的操作参数设定。

教师在进行课堂教学时, 首先应讲解天然气中存在的杂质有哪些, 分析其中酸性杂质的危害程度和影响范围, 详细介绍该课程的教学目的与教学内容, 充分梳理知识点中的重点和难点, 让学生充分理解 DES 代替传统脱酸溶剂的原理和技术。给出任务书的内容: 天然气组成、进料流量等参数, 产品气要求等。随后, 课堂以 DES 的设计与筛选作为核心切入点, 通过 GaussView 6.0 和 Gaussian 16 软件的讲解与演示, 指导学生学习如何对 DES 和天然气组分进行三维建模以及微观机理分析等。

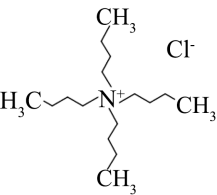
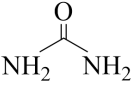
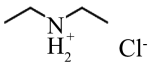
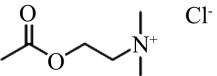
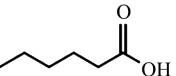
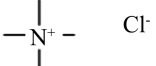
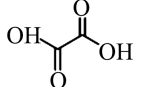
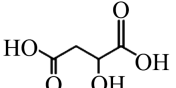
为加强学生对课堂内容的理解与学习, 可采用分组协作的教学模式, 将学生划分为 4~5 人的研究小组, 将天然气脱酸课题拆解为文献调研与适宜溶剂初选、溶剂性能系统筛选、工艺流程模拟、微观作用机理分析、研究成果 PPT 汇报五个核心任务模块, 5 位同学分别选择一项任务开展分工合作。此外, 在项目完成过程中通过分析学生的项目报告、答辩视频等方法, 来更全面地评估学生高阶能力的提升。让学生在各司其职、协同推进的过程中切身参与课程学习任务, 不仅能扎实学会天然气脱酸技术的核心原理与实操方法, 还能有效提升文献检索、数据分析、模拟运算以及团队协作与汇报表达的综合能力。

3.2. 低共熔溶剂的选择

本模拟仿真实验涉及到的天然气组分有 CH₄、CO₂ 和 H₂S, 小组中负责阅读文献与初步筛选溶剂的学生, 需提前了解的核心知识点是 DES 由 HBA 和 HBD 构成, 其中 HBD 的常见类型包括羧酸、多元醇、酚类及酰胺等, HBA 通常为季铵盐类化合物, 例如氯化胆碱、甜菜碱等。选定氯离子作为 HBA 的阴离子, 是由于氯离子极性相对较弱, 易与二氧化碳和硫化氢形成静电互补作用, 以及选取含羧酸、醇、胺官能团的物质作为 HBD, 是因为硫化氢和二氧化碳的硫原子和氧原子与 DES 上的氢原子形成不同强度氢键, 硫化氢和二氧化碳的氢原子和碳原子与 DES 的氯原子发生相互作用, 有利于选择性分离这两个物质。从而可采用表 2 给出的 4 种 HBA 和 5 种 HBD, 摩尔比设定为 1:1 和 2:1, 共组合成 40 组 DES。

Table 2. Overview of 4 HBA and 5 HBD structural information

表 2. 4 种 HBA 和 5 种 HBD 结构信息一览表

HBA	名称	结构式	HBD	名称	结构式
TBAC	四丁基氯化铵		urea	尿素	
[DEA]Cl	二乙胺盐酸盐		ethylene glycol (EG)	乙二醇	
[Ach]Cl	氯化乙酰胆碱		hexanoic acid (HA)	己酸	
[TMA]Cl	四甲基氯化铵		Maloni cacid (Malo) (propanedioicacid)	丙二酸	
			Malic acid (MA)	苹果酸	

由于 COSMOthermX 数据库中并不包含 HBA, 所以在筛选 DES 前, 需通过 TmoleX 计算 HBA 得到的 COSMO 文件导入到 COSMOthermX 软件中。将 40 种 DES 分别和 CH_4 - CO_2 、 CH_4 - H_2S 组成混合物, 计算溶质分子在无限稀释状态下的分离选择性及溶解能力。

4. 结果与讨论

4.1. 低共熔溶剂筛选

根据实验教学设计第 1 部分内容指导学生, 基于 COSMO-RS 模型设计和筛选溶剂。利用 COSMO-RS 开展 DES 筛选, 先通过公式(3)对 40 种 DESs 进行活度系数计算, 再结合公式(4)和公式(5)计算得到 CH_4 相对于 H_2S 和 CO_2 的选择性。

基于计算所得的选择性数据, 学生可绘制如图 1 所示的热图, 该图中颜色越趋近于红色则代表对应 DES 的分离选择性越强, 可直观判据筛选出高选择性溶剂。图 1(a)中选择性表现较优的前 10 种 DES 依次为[TMA]Cl:EG(2:1)、[TMA]Cl:urea(2:1)、[TMA]Cl:Malo(2:1)、[TMA]Cl:EG(1:1)、[DEA]Cl:EG(2:1)、[TMA]Cl:MA(2:1)、[TMA]Cl:urea(1:1)、[Ach]Cl:EG(2:1)、[DEA]Cl:urea(2:1)、[TMA]Cl:HA(2:1); 图 1(b)中选择性表现较优的前 10 种 DES 依次为[TMA]Cl:EG(2:1)、[TMA]Cl:urea(2:1)、[TMA]Cl:urea(1:1)、[TMA]Cl:Malo(2:1)、[TMA]Cl:MA(2:1)、[TMA]Cl:EG(1:1)、[Ach]Cl:EG(2:1)、[Ach]Cl:urea(2:1)、[TMA]Cl:HA(2:1)、[Ach]Cl:urea(1:1)。综合上述分析结果, 初步筛选出 [TMA]Cl:EG(2:1)、[TMA]Cl:urea(2:1)、[TMA]Cl:urea(1:1)、[TMA]Cl:Malo(2:1)、[TMA]Cl:MA(2:1)、[TMA]Cl:EG(1:1)、[Ach]Cl:EG(2:1)、[TMA]Cl:HA(2:1), 这 8 个适用于天然气酸性气体脱除的 DES。

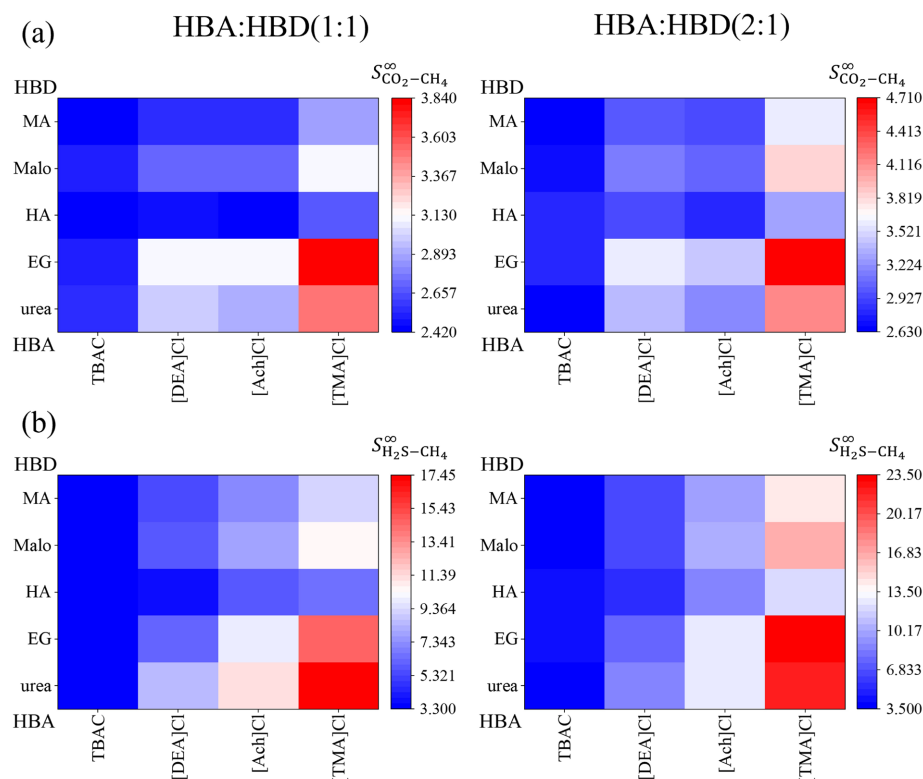


Figure 1. Heatmap of selectivity for CH_4 , CO_2 , and H_2S under different ratios of selected DES (a) $S_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}^\infty$ and (b) $S_{\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_4}^\infty$

图 1. 所选 DES 不同比例下对 CH_4 、 CO_2 、 H_2S 的选择性热图(a) $S_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}^\infty$ 和(b) $S_{\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_4}^\infty$

为进一步确保候选溶剂在吸收 CO_2 、 H_2S 的过程中具有最小的溶剂损失和最佳的吸收效率, 学生需对上述筛选出候选溶剂展开基于蒸气压指标的二次筛选, 筛选结果如表 3 所示。

Table 3. Vapor pressure of candidate solvents

表 3. 候选溶剂的蒸气压

DES	VP (mbar/298.15K)
[TMA]Cl:EG(2:1)	0.0756965
[TMA]Cl:urea(2:1)	7.72×10^{-05}
[TMA]Cl:urea(1:1)	1.64×10^{-04}
[TMA]Cl:Malo(2:1)	8.74×10^{-07}
[TMA]Cl:MA(2:1)	2.29×10^{-07}
[TMA]Cl:EG (1:1)	0.13022745
[Ach]Cl:EG(2:1)	0.13159056
[TMA]Cl:HA(2:1)	0.02771703

最终确定蒸气压最低的[TMA]Cl:MA(2:1)为天然气脱酸的最优 DES, 用于天然气脱除酸性气体的工艺流程模拟。

4.2. 天然气脱酸工艺仿真模拟

结合 DES 筛选结果、教学过程设计第 2 部分内容, 指导负责工艺流程模拟的学生, 借助 Aspen Plus V14 构建 DES 脱除天然气酸性气体的工艺流程建模计算。[TMA]Cl:MA(2:1)的临界性质及热熔, 如表 4 和表 5 所示。

Table 4. Critical property of [TMA]Cl:MA(2:1)

表 4. [TMA]Cl:MA(2:1)的临界性质

DES	MW	$T_b(\text{K})$	$T_c(\text{K})$	$P_c(\text{bar})$	$V_c(\text{cm}^3/\text{mol})$	Z_c	w
[TMA]Cl:MA(2:1)	117.76	452.75	614.80	33.94	347.37	0.23	0.70

Table 5. Heat capacity of [TMA]Cl:MA(2:1)

表 5. [TMA]Cl:MA(2:1)的热容

性质	方程	单位
热容	$C_p = C_1 + C_2T + C_3T^2$	$C_p / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
系数	C_1	C_2 C_3
[TMA]Cl:MA(2:1)	73.589	0.70284 -0.000412742

学生需在 Aspen Plus V14 中应用 COSMO-SAC 的热力学建模方法, 将每个组分需要的 6 个参数分别输入, 即空腔体积(CSACVL (V_{COSMO}))和 σ -profile (SGPRF1~SGPRF5)参数。

其中空腔体积 CSACVL 通过 COSMOthermX 软件计算得到, 具体数值结果见表 6。

Table 6. The CSACVL of [TMA]Cl:MA(2:1) and natural gas components
表 6. [TMA]Cl:MA(2:1)与天然气组分的 CSACVL

CSACVL	[TMA]Cl:MA(2:1)	CH ₄	CO ₂	H ₂ S
	151.37	37.96	47.84	45.32

完成上述 DES 与天然气组分的物性输入后，进一步引导学生进行天然气脱酸性气体的工艺流程搭建如图 2 所示。原料天然气先进入混合器与循环的溶剂混合，同时经冷却器调节温度后进入吸收塔，与从上部塔板泵入的[TMA]Cl:MA(2:1)反应，净化后的天然气从吸收塔顶部排出，吸收了酸性气体的溶剂从吸收塔底部流出，经过不断的循环再生过程，从而达到净化效率高、溶剂可循环利用的目的。

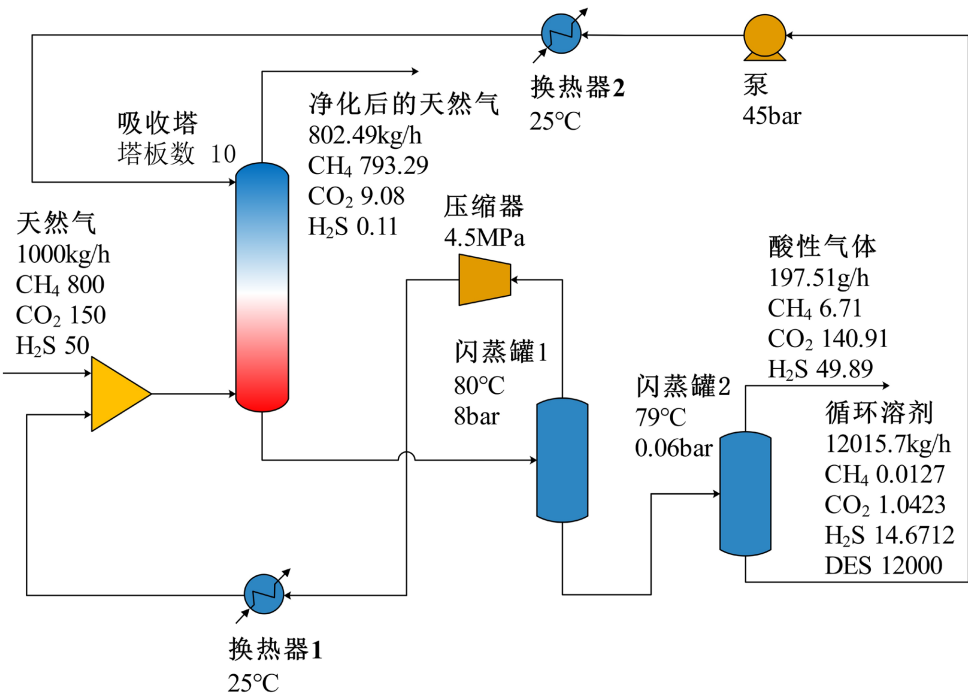


Figure 2. Flowsheet and simulation results of removing acidic gases from natural gas based on DES
图 2. 基于 DES 脱除天然气酸性气体的工艺流程及结果

在工艺流程模拟的教学指导中，塔设备选用 RadFrac 模块，压力输送设备选择泵 Pump 和 COMP 模块，换热器装置选择 Heater 模块，闪蒸装置选择 Flash 模块。在脱酸模拟的流股设置环节，由于 DES 属于物理吸收剂，需在高压环境下吸收酸性气体，因此将原料气的进料温度设为 25℃、压力设为 4.5 MPa，总质量流量定为 1000 kg/h，其中 CH₄、H₂S、CO₂ 的质量占比分别为 80%、5%、15%。完成原料流股配置后，对吸收塔进行参数设定，不启用冷凝器与再沸器，在收敛选项中选择“吸收塔”，设置塔板数为 10，原料气从第 10 块塔板进料、DES 循环溶剂从第 1 块塔板进料，塔顶操作压力为 4.5 MPa、塔压降设置为 0.03 bar。后续模块中，闪蒸罐 1 的运行参数设定为 80℃、8 bar，用于分离塔底产物与溶剂；压缩机将 D2 流股加压至 4.5 MPa，由换热器 1 将其冷却至 25℃。泵把循环溶剂流股加压至 45 bar，换热器 2 将其冷却至 25℃。完成所有参数配置后启动模拟，得到的结果如表 7 所示。此部分内容帮助学生学习 Aspen Plus V14 进行工艺仿真的基础，学会用基团贡献法解决新型溶剂物性估算，同时理解酸性气脱除工艺的参数关联与效果分析逻辑。

Table 7. Stream information during the removal of acidic gases from natural gas using [TMA]Cl:MA(2:1)
表 7. [TMA]Cl:MA(2:1)脱除天然气酸性气体过程中的流股信息

工艺物流	组分质量流量(kg/h)			
	CO ₂ (kg/h)	H ₂ S (kg/h)	CH ₄ (kg/h)	DES
天然气	150	50	800	0.00
净化后的天然气	9.08	0.11	793.29	0.00
酸性气体	140.91	49.89	6.71	4.396×10^{-25}
循环溶剂	1.0423	14.6716	0.0127	12000

4.3. 低共熔溶剂与天然气组分之间的机理分析

根据教学过程设计第 3 部分内容指导学生,通过 Multiwfn 与 VMD 进行分子相互作用机理可视化分析。分别从 σ -profile 分布图对比分析 DES 及其各组分的极性特征;确定表面静电势(ESP)极值点的数值与空间分布的关键作用位点,完整阐释 DES 对天然气酸性组分的选择与分离机制。

1) σ -profile 分析结果

结合图 3 所示的 σ -profile 分布图,对 CH₄、CO₂、H₂S 和 [TMA]Cl:MA(2:1)的进行分析时,先明确横坐标 σ 值(单位 $e/\text{\AA}^2$)划分为三个区域的标准是氢键供体区域(小于 $-0.0082 e/\text{\AA}^2$)、非极性区域($-0.0082 \sim 0.0082 e/\text{\AA}^2$)、氢键受体区域(大于 $0.0082 e/\text{\AA}^2$)。随后引导学生逐一观察并对比各物质的 σ 值分布规律,从图中可以看出[TMA]Cl:MA(2:1)的 σ 值主要分布于氢键供体区域和氢键受体区域,CH₄ 分子的 σ 值分布于非极性区域,而 CO₂ 分子的 σ 值部分延伸至氢键供体区域,所以 CO₂ 分子与 [TMA]Cl:MA(2:1) 之间会形成更强的氢键作用。H₂S 分子的 σ 值在氢键供体区域和氢键受体区域均有分布,表明 H₂S 分子与 [TMA]Cl:MA(2:1) 之间会形成一定强度氢键。由此可知 [TMA]Cl:MA(2:1) 对酸性气体(CO₂、H₂S)具有较好的分离效果,达到天然气脱除酸性气体的目的。学习屏蔽电荷密度分析方法,可以帮助学生深入理解 DES 与溶质分子间的相互作用机理,为溶剂筛选提供理论指导。

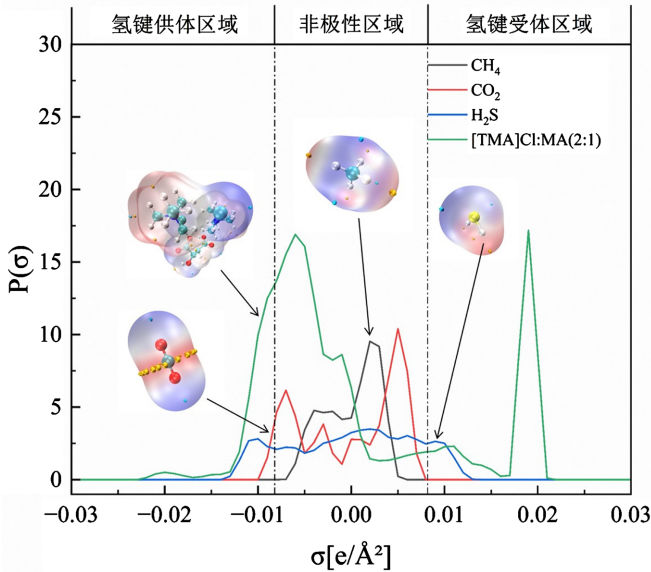


Figure 3. Charge distribution of molecular surface shielding for CH₄, CO₂, H₂S, and [TMA]Cl:MA(2:1)
图 3. CH₄、CO₂、H₂S 和 [TMA]Cl:MA(2:1) 的分子表面屏蔽电荷密度分布图

2) 静电势(ESP)分析结果

ESP 分析通常以范德华(vdW)表面作为分析界面[22], 通过分析该表面 ESP 极值点的数值特征与空间分布, 可快速定位分子间潜在的相互作用位点[23], 这是因为分子倾向于通过静电互补机制实现空间排布优化, 该机制为揭示分子间相互作用的微观本质提供了重要基础。结合图 4 展示的分 子范德华(vdW)表面静电势(ESP)分布, 充分揭示了[TMA]Cl:MA(2:1)与 CH₄、CO₂、H₂S 的电荷特性与相互作用的微观机制。图 4(a) CH₄ 的 ESP 最大值(8.45 kcal/mol)位于氢原子下方的红色区域, 最小值(-2.33 kcal/mol)位于碳原子下方的蓝色区域。图 4(b) CO₂ 的 ESP 最大值(28.42 kcal/mol)位于中心碳原子的红色区域, 最小值(-13.31 kcal/mol)位于蓝色区域的末端氧原子。图 4(c) H₂S 的 ESP 最大值(24.19 kcal/mol)位于氢原子下方的红色区域, 最小值(-19.14 kcal/mol)位于硫原子下方的蓝色区域; 图 4(d) [TMA]Cl:MA(2:1)的 ESP 最大值(57.51 kcal/mol)位于苹果酸的红色区域, 最小值(-52.11 kcal/mol)位于氯原子下方蓝色区域。

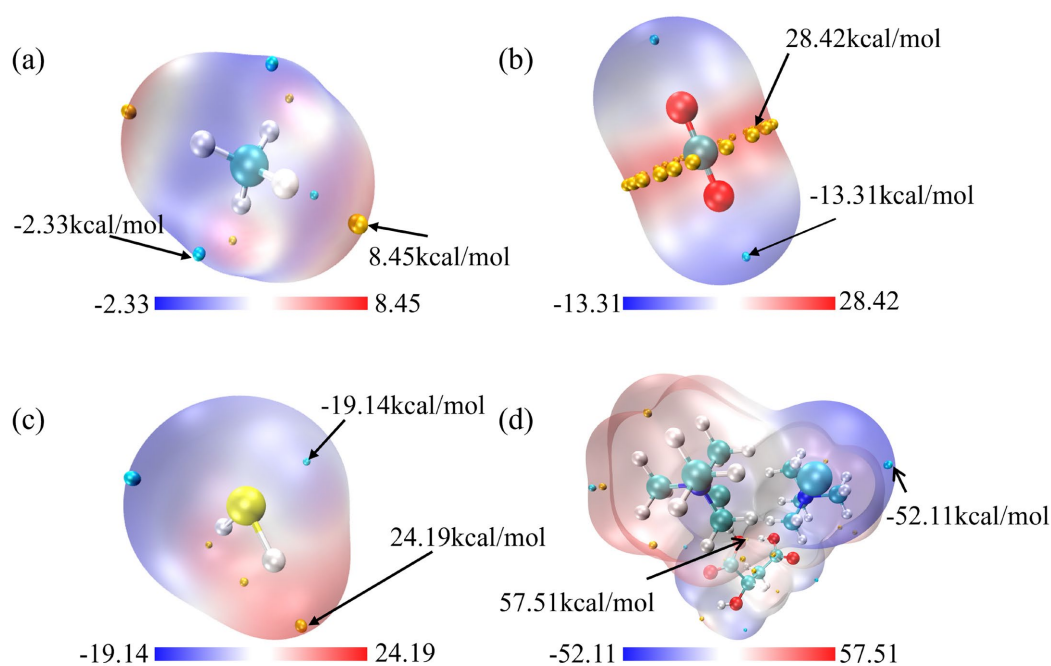


Figure 4. Electrostatic potential on vdW surface (a) CH₄, (b) CO₂, (c) H₂S, and (d) [TMA]Cl:MA(2:1)
图 4. vdW 表面上的静电势(a) CH₄、(b) CO₂、(c) H₂S 和(d) [TMA]Cl:MA(2:1)

完成数据提取后, 促使学生依托静电互补性原理开展关联性分析, CO₂ 的正 ESP 极值(28.42 kcal/mol)与负 ESP 极值(-13.31 kcal/mol), 以及 H₂S 的正 ESP 极值(24.19 kcal/mol)与负 ESP 极值(-19.14 kcal/mol), 分别与[TMA]Cl:MA(2:1)中苹果酸的正 ESP 极值(57.51 kcal/mol)与氯原子的负 ESP 极值(-52.11 kcal/mol)形成静电吸引作用。而 CH₄ 极性差异(-2.33 kcal/mol 和 8.45 kcal/mol)显著小于 CO₂ 和 H₂S, 导致其电荷分离程度较弱, 与[TMA]Cl:MA(2:1)的静电互补性也随之降低。

综上分析使学生充分了解这种静电势分布的差异是 DES 实现天然气酸性气体选择性脱除的核心微观基础, DES 表面的强极性位点可与 H₂S、CO₂ 的极性区域形成特异性相互作用, 从而实现二者的高效溶解; 而 CH₄ 的非极性表面缺乏与 DES 强极性位点匹配的作用区域, 因此溶解性极低, 最终 [TMA]Cl:MA(2:1)表现出对酸性气体的高选择性分离性能。通过了解微观分子静电势分析与宏观天然气脱酸工艺的关联, 帮助学生理解 DES 选择性分离的本质机制, 以及学习用量化工具解析分子相互作用的方法; 同时以实际案例衔接理论与工程应用, 助力学生建立从分子设计到工艺落地的工程思维。

5. 结语

5.1. 学习效果分析

对比传统的油气净炼化安全技术课程教学内容,融入 COSMO-RS 溶剂筛选、工艺流程模拟以及微观机理分析等方面的教学内容取得了良好的效果。共两个平行教学班(分别为化工安全班、油气安全班)开设该门课程,在教学过程中,化工安全班级采取改革后的教学模式,油气安全班级采取改革前传统的教学模式,各班级总评成绩如表 8 所示。对比化工安全班与油气安全班的成绩分布可以发现,课堂教学内容改革实施后,化工安全班良好率和及格率都大幅超过了油气安全班,并且不及格学生人数减少至 0 人。化工安全班教学效果评教得分为 94.77,且获得了学生的积极反馈,他们表示在不断学习前沿知识理论的过程中,其学习动力更足,学习自信心也更强。

Table 8. Comparison of teaching effectiveness before and after teaching reform
表 8. 教学改革前后的教学效果比较

总评成绩分析	学生数	90~100	80~89	70~79	60~69	不及格	及格率(%)	良好率(%) (≥80 分)
油气安全班	49	0	10	28	9	2	95.91%	24.49%
化工安全班	51	8	35	7	1	0	100.0%	84.31%

5.2. 总结

本模拟仿真实验以天然气脱酸为任务主线,将量子化学计算、COSMO-RS 溶剂筛选与 Aspen Plus V14 流程模拟充分结合,形成“分子设计-物性估算-工艺模拟”的完整教学链。学生通过对本课程的学习探索,能够学习 DES 筛选设计的理论方法;利用 Aspen Plus V14 完成过程模拟设计,再通过量子化学计算分析,深入理解 DES 和各组分之间的微观相互作用,认识 DES 脱除酸性气体的微观本质,从实践应用角度培养学生解决复杂工程问题的能力。既学习了面向绿色分离的溶剂开发方法,又建立了从微观相互作用到宏观能效评价的跨尺度思维。以往的教学,往往以期末考试成绩作为对学生的学习情况评价,而油气净炼化安全技术课程教学改革,从教学模式、模拟仿真内容和方法都进行了改革,结合油气安全技术人才培养方案,以提升学生解决复杂工程问题和主动创新与工程实践的能力为目标,为高素质化工安全技术人才培养提供可复制的模式。

基金项目

重庆市高等教育教学改革研究项目人工智能赋能安全类创新人才培养模式研究——以安科实验班为例(252162); 重庆科技大学本科教育教学改革研究项目人工智能赋能安全类创新人才培养模式研究——以安科实验班为例(202506); 教育部产学合作协同育人项目耦合数智仿真和实验的化工安全类创新性人才培养(251006655274205)。

参考文献

- [1] Wang, J., Song, Z., Cheng, H., Chen, L., Deng, L. and Qi, Z. (2020) Multilevel Screening of Ionic Liquid Absorbents for Simultaneous Removal of CO₂ and H₂S from Natural Gas. *Separation and Purification Technology*, **248**, Article 117053. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117053>
- [2] Taheri, M., Zhu, R., Yu, G. and Lei, Z. (2021) Ionic Liquid Screening for CO₂ Capture and H₂S Removal from Gases: The Syngas Purification Case. *Chemical Engineering Science*, **230**, Article 116199. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116199>
- [3] Rezakazemi, M., Heydari, I. and Zhang, Z. (2017) Hybrid Systems: Combining Membrane and Absorption Technologies

- Leads to More Efficient Acid Gases (CO₂ and H₂S) Removal from Natural Gas. *Journal of CO₂ Utilization*, **18**, 362-369. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.02.006>
- [4] 孙凤霄, 光永星, 高志蕊. 基于 OBE 理念的应用型高校 C++课程教学改革研究[J]. 办公自动化, 2025, 30(18): 38-40.
- [5] 裴钰鑫, 等. 新工科背景下跨学科人才培养的探索与实践[J]. 高等工程教育研究, 2021(2): 62-68+98.
- [6] 仝淑月, 王晓征, 公明明, 等. 湿法脱硫技术在天然气净化中的应用[J]. 石油化工, 2019, 48(10): 1070-1075.
- [7] 戚律, 吴楠桦, 钟璟. 基于量子化学理论和溶剂化模型的化工过程分析与合成课程仿真实验设计[J]. 实验技术与管理, 2023, 40(12): 115-121+142.
- [8] Lu, T. and Chen, F. (2011) Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, **33**, 580-592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- [9] Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K. (1996) VMD: Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, **14**, 33-38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
- [10] 张川, 黄星, 李晏彬, 等. “双碳”目标下天然气发电与新能源发电融合发展模式研究[J]. 天然气技术与经济, 2023, 17(05): 47-52.
- [11] 牟雪江. “双碳”目标重塑天然气能源主要地位[J]. 中国石油企业, 2024(12): 23-28+136.
- [12] 周佳伟, 张安祥. 液化天然气净化工艺关键技术研究[J]. 清洗世界, 2025, 41(10): 77-79.
- [13] Abdulsalam, J., Mulopo, J., Amosa, M.K., Bada, S., Falcon, R. and Oboirien, B.O. (2018) Towards a Cleaner Natural Gas Production: Recent Developments on Purification Technologies. *Separation Science and Technology*, **54**, 2461-2497. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1547761>
- [14] 何柏, 连欣, 蒋松山, 等. 原油及馏分油脱酸技术进展[J]. 化工进展, 2020, 39(8): 3014-3026.
- [15] Hao, Y., Pei, F., Huang, J., Li, G. and Zhong, C. (2024) Application of Deep Eutectic Solvents on Extraction of Flavonoids. *Journal of Separation Science*, **47**, e2300925. <https://doi.org/10.1002/jssc.202300925>
- [16] 陈珠灵, 汤微, 许紫婷, 等. 以赛促改推动科研反哺本科实验教学[J]. 实验技术与管理, 2018, 35(10): 22-24.
- [17] Eckert, F. and Klamt, A. (2002) Fast Solvent Screening via Quantum Chemistry: COSMO-RS Approach. *AIChE Journal*, **48**, 369-385. <https://doi.org/10.1002/aic.690480220>
- [18] 张旭东, 刘彦花, 申峻, 等. COSMO-RS 模型在离子液体/低共熔溶剂筛选中的应用研究进展[J]. 化工学报, 2023, 74(11): 4383-4396.
- [19] Valderrama, J.O. and Rojas, R.E. (2009) Critical Properties of Ionic Liquids. Revisited. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**, 6890-6900. <https://doi.org/10.1021/ie900250g>
- [20] Bornhütter, K. (1990) Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances (Ternary Systems). Dechema Chemistry Data Series, Vol. VI, Part 2, 3 und 4. Von H. Knapp, S. Zeck und R. Langhorst. DECHEMA, Frankfurt/M. 1989. 3. 418 S., geb., DM 742,-. *Chemie Ingenieur Technik*, **62**, 446-446. <https://doi.org/10.1002/cite.330620533>
- [21] Taherzadeh, M., Haghighkhsh, R., Duarte, A.R.C. and Raissi, S. (2020) Estimation of the Heat Capacities of Deep Eutectic Solvents. *Journal of Molecular Liquids*, **307**, 112940. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112940>
- [22] Lu, T. and Chen, F. (2012) Quantitative Analysis of Molecular Surface Based on Improved Marching Tetrahedra Algorithm. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **38**, 314-323. <https://doi.org/10.1016/j.jmglm.2012.07.004>
- [23] Murray, J.S. and Politzer, P. (2011) The Electrostatic Potential: An Overview. *WIREs Computational Molecular Science*, **1**, 153-163. <https://doi.org/10.1002/wcms.19>