

基于密度泛函理论的重烷烃类 sH型水合物稳定性研究

王彬*, 祁影霞, 孙杨柳

(上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 基于密度泛函理论以及 ADF/SCM 软件, 利用 GGA-D-PBE-D3 (Perdew-Burke-Ernzerhof)/TZP 基组对包含重烷烃分子的 sH 型水合物的稳定性进行了研究。基于量子化学原理, 分别对 sH 型水合物中的小、中、大笼进行了结构优化计算, 进而计算了笼子的结合能 (binding energy)。计算结果表明, 重烷烃分子在 CH₄ 分子作为辅助气体分子时可以形成稳定的 sH 型水合物, 其中 CH₄ 占据小笼和中笼, 重烷烃分子占据大笼。研究发现, 大笼的结合能处于由 2 条平行线构成的狭窄区域内。计算结果与现有的试验结果有很好的 consistency。

关键词: 密度泛函理论; sH 型水合物; CH₄; 重烷烃

中图分类号: O641.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)04-0183-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.045

Study on the stability of sH clathrate hydrates of heavy hydrocarbon by density function theory

WANG Bin*, QI Ying-xia, SUN Yang-liu

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Based on the density functional theory and the commercial ADF/SCM package, the stability of sH hydrate containing heavy hydrocarbon molecules is studied by using GGA-D-PBE-D3 (Perdew-Burke-Ernzerhof)/TZP level. According to the principle of quantum chemistry, the geometry optimization of small, medium and large cages of sH hydrate is carried out and the binding energy of the cages are calculated. The calculated results show that the heavy hydrocarbon molecules can form stable sH hydrate when the CH₄ molecule acts as an auxiliary gas molecule, in which CH₄ occupies small and medium cages, heavy hydrocarbon molecules occupy large cages. It is found that the binding energy of the large cages is in a narrow area of two parallel lines. The calculated results are in good agreement with the existing experimental results.

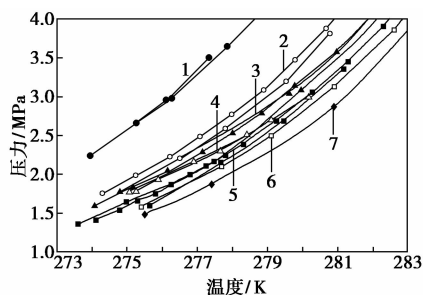
Key words: the density function theory; sH hydrates; CH₄; heavy hydrocarbon

自然界中已经发现的气体水合物^[1-2]主要有 3 种, s I 型、s II 型和 sH 型。S I 型水合物是由 2 个小晶穴和 6 个大晶穴组成的。小晶穴为五边形十二面体 (5¹²), 大晶穴为由 12 个五边形和 2 个六边形组成的十四面体 (5¹²6²), 其晶穴内只能容纳 CH₄、H₂S、SO₂、CO₂、Xe、C₂H₆ 等小分子气体。S II 型水合物是由 16 个小晶穴和 8 个大晶穴组成的。小晶穴为五边形十二面体 (5¹²), 大晶穴为由 12 个五边形和 4 个六边形组成的十六面体 (5¹²6⁴), 其晶胞可以容纳直径在 0.58 nm < D < 0.72 nm 的气体分子。sH 型水合物晶胞包括 3 个正十二面体, 2 个不规则十二面体 (4³5⁶6³) 和 1 个二十面体 (5¹²6⁸)。有机大分子多存在于天然气和石油中, 如甲基环己烷、金刚烷、环辛烷、新己烷、戊烷、甲基环戊烷等可以形成 sH 型水合物, 其中甲烷或氙气、硫化氢^[3-4]等作为辅助气体。Michael 等^[5]通过 X 射线实验研究了 3 种类型的水合物结构, 并给出十四面体 (H₂O)₂₄、十六面体 (H₂O)₂₈ 和二十面体 (H₂O)₃₆ 的电子密度图。

Jeffery 等^[6]根据电子密度和基于量子计算分子团簇形成的能量比较, 研究了 s II 型水合物中, 1,1-二氯-1-氟乙烷 (R141b) 在大笼和小笼中的稳定性。

1 模拟理论及过程

图 1 显示了某些烃类水合物的相平衡压力曲线



1—异戊烷; 2—甲基环戊烷; 3—环辛烷; 4—金刚烷;
5—甲基环己烷; 6—环庚烷; 7—新己烷

图 1 sH 型水合物中甲烷 + 烃类水合物的相平衡曲线

线,其中甲烷作为辅助气体。数据来自于不同的研究者^[7-15]。

1.1 模拟理论

本文中采用密度泛函理论以及 SCF 程序,首先对 sH 型水合物进行几何优化。采用 GGA-D-PBE-D3(Perdew-Burke-Ernzerhof)作为 SCF 程序的交换关联势,无冻核方法 TZP 基组,收敛精度为 6 等设置条件,详情可参考文献[16]。所有从头算法是在程序 ADF2010 中进行的,MD 计算是在程序 ME5.0^[17]中进行的。

1.2 仿真过程

首先,对大笼进行结构优化。在完成几何优化的同时,得到了笼子的结合能,包括静电能、动能、库仑能、XC 能量。

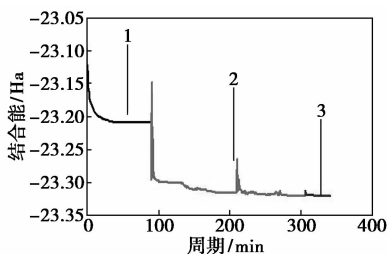
笼子的稳定能等于从笼子的结合能中减去水分子和客体分子的结合能,如方程(1)所示:

$$E_{\text{cage-mono}} = E_{\text{cage}} - \sum_i (E_{\text{H}_2\text{O}})_i - E_{\text{guest}} \quad (1)$$

式中, $E_{\text{cage-mono}}$ 是笼子的稳定能; E_{cage} 是笼子的结合能; $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 是每个水分子的结合能; E_{guest} 是客体分子的结合能。

2 仿真结果

笼子最优结构的确定需要 5 个条件,即能量变化、最大约束梯度、约束梯度有效值、最大步长、步长有效值,并且几何收敛的周期与笼的初始结构有关。对于包含环己烷的大笼,总结结合能随周期的走势如图 2 所示,整个优化过程分为 3 个不同的阶段,GGA-PBE 第一阶段,GGA-D-PBE-D3 第二阶段,收敛精度从 4 提高到 6 的最后阶段。



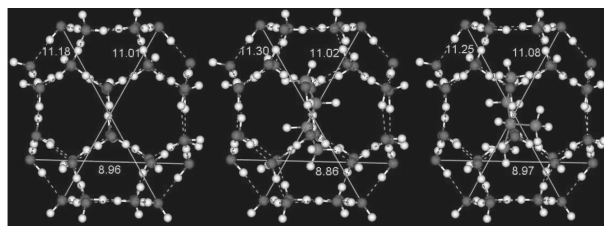
1—GGA-PBE 第 1 阶段;2—GGA-D-PBE-D3 第二阶段;
3—收敛精度由 4 到 6 阶段

图 2 包含环己烷的大笼总结结合能随周期的走势

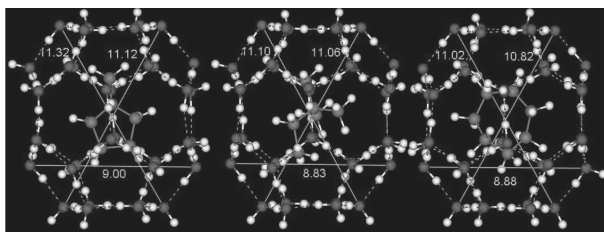
2.1 优化结构

包含烷烃分子的大笼优化结构垂直视图如图 3 所示。采用密度泛函理论计算的笼子的优化结构,在达到笼子的最低能量值时,这些笼子的优化结构是相同的,不随初始结构和仿真过程的变化

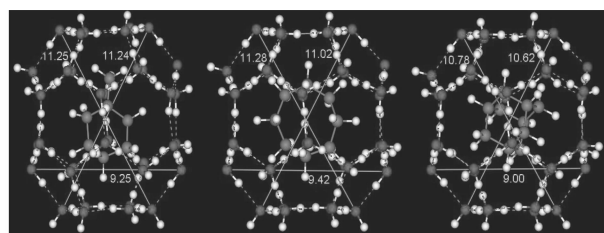
而改变。



(a)空笼 C_4H_{10} 正丁烷 C_5H_{12} 异戊烷



(b) C_6H_{12} 甲基环戊烷 C_6H_{14} 辛己烷 C_7H_{14} 环庚烷

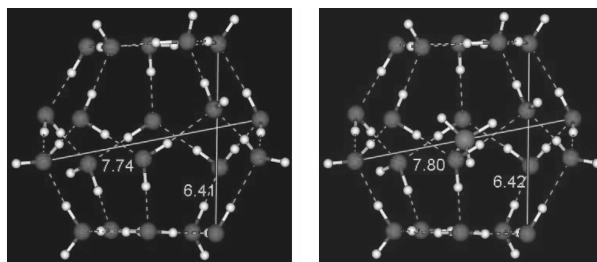


(c) C_7H_{14} 甲基环己烷 C_8H_{16} 环辛烷 $C_{10}H_{16}$ 金刚烷

图 3 包含烷烃分子的 sH 型水合物大笼的优化结构

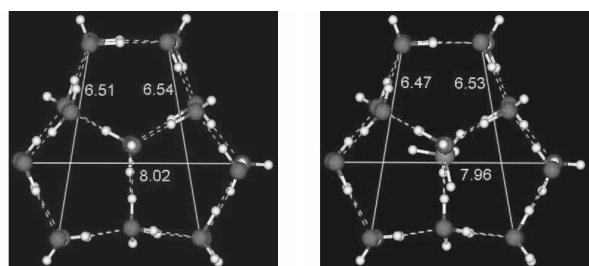
1 个大笼由 36 个水分子组成,水分子的 H—O—H 键角分布在 $103.5^\circ \sim 106.5^\circ$,主要在 105° 左右,而实验值^[18]在 104.2° 左右。O—H...O 氢键键角分布在 $169^\circ \sim 179^\circ$,主要在 177° 左右。O...O 的距离在 $0.25 \sim 0.29 \text{ nm}$,峰值是 0.28 nm ,而实验值^[19]在 $0.2725 \sim 0.2791 \text{ nm}$ 。图 3 中,五边形 O—O—O 键角平均为 107.97° (标准是 108°),六边形 O—O—O 键角约 119.57° (标准是 120°)。

甲烷可以作为构成 sH 型水合物的辅助气体分子,在此对包含甲烷分子的小笼、中笼进行了优化。优化后的结构如图 4、图 5 所示。



(a)空笼 (b)包含 CH_4 的小笼

图 4 sH 型水合物小笼的优化结构



(a)空笼 (b)包含 CH₄ 的小笼

图5 sH型水合物中笼的优化结构

从实验和计算中得到的笼型水合物的笼型大小比较见表1。可以看出,计算结果同实验结果有很好的 consistency。

表1 sH型水合物的实验结构平均半径比较 nm

笼型	小笼	中笼	大笼
实验	0.391	0.406	0.571
本研究	0.39	0.398	0.555

2.2 笼子的能量

表2给出了小笼和中笼的能量对比。小笼和中笼都由20个水分子组成。从表2可知,空的小笼比空的中笼要稳定,但是,包含CH₄的小笼和中笼均比空笼稳定,说明甲烷可以作为sH型水合物的辅助气体^[21]。同时,CO₂分子不适合占据小笼和中笼,这与到目前为止的试验结果^[22]一致。

表2 sH型水合物小笼和中笼的能量 Ha

客体分子	None	CH ₄	CO ₂
小笼	-10.7360	-11.6154	-11.5752
中笼	-10.7252	-11.6060	-11.5658

3 结论

基于密度泛函理论以及ADF/SCM软件,研究了包含重烷烃分子sH型水合物的稳定性。计算结果表明,重烷烃分子在CH₄分子作为辅助气体分子时可以形成稳定的sH型水合物,其中CH₄占据小笼和中笼,重烷烃分子占据大笼。计算结果与现有的试验结果有很好的 consistency。

参考文献

[1] Dendy Sloan Jr. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates[J]. Nature,2003,426(20):353-359.
 [2] Yousuf M, Qadri S, Knies D L, et al. Novel results on structural investigations of natural minerals of clathrate hydrates[J]. Applied Ph Ysics A,2004,78:925-939.
 [3] Seo Yutaek, Kang Seong-Pil, Seo Yongwon, et al. Complex coexis-

tence behavior of structure I and H hydrates[J]. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008)[C]. Vancouver, British Columbia, Canada,2008.

- [4] Ripmeester J A, Ratcliffe C I. Xeon-129 NMR studies of clathrate hydrates; New guests for structure II and structure H[J]. Journal of Physical Chemistry,1990,94(25):8773-8876.
 [5] Michael Kirchner, Roland Boese, Edward Billups W, et al. Gas hydrates single-crystal structure analyses[J]. Journal of the American Chemical Society,2004,126(30):9407-9412.
 [6] Jeffery A, Greathouse, Randall T Cygan. Molecular simulations of gas hydrates; Predictions of structure, stability, and vibrational behavior[J]. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008)[C]. Vancouver, British Columbia, Canada,2008.
 [7] Ajay P Mehta, Dendy Sloan Jr. Structure H hydrate phase equilibria of methane + liquid hydrocarbon mixtures[J]. Journal of Chemical and Engineering Data,1993,38(4):580-582.
 [8] Ajay P Mehta, Dendy Sloan Jr. Structure H hydrate phase equilibria of paraffins, naphthenes, and olefins with methane[J]. Journal of Chemical and Engineering Data,1994,39:887-890.
 [9] Ulrich Hutz, Peter Englezos. Measurement of structure H hydrate phase equilibrium and the effect of electrolytes[J]. Fluid Phase Equilibria,1996,117:178-185.
 [10] Mooijer-van den Heuvel M M, Witteman R, Peters C J. Phase behaviour of gas hydrates of carbon dioxide in the presence of tetrahydrofuran, cyclobutanone, cyclohexane and methylcyclohexane[J]. Fluid Phase Equilibria,2001,182(1/2):97-110.
 [11] Sun Zhi-gao, Fan Shuan-shi, Guo Kai-hua, et al. Equilibrium hydrate formation conditions for methylcyclohexane with methane and a ternary gas mixture[J]. Fluid Phase Equilibria,2002,198(2):293-298.
 [12] Toshiyuki Nakamura, Takashi Makino, Takeshi Sugahara, et al. Stability boundaries of gas hydrates helped by methane—structure-H hydrates of methylcyclohexane and cis-1,2-dimethylcyclohexane[J]. Chemical Engineering Science,2003,58(2):269-273.
 [13] Takashi Makino, Toshiyuki Nakamura, Takeshi Sugahara, et al. Thermodynamic stability of structure-H hydrates of methylcyclopentane and cyclooctane helped by methane[J]. Fluid Phase Equilibria,2004,218(2):235-238.
 [14] Amir H Mohammadi, Dominique Richon. Clathrate hydrate dissociation conditions for the methane + cycloheptane/cyclooctane + water and carbon dioxide + cycloheptane/cyclooctane + water systems[J]. Chemical Engineering Science,2010,65(10):3356-3361.
 [15] Amir H Mohammadi, Dominique Richon. Equilibrium data of neohexane + hydrogen sulfide and neohexane + methane clathrate hydrates[J]. Journal of Chemical and Engineering Data,2011,56(12):5094-5097.
 [16] Hamid Erfan-Niya, Hamid Modarress. Molecular dynamics simulation of structure H clathrate-hydrates of binary guest molecules[J]. Journal of Natural Gas Chemistry,2011,20:577-584.
 [17] Zhang Junfang, Pan Zhejun. Effect of potential energy on the formation of methane hydrate[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering,2011,76:148-154.
 [18] Arshad Khan. Theoretical studies of CO₂ · (H₂O)₂₀, CO₂ · (H₂O)₂₄, CO₂ · (H₂O)₂₈ clusters: Stabilization of cages in hydrates by CO₂ guest molecules[J]. Journal of Molecular Structure (Theochem),2003,664/665:237-245.
 [19] Wen H, Geng C. Density functional studies of small and large cavities of carbon dioxide hydrate[J]. Computers and Applied Chemistry,2008,25(9):1171-1174. ■