

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 536.715

РОЛЬ SiO_2 В ОБРАЗОВАНИИ ГИДРАТНЫХ ФАЗ
В ПРИСУТСТВИИ CH_4/CO_2

© 2023 г. Ю. Ю. Божко^{a, b, *}, Р. К. Жданов^{a, b}, К. В. Гец^{a, b}, О. С. Субботин^{a, b}, В. Р. Белослудов^{a, b}

^aНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

^bИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: bozhko@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.08.2022 г.

После доработки 14.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Изучено влияние наночастиц диоксида кремния на формирование гидратных фаз в присутствии CH_4/CO_2 . Теоретический эксперимент проводили методами молекулярной динамики при начальных давлениях в системе 2.4 и 1.2 МПа и температуре 271 К для метановых и диоксид углеродных систем. Полученные результаты показали, что в присутствии наночастиц диоксида кремния время индукции образования гидрата метана уменьшилось на 79%, а количество метана, захваченного в полость гидрата, увеличилось на 55.8% при давлении 2.4 МПа. В присутствии наночастиц диоксида кремния время индукции образования гидрата диоксида кремния уменьшилось на 62%, а количество диоксида углерода, захваченного в полость гидрата, увеличилось на 27.8% при давлении 1.2 МПа.

Ключевые слова: газовые гидраты, наночастицы, молекулярная динамика, компьютерное моделирование, парниковые газы

DOI: 10.31857/S0044457X22601572, EDN: LQYEIO

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее число исследователей рассматривают задачи, касающиеся разработки научных основ для технологий транспортировки и хранения парниковых газов газгидратным методом, а также технологии разделения газов. Но существует несколько научных проблем для внедрения этого метода. Известно, что время индукции гидратов (время образования) диоксида углерода и метана слишком велико для применения газогидратных технологий в промышленных масштабах. Актуальные проблемы зарождения и роста стабильных и метастабильных фаз в различных системах рассмотрены в работах [1–3]. Исследования влияния различных наночастиц (SiO_2 , CuO , Al_2O_3 и др.) и ПАВ (SDS, СТАВ и др.) на скорость формирования гидратных фаз в настоящее время активно ведутся как теоретическими, так и экспериментальными методами [4–13].

В работе [4] с использованием технологии магнитно-резонансной томографии исследована кинетика образования гидратов в наножидкостях, содержащих наночастицы SiO_2 и пористые среды. В работе [5] показано, что водный раствор SDS с концентрацией 500 ppm является эффективным

катализатором, способным повышать среднюю кажущуюся константу скорости образования гидратов CO_2 и CH_4 на 350 и 200% соответственно. Проведена серия экспериментов по образованию гидрата CO_2 в присутствии диоксида титана (TiO_2), диоксида кремния (SiO_2), многослойных углеродных нанотрубок [7]. Эксперименты показали, что при температуре 274.15 К и начальном давлении 5.0 МПа время индукции образования гидрата CO_2 значительно сократилось при добавлении 0.005 мас. % наночастиц многослойных углеродных нанотрубок. Возможность замедления образования газовых гидратов при помощи ингибиторов изучали в работе [14]. Исследования кинетики образования газовых гидратов как однокомпонентных, так и бинарных приведены в работах [15–26].

В теоретических работах [14, 27–30] изучали скорость образования гидратов метана. В работе [31] исследовали возможность образования гидратных структур без молекул гостей. Методами молекулярной динамики проведено моделирование взаимодействующей поверхности кварца SiO_2 с объемной жидкой водой (фазой воды) [32].

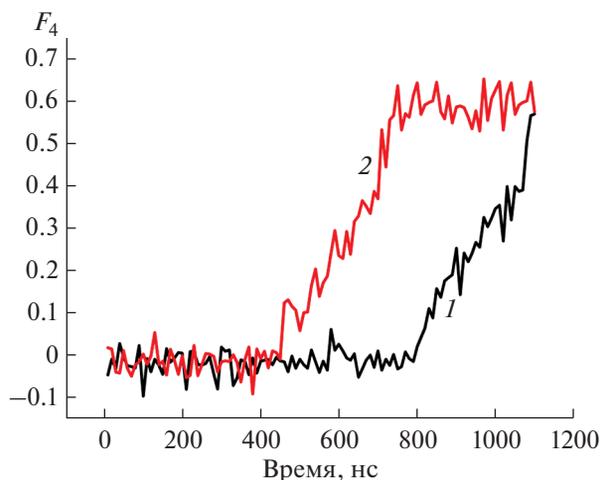


Рис. 1. Зависимость величины параметра структурного порядка (F_4) в различных системах (1 — метан–вода; 2 — метан–вода– SiO_2) от времени моделирования, снимки траектории движения при молекулярном моделировании сделаны на разных этапах моделирования.

В настоящей работе изучали систему, содержащую гидрат метана/диоксида углерода с добавлением наночастицы диоксида кремния диаметром 10 \AA , которую в последнее время активно исследуют для определения механизма ускорения образования клатратных гидратов, так как наночастицы SiO_2 применяют в качестве добавки, значительно увеличивающей скорость образования гидратов [9–14, 27–33], в других газогидратных системах. Таким образом, можно получать гидраты метана/диоксида углерода с малым временем индукции. Изучение скорости и структурных свойств необходимо для понимания механизма образования гидратов. Расчет термодинамических параметров образования гидратов метана/ CO_2 в присутствии наночастицы SiO_2 необходим для разработки технологий утилизации и хранения парниковых газов в газогидратной форме.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Методами молекулярной динамики с использованием молекулярно-динамического пакета Gromacs [34] смоделирован процесс образования гидратов в системах, содержащих молекулы CH_4/CO_2 , воды и SiO_2 . Релаксацию рассматриваемых систем проводили с использованием термостата v-rescale и баростата s-rescale для быстрого и эффективного приведения систем к заданным значениям температуры и давления в NPT-ансамбле. Для основного моделирования применяли термостат Nose-Hoover'a и баростат Parrinello-Rahman'a. Рассматривали системы при темпера-

туре 271 K и давлении 1.2 и 2.4 МПа для диоксид углеродных и метановых систем соответственно. Известно, что в области низкого давления чистый гидрат CH_4/CO_2 образует структуру КС-I, которая состоит из двух полостей 5^{12} (S-полость), шести полостей $5^{12}6^2$ (L-полость) и 46 молекул H_2O в элементарной ячейке. Молекулы CH_4/CO_2 способны заполнить как L-полость, так и S-полость. В работе моделировали наночастицы SiO_2 размером 10 \AA . Межмолекулярные взаимодействия описывали потенциалами Леннард–Джонса для этих частиц. Для молекул воды межмолекулярные взаимодействия описывали потенциалами Леннард–Джонса и Кулона. Для описания взаимодействия молекул $\text{H}_2\text{O}–\text{H}_2\text{O}$ использовали одну из наиболее распространенных моделей воды TIP4P/Ice [35]. Молекулы метана и диоксида углерода моделировали со следующими параметрами: $\epsilon = 1.23012 \text{ кДж/моль}$, $\sigma = 3.73000 \text{ \AA}$ [36] и $\epsilon = 1.86680 \text{ кДж/моль}$, $\sigma = 3.94000 \text{ \AA}$ [37] соответственно как одноцентровые частицы Леннард–Джонса. Молекулы SiO_2 моделировали с параметрами, указанными в работе [32]. Молекулярно-динамические расчеты проводили для объемной системы, которая представляла собой жидкую фазу воды с включениями наночастицы SiO_2 и молекул метана/диоксида углерода. Система представляла собой объемную фазу, трехмерные периодические граничные условия накладывали на 368 молекул метана/диоксида углерода и 2116 молекул воды. Температуру поддерживали методом масштабирования скорости. Шаг интегрирования 1 фс . На начальном этапе моделирования проводили долговременное уравнивание си-

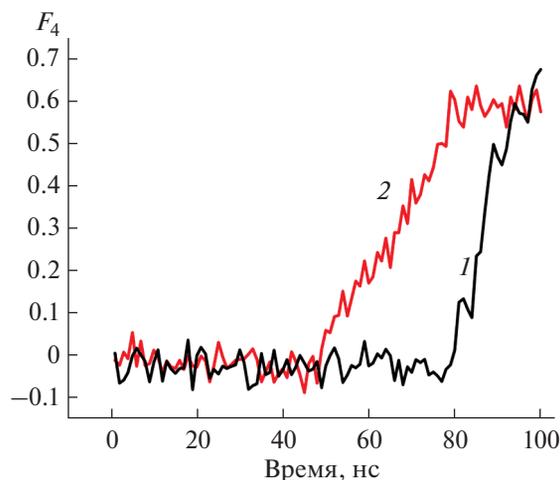


Рис. 2. Зависимость величины параметра структурного порядка (F_4) в различных системах (1 – диоксид углерода–вода; 2 – диоксид углерода–вода– SiO_2) от времени моделирования, снимки траектории движения сделаны на разных этапах моделирования.

стемы. После уравнивания температуру постепенно повышали до 271 К, т.е. до области температур, при которых газогидрат формируется при давлениях 1.2 и 2.4 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана зависимость величины параметра структурного порядка (F_4) от времени моделирования в различных системах, снимки траектории движения при молекулярном моделировании сделаны на разных этапах моделирования.

Параметр порядка F_4 является функцией торсионного угла между атомами кислорода в пределах 0.3 нм и атомами водорода в паре вода–вода [11]. Средние значения F_4 для фазы льда, жидкой фазы (вода) и фазы гидрата равны -0.4 , 0.0 и 0.7 (значения для гидратных фаз КС-I и КС-II одинаковы) соответственно. Поэтому параметр F_4 является эффективной величиной, при помощи которой можно выявить наличие различных фаз [11]. Из полученных данных видно, что время индукции образования гидрата уменьшается в случае, если в систему вода–газ добавляют наночастицу SiO_2 . Величина изменения составляет $\sim 79\%$.

На рис. 2 показана зависимость величины параметра структурного порядка (F_4) в различных системах от времени моделирования. Видно, что время индукции образования гидрата уменьшается в случае, если в систему вода–газ добавляют наночастицу SiO_2 . Величина изменения составляет $\sim 62\%$.

На рис. 3 показана зависимость числа полостей разного типа в системах метан–вода и ме-

тан–вода– SiO_2 от времени моделирования. Видно, что число больших и малых полостей КС-I начинает значительно расти, если в систему вода–газ добавляют наночастицу SiO_2 . Величина изменения составляет 55.8% .

На рис. 4 показана зависимость числа полостей разного типа в системах диоксид углерода–вода и диоксид углерода–вода– SiO_2 от времени моделирования. Видно, что число больших и малых полостей КС-I начинает значительно расти, если в систему вода–газ добавляют наночастицу SiO_2 . Величина изменения составляет 27.8% .

Надо отметить, что структуры в конце моделирования содержат большие полости, которые можно отнести как к КС-I, так и к КС-II.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами молекулярной динамики проведены исследования влияния наночастиц SiO_2 диаметром 10 \AA , известных как катализаторы при зарождении и последующем росте гидратов метана/диоксида углерода. Наночастицы SiO_2 уменьшают время индукции формирования гидратов и более эффективны в зародышеобразовании гидратов метана, чем гидратов диоксида углерода, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [4].

Получена зависимость величины параметра структурного порядка (F_4) в системах метан (диоксид углерода)–вода, метан (диоксид углерода)–вода– SiO_2 от времени моделирования.

Теоретический эксперимент проведен методами молекулярной динамики при начальных давле-

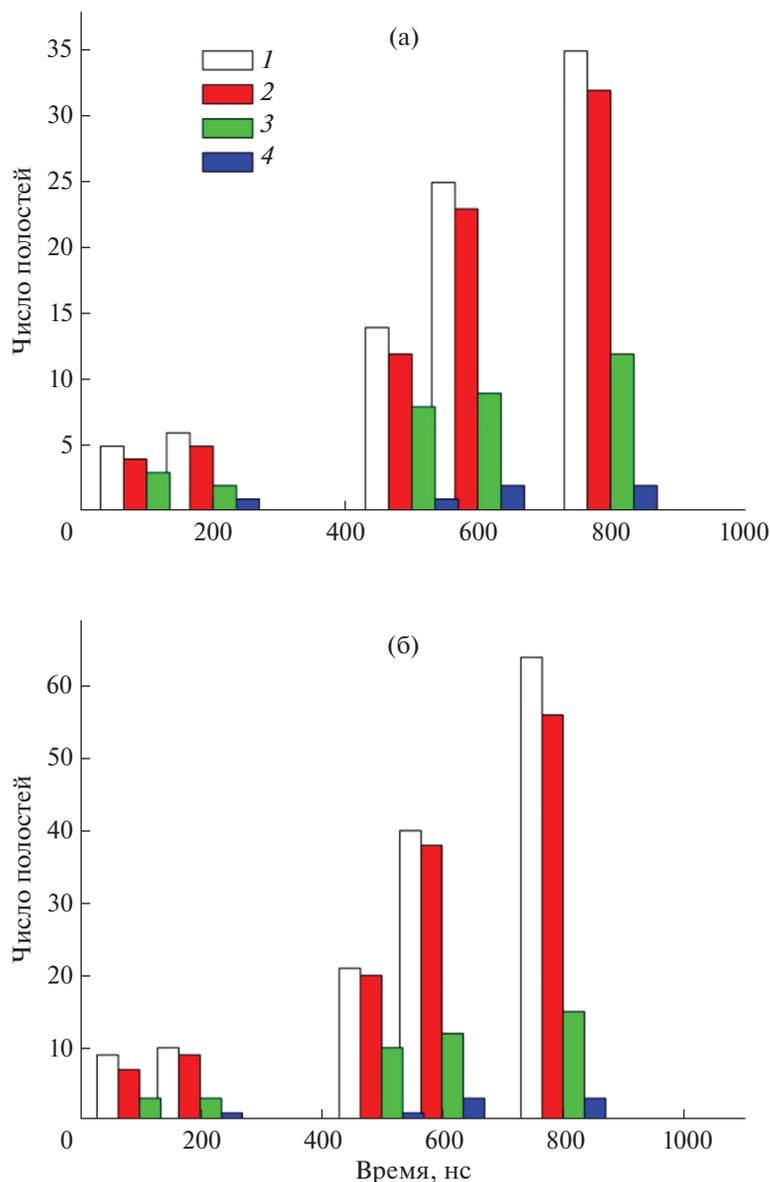


Рис. 3. Зависимость числа полостей разного типа в системах метан–вода (а) и метан–вода–SiO₂ (б) от времени моделирования. Снимки траектории движения сделаны на разных этапах моделирования: 1 – число малых полостей 5^{12} КС-I; 2 – число больших полостей $5^{12}6^2$ КС-I; 3 – число больших полостей $5^{12}6^3$ КС-I; 4 – число больших полостей $5^{12}6^4$ КС-II.

ниях в системе 2.4 и 1.2 МПа и температуре 271 К. Полученные результаты показали, что в присутствии наночастиц диоксида кремния время индукции образования гидрата метана уменьшилось на 79%, а количество метана, захваченного в полость гидрата, увеличилось на 55.8% при давлении 2.4 МПа. Показано, что в присутствии наночастиц диоксида кремния время индукции гидрата диоксида кремния уменьшилось на 62%, а количество диоксида углерода, захваченного в

полость гидрата, увеличилось на 27.8% при давлении 1.2 МПа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект 22-19-00428). О.С. Субботин благодарит Министерство науки и высшего образования РФ (проект № 121031700321-3) за использование кластера для компьютерных расчетов.

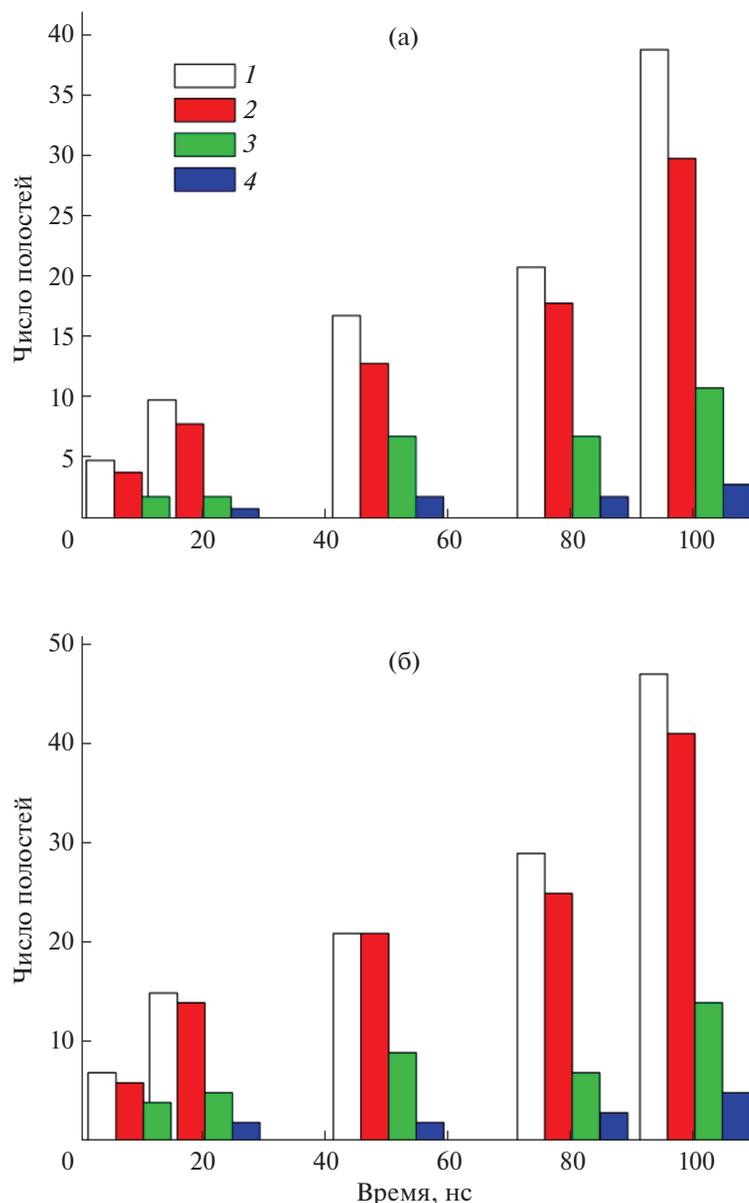


Рис. 4. Зависимость числа полостей разного типа в системах диоксид углерода–вода (а); диоксид углерода–вода–SiO₂ (б) от времени моделирования. Снимки траектории движения сделаны на разных этапах моделирования (1 – число малых полостей 5^{12} КС-I; 2 – число больших полостей $5^{12}6^2$ КС-I; 3 – число больших полостей $5^{12}6^3$ КС-I; 4 – число больших полостей $5^{12}6^4$ КС-II).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baidakov V.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 4. P. 611. <https://doi.org/10.1134/S107036322204003X>
2. Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 4. P. 539. <https://doi.org/10.1134/S0036023622040143>
3. Sycheva G.A. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 1. P. S41. <https://doi.org/10.1134/S1087659621070105>
4. Cheng Z., Zhao Y., Liu W. et al. // J. Natural Gas Sci. Engineer. 2020. V. 79. P. 103375. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103375>
5. Pahlavanzadeh H., Khanlarkhani M., Rezaei S. et al. // Fuel. 2019. V. 253. P. 1392. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.010>
6. Maiti M., Ranjan R., Chaturvedi E. et al. // J. Dispersion Sci. Technol. 2021. V. 42. № 3. P. 338. <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1680380>

7. *Li A., Luo D., Jiang L. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2019. V. 54. № 15. P. 2498. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1548481>
8. *Adibi N., Mohammadi M., Ehsani M.R. et al.* // J. Natural Gas Sci. Engineer. 2020. V. 84. P. 103690. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103690>
9. *Liang S., Rozmanov D., Kusalik P.G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 44. P. 19856. <https://doi.org/10.1039/C1CP21810G>
10. *Bagherzadeh S.A., Englezos P., Alavi S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 10. P. 3188. <https://doi.org/10.1021/jp2086544>
11. *Moon C., Hawtin R.W., Rodger P.M.* // Faraday Discussions. 2007. V. 136. P. 367. <https://doi.org/10.1039/B618194P>
12. *Prasad P.S.R., Chari V.D., Sharma D.V. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 2012. V. 318. P. 110. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.01.012>
13. *Moon C., Taylor P.C., Rodger P.M.* // Can. J. Phys. 2003. V. 81. № 1–2. P. 451. <https://doi.org/10.1139/P03-035>
14. *Moon C., Taylor P.C., Rodger P.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 16. P. 4706. <https://doi.org/10.1021/ja028537v>
15. *Antonov D.V., Donskoy I.G., Gaidukova O.S. et al.* // Environ. Res. 2022. P. 113990. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113990>
16. *Antonov D.V., Donskoy I.G., Gaidukova O.S. et al.* // Fuel. 2022. V. 325. P. 124771. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124771>
17. *Gaidukova O., Misyura S., Razumov D. et al.* // Appl. Sci. 2022. V. 12. № 12. P. 5953. <https://doi.org/10.3390/app12125953>
18. *Misyura S.Y., Donskoy I.G., Manakov A.Y. et al.* // Flow, Turbulence and Combustion. 2022. V. 109. № 1. P. 175. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10494-022-00325-x>
19. *Semenov A.P., Mendgaziev R.I., Stoporev A.S. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2022. V. 255. P. 117670. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117670>
20. *Semenov A.P., Mendgaziev R.I., Stoporev A.S. et al.* // Data in Brief. 2022. P. 108289. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2022.108289>
21. *Semenov M.E., Pavelyev R.S., Stoporev A.S. et al.* // Petroleum Chem. 2022. V. 62. № 2. P. 127. <https://link.springer.com/article/10.1134/S0965544122060019>
22. *Meleshkin A.V., Bartashevich M.V., Glezer V.V.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 493. P. 847. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.276>
23. *Meleshkin A.V., Marasanov N.V.* // J. Engineer. Thermophys. 2021. V. 30. № 4. P. 699. <https://link.springer.com/article/10.1134/S1810232821040135>
24. *Meleshkin A.V., Shkoldina A.A.* // J. Eng. Thermophys. 2021. V. 30. № 4. P. 693. <https://link.springer.com/article/10.1134/S1810232821040123>
25. *Meleshkin A.V., Bartashevich M.V., Glezer V.V. et al.* // J. Eng. Thermophys. 2020. V. 29. № 2. P. 264. <https://link.springer.com/article/10.1134/S18102328200-20083>
26. *Meleshkin A.V., Bartashevich M.V., Glezer V.V.* // J. Eng. Thermophys. 2020. V. 29. № 2. P. 279. <https://link.springer.com/article/10.1134/S181023282-0020101>
27. *Walsh M.R., Koh C.A., Sloan E.D. et al.* // Science. 2009. V. 326. № 5956. P. 1095. <https://doi.org/10.1126/science.1174010>
28. *Walsh M.R., Rainey J.D., Lafond P.G. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 44. P. 19951. <https://doi.org/10.1039/C1CP21899A>
29. *Walsh M.R., Beckham G.T., Koh C.A.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 43. P. 21241. <https://doi.org/10.1021/jp206483q>
30. *Jacobson L.C., Molinero V.A.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 21. P. 7302. <https://doi.org/10.1021/jp1013576>
31. *Jacobson L.C., Hujo W., Molinero V.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 30. P. 10298. <https://doi.org/10.1021/jp903439a>
32. *Skelton A.A., Fenter P., Kubicki J.D. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 5. P. 2076. <https://doi.org/10.1021/jp109446d>
33. *Rodger P.M., Smith W., Forester T.R.* // Fluid Phase Equilib. 1996. V. 116. P. 326. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02903-6](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02903-6)
34. *Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R.* // Computer Phys. Commun. 1995. V. 91. № 1–3. P. 43. [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(95\)00042-E](https://doi.org/10.1016/0010-4655(95)00042-E)
35. *Abascal J.L.F., Sanz E., Fernandez R.G. et al.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 234511. <https://doi.org/10.1063/1.1931662>
36. *Goodbody S.J., Watanabe K., MacGowan D. et al.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. V. 87. № 13. P. 1951. <https://doi.org/10.1039/FT9918701951>
37. *Ferdows M., Ota M.* // Chem. Eng. Technol.: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology. 2005. V. 28. № 2. P. 168. <https://doi.org/10.1002/ceat.200407056>