

Cấu trúc hydrate khí

TS. Lê Văn Bình

Đại học Mô - Địa chất Hà Nội

Tóm tắt

Hydrate khí được hình thành do nước kết tinh chứa các khoang trống được lấp đầy bởi các phân tử khí trong điều kiện nhiệt độ thấp và áp suất cao. Iu.F Macagon cho rằng, có nhiều dạng tinh thể hydrate khí, song người ta mới chỉ biết 4 dạng tổ hợp hệ cấu trúc tinh thể cơ bản là CS-I, CS-II, HS và TS. Mỗi dạng tổ hợp hệ cấu trúc được tạo nên từ tổ hợp các tinh thể nhất định. Trong mỗi tinh thể chứa các khoang trống với kích thước khác nhau, được lấp đầy bởi một hoặc hai phân tử khí có kích thước giới hạn.

1. Đặt vấn đề

Hydrate khí là nước kết tinh chứa khí, hình thành trong điều kiện nhiệt độ thấp và áp suất cao là khái niệm đã được nhiều người biết đến. Các nhà khoa học hy vọng rằng đây sẽ là nguồn cung cấp năng lượng mới trong tương lai. Để khai thác nguồn năng lượng này cần nghiên cứu các đặc điểm của hydrate khí. Trong số các vấn đề cần quan tâm nghiên cứu là hydrate khí có cấu trúc như thế nào? Khí nào có thể tạo hydrate khí?

2. Cấu trúc hydrate khí

Cấu trúc hydrate khí bao gồm các phân tử nước kết tinh, đóng vai trò chất "chủ nhà" chứa các khoang trống được lấp đầy bởi các phân tử khí hay các chất lỏng dễ bay hơi - "chất khách" (Hydrate Forming Gas-HFG). Công thức tổng quát của hydrate khí là $M.n.H_2O$ (Hình 1).

Trong đó:

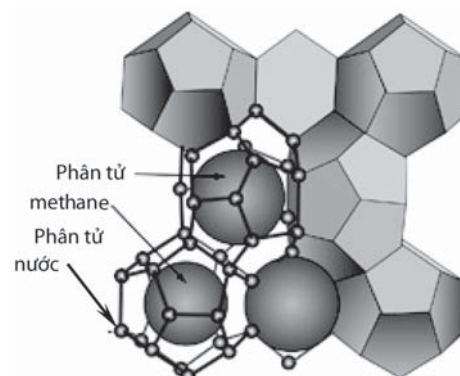
M: phân tử khí tạo hydrate

n: số phân tử nước ứng với một phân tử khí HFG trong hydrate, còn được gọi là "số hydrate", thay đổi phụ thuộc vào chế độ nhiệt áp, loại khí hay hỗn hợp khí...

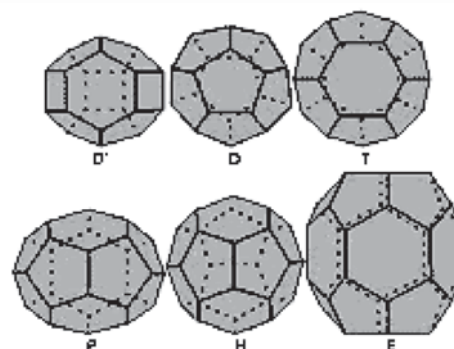
Trong tự nhiên, n thường nằm trong khoảng từ 6 - 17, phụ thuộc vào điều kiện nhiệt độ, áp suất nơi hydrate hình thành và cấu trúc tinh thể hydrate. Quan sát thực tế chỉ ra các khí hydrocarbon tạo hydrate với tỷ lệ: $CH_4.7H_2O$; $C_2H_6.12H_2O$; $C_3H_8.18H_2O$.

Iu.F Macagon cho rằng: có thể có nhiều dạng tinh thể hydrate khí, song người ta mới chỉ biết đến 6 loại tinh thể (Hình 2) thuộc 3 hệ cấu trúc tinh thể cơ bản là: Hệ lập phương - CS (Cubic System), Hệ sáu phương - HS (Hexagonal System) và Hệ bốn phương - TS (Tetragonal

System). Các khoang trống nằm trong khung xương có hình dạng tương ứng với hệ tinh thể với kích thước khác nhau (Hình 2, Bảng 1). Các khoang tạo bởi tổ hợp các hình khối đa diện với liên kết hydro "mềm" - chiều dài l và góc α giữa hai liên kết "điều chỉnh". Về mặt hóa học, cấu trúc của tinh thể có chiều dài liên kết hydro và góc giữa chúng gần như bằng nhau với giá trị chuẩn: $l \approx 2,7\text{Å}$ và $\alpha \approx 109,5^\circ$ sẽ bền vững nhất. Độ dài l và góc liên kết α càng khác với giá trị chuẩn càng hao phí năng lượng và cấu trúc càng kém bền vững.



Hình 1. Cấu trúc tinh thể hydrate methane



Hình 2. Các dạng khoang trống - khối đa diện trong khung xương tinh thể nước

Bảng 1. Các dạng khoang trống - khối đa diện trong cấu trúc tinh thể hydrate

Khoang (ngăn kín)	Số đỉnh	Số cạnh	Số mặt	Đường kính ngăn (Å ^o)	Thể tích ngăn (Å ^o)
D (12 mặt)	20	30	12 (5 ¹²)*	5,2	168
D' (12 mặt)	20	30	12 (4 ³ 5 ⁹)	-	-
T (14 mặt)	24	36	14 (5 ¹² 6 ²)	5,92 và 6,4**	230
P (15 mặt)	26	39	15 (5 ¹² 6 ³)	6,1 và 7,0**	260
H (16 mặt)	28	42	16 (5 ¹² 6 ⁴)	6,6	290
E (20 mặt)***	36	54	20 (5 ¹² 6 ⁸)	9,6 và 7,3**	?

* : 14 (5¹²6²) - 14 mặt (12 mặt ngũ giác + 2 mặt lục giác), ** : tương ứng mặt cầu xoay với 2 kích thước trục

*** : trong GC ngăn E là tổ hợp của D và D'(4³5⁶6³)

Bảng 2. Các dạng cấu trúc ngăn của tinh thể hydrate khí

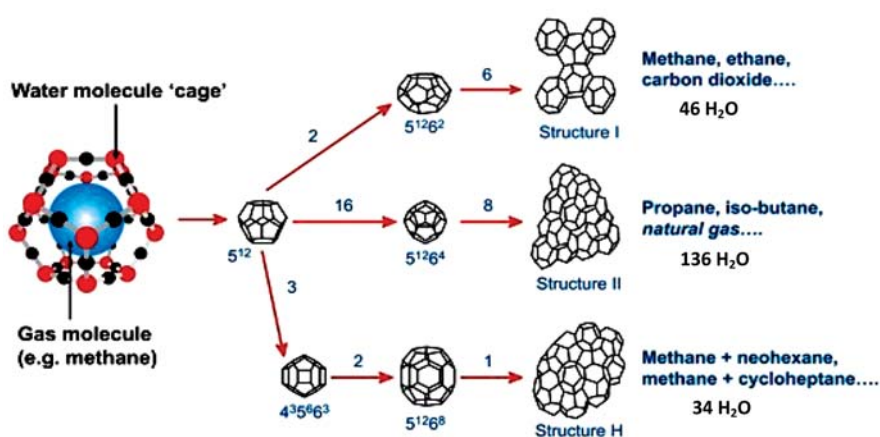
Dạng tổ hợp hệ cấu trúc	Thông số ngăn a, c (Å ^o), mật độ khung xương đặc (g/cm ³)	Công thức các tổ hợp	Chỉ số hydrate (n)	Ví dụ phân tử "khách"
Lập phương I - CS-I	a = 12,0 ρ = 0,796	6T.2D.46H ₂ O	7 $\frac{2}{3}$ * và 5 $\frac{3}{4}$ *	Siclo C ₅ H ₆ và CH ₄ , Xe, H ₂ S
Lập phương II - CS-II	a = 17,1 ρ = 0,812	8H.16D.136H ₂ O	17* và 5 $\frac{2}{3}$ **	SF ₆ , CCl ₄ và Ar, Kr
Sáu phương III - HS-III	a = 12,3 c = 10,2 ρ = 0,768	E.2D'.3D.34H ₂ O	34	CH ₃ C ₆ H ₁₁ + H ₂ S
Bốn phương I - TS	a = 23,5 c = 12,3 ρ = 0,757	4P.16T.10D.172H ₂ O	8,6	Br ₂

* Chỉ chiếm ngăn lớn, ** Chiếm cả hai loại ngăn

Các tinh thể kết hợp, chồng khớp với nhau tạo bốn tổ hợp cấu trúc CS-I, CS-II, HS và TS (Bảng 2). Hydrate khí biển đã phát hiện trong tự nhiên chủ yếu là hydrate methane, ở dạng tổ hợp CS-I, CS-II và ít hơn ở dạng HS.

Trong cùng chế độ nhiệt áp, sự hình thành hydrate hệ cấu trúc dạng này hay dạng khác tùy thuộc vào số lượng, chủng loại (hoặc thành phần cấu tử) và kích thước phân tử khí.

Một đặc điểm quan trọng: nếu các khoang trống trong tinh thể hydrate không được lấp đầy bởi số lượng nhất định phân tử khí tinh thể hydrate không bền về nhiệt động, dễ bị phá hủy. Các cấu trúc bền chỉ khi các ngăn lớn được lấp đầy và các ngăn nhỏ cũng được lấp đầy bởi các phân tử khí "phụ" có kích thước nhỏ hơn. Ít nhất, để cấu trúc ổn định thì tất cả các ngăn lớn phải được lấp đầy, các ngăn nhỏ có thể trống một phần hay toàn bộ. Bền vững



Hình 3. Ba dạng tổ hợp cấu trúc cơ bản thường gặp của hydrate khí tự nhiên

nhất là cấu trúc chứa khoang trống có kích thước tương đồng với kích thước phân tử khí nằm trong đó.

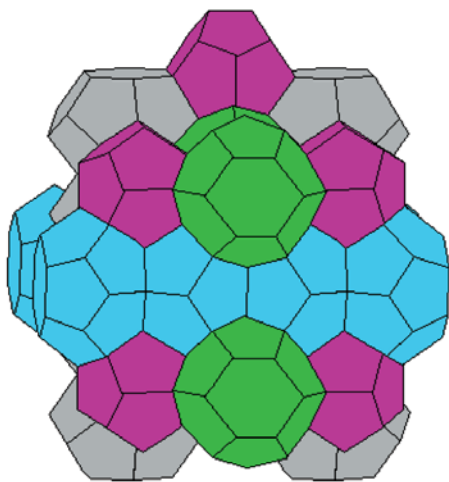
Do điều kiện thành tạo khác biệt, phân tử của một loại khí có thể nằm ổn định trong khoang trống khác nhau, tạo polhydrate khí với mật độ phân tử khí thay đổi. Các phân tử nhỏ không thể cạnh tranh với các phân tử lớn trong ngăn lớn do lực liên kết vandervan nhỏ hơn.

Lý tưởng nhất là xương tinh thể tạo nên từ 12 mặt ngũ giác đều vì góc giữa liên kết hydro $\alpha \approx 108^\circ$, không khác nhiều so với góc liên kết chuẩn $\alpha \approx 109,5^\circ$. Vì vậy, với các mặt đa diện khác nhau, thuận lợi nhất thường gặp là các khung xương tinh thể được tạo từ tổ hợp đa diện 14 và 16 mặt, ít hơn là 15 và 20 mặt ngũ giác đều và tương ứng là 2, 4, 3, 8 mặt lục giác đều. Khoảng trống trong các trường hợp này có kích thước lớn, so với khoảng trống nhỏ trong khung xương của tổ hợp 12 mặt ngũ giác đều D (Hình 2, Bảng 2).

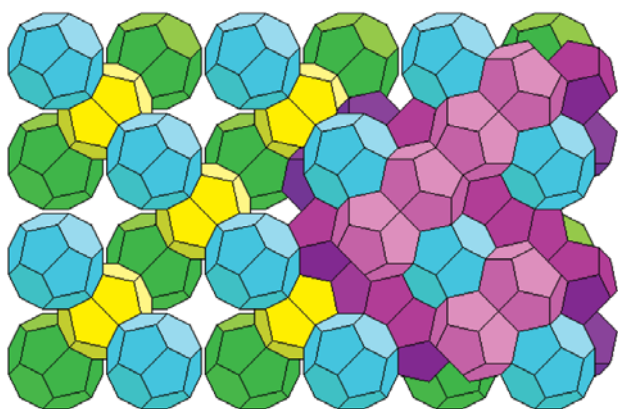
2.1. Tổ hợp hệ cấu trúc CS-I

Tổ hợp hệ cấu trúc CS-I chứa 8 khoang trống, chiều dài liên kết hydro $l = 12A^\circ$, chứa 2 loại khoang trống với kích thước khác nhau:

+ 2 khoang trống nhỏ (2D với $d = 5,2A^\circ$) chỉ chứa các phân tử với kích thước $d < 5,2A^\circ$.



Hình 4. Sắp xếp của các ngăn tinh thể là các khối đa diện trong tổ hợp cấu trúc CS-I



Hình 5. Sắp xếp của các ngăn tinh thể là các khối đa diện trong cấu trúc KC-II

+ 6 khoang trống lớn (6T với $d = 5,92 \times 6,4A^\circ$) chỉ chứa các phân tử với kích thước $d < 5,92A^\circ$.

Tổ hợp cấu trúc CS-I sẽ bền vững nhất khi chứa các phân tử có kích thước ($d = 4,2 - 5,32A^\circ$). Như vậy, nó sẽ bền vững nhất khi chứa các phân tử khí với kích thước nhỏ như: O_2 ; N_2 ; Ar; Kr ($d = 0,38 - 4,0A^\circ$). Trong hệ CS-I, HFG chủ yếu là methane, khí hydrocarbon khác chỉ ở dạng dấu vết. Tổ hợp cấu trúc CS-I thể hiện trên Hình 4.

2.2. Tổ hợp hệ cấu trúc CS-II

Cấu trúc CS-II - hệ lập phương dạng kim cương, chứa 24 khoang trống, chiều dài liên kết hydro $l = 17,3A^\circ$ chứa 2 loại khoang trống với kích thước khác nhau:

+ 16 khoang trống nhỏ (16D với $d = 5,2A^\circ$) chỉ chứa các phân tử với $d < 4,8A^\circ$.

+ 8 khoang trống lớn (8H với $d = 6,6A^\circ$) chỉ chứa các phân tử với $d < 6,6A^\circ$.

Tổ hợp CS-II sẽ bền vững nhất khi chứa các phân tử có kích thước ($5,32A^\circ < d < 6,6A^\circ$). Ở hydrate có cấu trúc CS-II, HFG chủ yếu là methane, ngoài ra có thể có mặt những khí khác với lượng nhỏ như: ethane, propane, hydrosunfur, carbonic... Cấu trúc CS-II thể hiện trên Hình 5.

2.3. Tổ hợp hệ cấu trúc HS

Hệ cấu trúc HS - hệ sáu phương, chứa 6 khoang trống, chiều dài liên kết hydro $l = 10,2A^\circ$ và $l = 12,3A^\circ$.

Trong các cấu trúc HS có 3 loại khoang trống với kích thước khác nhau:

+ 5 khoang trống nhỏ (2D' với $d < 5,2A^\circ$ và 3D với $d = 5,2A^\circ$) chỉ chứa các phân tử với kích thước nhỏ hơn $5,2A^\circ$.

+ 1 khoang trống lớn (1E với $d = 7,3 \times 9,6A^\circ$) chỉ chứa các phân tử với kích thước nhỏ hơn $7,3A^\circ$. Phân tử có kích thước lớn hơn nữa ($7,2A^\circ < d < 9,2A^\circ$) sẽ chỉ bền vững nhất khi nằm trong cấu trúc HS.

Tổ hợp cấu trúc HS thể hiện trên Hình 6.

2.4. Tổ hợp hệ cấu trúc TS

Hệ cấu trúc TS - hệ bốn phương mới chỉ được phát hiện, người ta còn biết rất ít về nó. Trong hệ cấu trúc TS có 30 khoang trống :

+ 26 khoang trống nhỏ (10D với $d = 5,2A^\circ$ và 16T với $d = 5,92 \times 6,4A^\circ$) chỉ chứa các phân tử với kích thước nhỏ hơn $4,8A^\circ$.

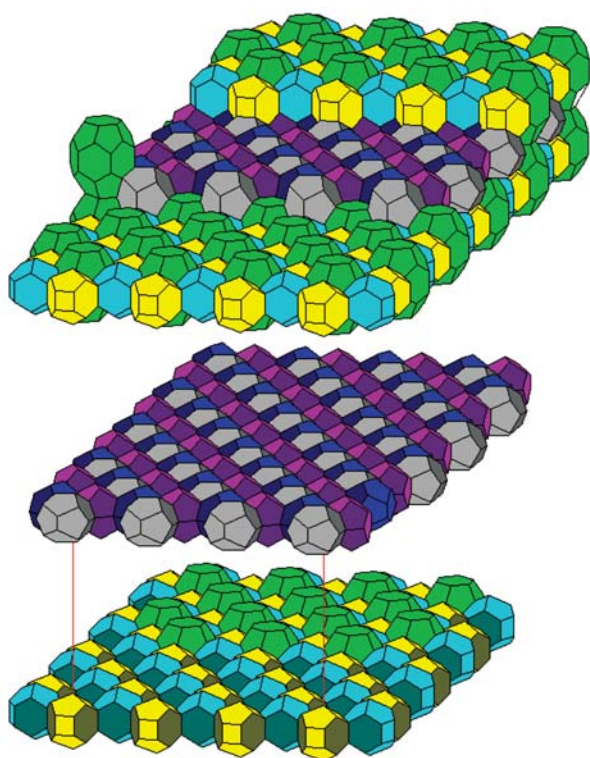
+ 4 khoang trống lớn (4P với $d = 6,1 \times 7,0\text{A}^\circ$) chỉ chứa các phân tử với kích thước nhỏ hơn $7,0\text{A}^\circ$.

G. Djefri (Mỹ) phát hiện và mô tả cấu trúc bốn phương (TS) của hydrate brom ($\text{Br}_2 \cdot 8,6\text{H}_2\text{O}$). Khung xương của cấu trúc này có chứa tới 3 loại ngăn: D, T và P theo tỷ lệ 5:8:2 (Bảng 2).

3. Khí nào có thể tham gia tạo hydrate khí

Do kích thước của khoang trống có giới hạn nên khí có đường kính phân tử lớn hơn $0,7\text{n.m}$ khó có thể tạo hydrate khí. Các khí có đường kính phân tử nhỏ hơn $0,7\text{n.m}$ có thể dễ tạo hydrate khí là: $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{Ar}, \text{Xe}, \text{Br}_2, \text{C}_1, \text{SF}_6, \text{H}_2\text{S}, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{i.C}_4\text{H}_{10}, \text{CO}_2, \text{SO}_2, \text{CHCl}_3 \dots$ (Bảng 3).

Từ Bảng 3 có thể thấy trong dãy đồng đẳng của methane chỉ có các cấu tử nhẹ từ CH_4 đến *isobutane* là có thể tạo ra hydrate khí.



Hình 6. Sắp xếp của các ngăn tinh thể là các khối đa diện trong cấu trúc HS-III

Bảng 3. Kích thước của một số phân tử khí

Phân tử khí	Đường kính (A°)	Phân tử khí	Đường kính (A°)
Heli	2,6	Methane	3,8
Hydro	2,3	Ethane	5,5
Argon	2,9	Propane	6,5
Nước	3,2	Butane	7,5
Carbonic	3,3	Sulfur hydro	4,1
Nitơ	3,4	Benzen	4,7

Các phân tử khí lấp vào các khoang trống phải có kích thước nhỏ hơn hoặc xấp xỉ bằng kích thước khoang trống. Từ đó các nhà khoa học nhận định:

+ Các khí có thể tham gia tạo hydrate khí CS-I và CS-II phải có kích thước phân tử $d_{\text{max}} < 6,6\text{A}^\circ$.

+ Phân tử có $d_{\text{max}} < 5,2\text{A}^\circ$ ($\text{Ar}, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{S} \dots$) sẽ lấp vào cả khoang trống lớn và khoang trống nhỏ trong cấu trúc CS-I. Nếu tất cả các khoang trống được lấp đầy thì số $n = 5,75$.

+ Phân tử có $5,2 < d_{\text{max}} < 5,9\text{A}^\circ$ ($\text{Br}_2, \text{CH}_3\text{SH}, \text{CO} \dots$) chỉ lấp vào khoang trống lớn trong cấu trúc CS-I. Nếu tất cả các khoang trống được lấp đầy thì chỉ số $n = 7,66$.

+ Phân tử có $5,9 < d_{\text{max}} < 6,6\text{A}^\circ$ ($\text{C}_3\text{H}_8, \text{i.C}_4\text{H}_{10}, \text{HCl}_3 \dots$) lấp đầy các khoang trống lớn cấu trúc CS-II và chỉ số $n = 17$.

+ Hydrate khí có thể được tạo từ hai loại khí có đường kính phân tử nhỏ. Khi các phân tử khí lấp đầy cả hai loại khoang trống lớn và nhỏ thì chỉ số $n = 5,67$. Gần đây, V. Kuhs (Đức) bằng thực nghiệm đã chứng minh trong các ngăn lớn của cấu trúc CS-I và CS-II có thể chứa 2 phân tử nitơ ($d = 3,4\text{A}^\circ$).

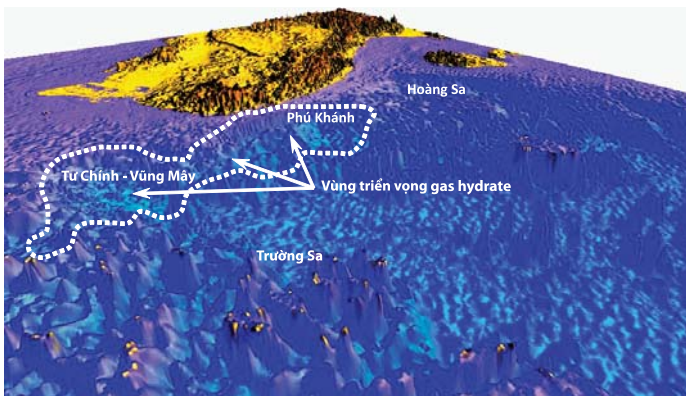
Suy luận đơn giản có thể thấy ngăn H ($d = 6,6\text{A}^\circ$) chứa 2 phân tử sẽ thuận lợi hơn là ngăn T với kích thước nhỏ hơn đôi chút ($5,92 \times 6,4\text{A}^\circ$). Vì vậy, với phân tử khí nhỏ các hydrate CS-II sẽ bền hơn hydrate cấu trúc CS-I, với các phân tử khí có $d > 4,0\text{A}^\circ$ ($\text{H}_2\text{S}, \text{Xe} \dots$) 2 phân tử chứa trong một ngăn sẽ khó khăn hơn.

Cấu trúc HS được hình thành từ các khí hydrocarbon nặng, nhưng phải có mặt methane.

4. Khả năng phát hiện hydrate khí ở Việt Nam

Căn cứ vào điều kiện thành tạo tích tụ hydrate khí, ở Việt Nam trên đất liền không có những vùng có tiềm năng về dầu khí nằm trong điều kiện băng giá vĩnh cửu nên có thể loại trừ khả năng tồn tại các tích tụ hydrate khí. Trên thềm lục địa, đáy biển thuộc phạm vi các bể dầu khí Sông Hồng, Cửu Long, Nam Côn Sơn, Malay - Thổ Chu có nhiệt độ trung bình là $\approx 20^\circ\text{C}$ cũng không phải là điều kiện thích

hợp cho tích tụ hydrate khí hình thành, chỉ có thể hy vọng tìm thấy hydrate khí trên vùng sườn dốc thềm lục địa có độ sâu nước thích hợp cho việc hình thành hydrate khí như: Đông bể Phú Khánh, bể Tư Chính - Vũng Mây, cụm bể Hoàng Sa - Trường Sa. Các nghiên cứu sơ bộ về đặc điểm cấu kiến tạo, trầm tích, địa hóa khu vực đều chỉ ra các yếu tố thuận lợi cho hình thành các tích tụ hydrate khí.



Hình 7. Bản đồ dự báo vùng triển vọng hydrate khí trên thềm lục địa Việt Nam (Nguồn: Tổng cục Biển và Hải đảo Việt Nam [2, 3])

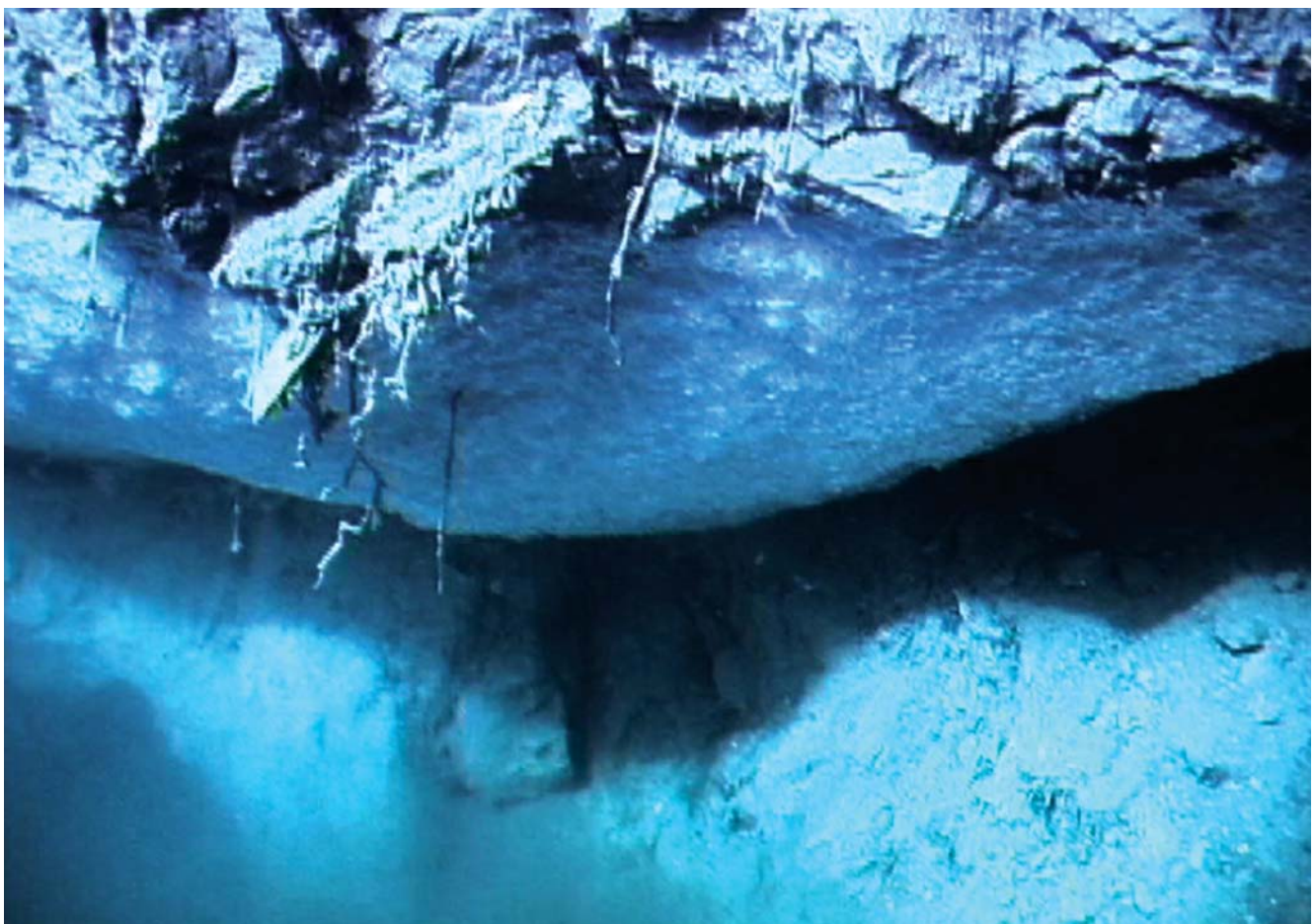
Theo Nguyễn Đức Thắng, Đỗ Tử Chung, Cao Thị Mai, triển vọng thu được khí CH₄ từ hydrate khí ở khu vực biển Việt Nam có thể đạt 3,44.10⁴m³ [2, 3].

Theo tính toán của của TS. Nguyễn Như Trung và nnk (2009), đáy biển Đông thuộc khu vực đặc quyền kinh tế của Việt Nam có thể phát hiện 3 loại hydrate khí: tầng chứa hydrate khí loại CS-I có thể hình thành dưới đáy biển với

chiều sâu > 600m nước, dày trung bình 225m; tầng chứa hydrate khí loại CS-II có thể hình thành dưới đáy biển với chiều sâu > 400m nước, dày trung bình 270m; tầng chứa hydrate khí loại HS có thể hình thành dưới đáy biển với chiều sâu > 300m nước, dày trung bình 330m [3]. Tuy nhiên, các tác giả chưa đưa ra cơ sở dẫn đến kết luận sự hình thành của các loại hydrate khí với cấu trúc cụ thể tại các vị trí địa lý đã nêu.

Tài liệu tham khảo

1. Iu.A Diadin, A.I Gusin. *Hydrate khí*. Tạp chí giáo dục, số 3, Sorosov. 1998.
2. Nguyễn Đức Thắng, Đỗ Tử Chung, Cao Thị Mai. *Tiềm năng hydrate khí trên biển Đông*. Hội thảo chuyên đề “Hydrate khí - nguồn năng lượng của tương lai và các phương pháp nghiên cứu”. 9/2009.
3. *Thuyết minh của Bộ Tài nguyên và Môi trường và Tổng cục Biển và Hải đảo Việt Nam về “Chương trình nghiên cứu, điều tra cơ bản về tiềm năng hydrate khí ở các vùng biển và thềm lục địa Việt Nam”*. 12/2009.



Hình ảnh hydrate khí hình thành bên dưới một mòm đá ở đáy biển. (Nguồn: Georgia Institute of Technology, Mỹ)